

HUILES ESSENTIELLES ET QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

ESSENTIEL : Emissions et transformations de
composés organiques volatils terpéniques
issus de produits ménagers

RAPPORT

Oct.
2021



EXPERTISES

REMERCIEMENTS

Frédéric THEVENET
Marie VERRIELE
Mélanie NICOLAS

Professeur, IMT Nord Europe
Maître-Assistante, IMT Nord Europe
Ingénieure, CSTB

Shadia ANGULO
Pamela HARB
Florent CARON

Doctorante, IMT Nord Europe & CSTB
Post-doctorante, IMT Nord Europe
Post-doctorant, IMT Nord Europe

Isabelle AUGEVEN BOUR
Souad BOUALLALA

Ingénieure, ADEME
Ingénieure, ADEME

CITATION DE CE RAPPORT

F. Thevenet, M. Verriele, M. Nicolas, S. Angulo-Milhem, P. Harb, F. Caron, (2021) Huiles essentielles et qualité de l'air intérieur, ESSENTIEL : Emissions et transformations de composés organiques volatiles terpéniques issus de produits ménagers. Rapport. 116 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne <https://librairie.ademe.fr/>

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'oeuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME

ADEME

20, avenue du Grésillé
BP 90 406 | 49004 Angers Cedex 01
Numéro de contrat : 1762C0017

Étude réalisée par Frédéric THEVENET, Marie VERRIELE (IMT Nord Europe), Mélanie NICOLAS (CSTB) pour ce projet cofinancé par l'ADEME

Projet de recherche coordonné par : IMT Nord Europe
Appel à projet de recherche : Connaissances, réduction à la source et traitement des émissions dans l'air, CORTEA 2017

Coordination technique - ADEME : AUGEVEN-BOUR Isabelle, ingénieure
Direction villes et territoires durables / Service qualité de l'air



SOMMAIRE

RÉSUMÉ	7
ABSTRACT	8
1. POSITIONNEMENT DU PROJET ESSENTIEL.....	9
1.1. Contexte du projet	9
1.2. Objectifs du projet.....	10
2. ETAT DE L'ART DE L'IMPACT DES PRODUITS A BASE D'HUILES ESSENTIELLES SUR LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR	11
2.1. Introduction à l'état de l'art	11
2.2. Positionnement de l'analyse bibliographique.....	11
2.3. Synthèse de l'analyse bibliographique : enjeux du projet	12
3. SELECTION DE PRODUITS A BASE D'HUILES ESSENTIELLES	14
3.1. Recensement des produits sur le marché français.....	14
3.2. Critères de sélection des produits d'intérêt pour le projet ESSENTIEL et caractéristiques des produits sélectionnés.....	15
4. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION LIQUIDE EN TERPENES DES PRODUITS MENAGERS ET DE LA FRACTION VOLATILISABLE DES PRODUITS DE NETTOYAGE	16
4.1. Quantification des terpènes dans les produits ménagers sous forme liquide	16
4.1.1. Quantification des terpènes dans les huiles pures	17
4.1.2. Quantification des terpènes dans les désodorisants	17
4.1.3. Quantification des terpènes dans les produits de nettoyage	18
4.1.4. Conclusion sur la composition en terpènes de la sélection de produits ménagers à base d'huiles essentielles	21
4.2. Caractérisation de la fraction volatilisable des produits de nettoyage à base d'huiles essentielles en micro-chambre d'émission	21
4.2.1. Dispositif et conditions analytiques	21
4.2.2. Fraction des terpènes volatilisable à 40°C des produits de nettoyage.....	22
4.2.3. Corrélation entre fraction volatilisable à 40 °C et composition liquide.....	22
4.3. Conclusion sur la composition en terpènes des produits de nettoyage sélectionnés.....	24
5. CARACTERISATION DES EMISSIONS DE TERPENES ASSOCIEES A LA DIFFUSION D'HUILES ESSENTIELLES EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION DE 1 M³ SELON UN SCENARIO REALISTE.....	25
5.1. Introduction	25
5.2. Matériels et méthodes.....	25
5.2.1. Sélection d'une huile essentielle	25
5.2.2. Choix des diffuseurs d'huile essentielle	25
5.3. Protocole expérimental	26
5.3.1. Protocole général	26
5.3.2. Caractéristiques de la chambre d'essais d'émission de 1m³	26

5.3.3.	Méthodologies analytiques	27
5.3.4.	Inter-comparaison des instruments d'analyse	27
5.4.	Emissions des COV terpéniques de l'huile d'arbre à thé (produit H1) par les diffuseurs transitoires en chambre d'essai d'émission de 1 m³	28
5.4.1.	Profils d'émission en COV terpéniques totaux.....	28
5.4.2.	Profils d'émission individuels des COV terpéniques	29
5.4.3.	Profils temporels des COV oxygénés	31
5.5.	Détermination des taux d'émission des COV terpéniques lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par les diffuseurs transitoires.....	31
5.5.1.	Equation de conservation de la masse : des profils de concentration aux profils de taux d'émission	31
5.5.2.	Profils temporels des taux d'émission des terpènes pour les diffuseurs transitoires	34
5.6.	Détermination des taux d'émission des COV terpéniques lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par un diffuseur continu.....	36
5.6.1.	Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par le diffuseur par capillarité	36
5.6.2.	Profils temporels des taux d'émission des terpènes émis par le diffuseur par capillarité	37
5.7.	Conclusion sur l'étude de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé en chambre d'essai d'émission de 1 m³	39
6.	CARACTERISATION DES EMISSIONS DE TERPENES ASSOCIEES A LA DIFFUSION D'HUILE ESSENTIELLE A L'ECHELLE 1:1 EN PIECE EXPERIMENTALE IRINA 40 M³.....	39
6.1.	Introduction	39
6.2.	Matériels et méthodes	40
6.2.1.	Sélection des diffuseurs d'huile essentielle mis en œuvre en pièce expérimentale IRINA 40 m ³	40
6.2.2.	Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la diffusion d'huile essentielle en pièce expérimentale IRINA 40 m ³	40
6.2.3.	Stratégie analytique associée à la pièce expérimentale IRINA de 40 m ³	41
6.2.4.	Protocole de diffusion des huiles essentielles dans la pièce IRINA 40 m ³	41
6.3.	Emissions des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur électrique en pièce expérimentale IRINA 40 m³	42
6.3.1.	Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par le diffuseur électrique en pièce expérimentale IRINA 40 m ³	42
6.3.2.	Profils temporels des taux d'émission des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) émis par le diffuseur électrique	45
6.3.3.	Taux d'émission massique des terpènes lors de la diffusion électrique d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) : comparaison entre la chambre d'essai d'émission de 1 m ³ et la pièce expérimentale IRINA 40 m ³	46
6.4.	Emissions des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur par capillarité (continu) en pièce expérimentales IRINA 40 m³	48
6.4.1.	Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par le diffuseur par capillarité en pièce expérimentale IRINA 40 m ³	48
6.4.2.	Taux d'émission massique des terpènes lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé par capillarité : comparaison entre la chambre d'essai d'émission de 1 m ³ et la pièce expérimentale IRINA 40 m ³	51

6.5. Conclusion sur l'étude de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé en pièce expérimentale IRINA de 40 m ³	51
---	----

7. CARACTERISATION DES EMISSIONS DE COV TERPENIQUES ET OXYGENES LEGERS LORS DE LA MISE EN ŒUVRE DE PRODUITS DE NETTOYAGE EN CHAMBRE D'ESSAI D'EMISSION DE 1 M³ 52

7.1. Introduction	52
7.2. Matériels et méthodes	53
7.2.1. Sélection des produits de nettoyage d'intérêt pour l'étude	53
7.2.2. Essais d'émission : simulation d'un essai réaliste, méthodologie de corrélation entre la chambre d'essai d'émission de 1 m ³ et une pièce de taille réelle	54
7.3. Caractérisation des émissions des COV terpéniques par les produits de nettoyage appliqués en chambre d'essai d'émission de 1 m ³	55
7.3.1. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par les produits de nettoyage en chambre 1 m ³	55
7.4. Caractérisation des taux d'émissions massiques des COV terpéniques par les produits d'entretien appliqués en chambre d'essai d'émission de 1 m ³	58
7.4.1. Equation de conservation de la masse : des profils de concentration aux profils d'émission	58
7.4.2. Détermination des profils temporels des taux d'émission massiques des terpènes émis par les produits de nettoyage en chambre de 1 m ³	59
7.5. Profils d'émission des COV oxygénés contenus dans les produits de nettoyage mis en œuvre en chambre de 1 m ³	61
7.6. Conclusions sur l'étude de l'émission de COV lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage en chambre d'essai d'émission de 1 m ³	63

8. CARACTERISATION DES EMISSIONS DE COV TERPENIQUES LORS DE LA MISE EN ŒUVRE DE PRODUITS DE NETTOYAGE EN PIECE EXPERIMENTALE IRINA DE 40 M³ 64

8.1. Introduction	64
8.2. Matériels et méthodes	64
8.2.1. Sélection des produits nettoyants d'intérêt à base d'huile essentielle	64
8.2.2. Dispositif expérimental : pièce IRINA 40 m ³ et stratégie analytique	64
8.2.3. Protocoles d'application des produits d'entretien sélectionnés	65
8.3. Caractérisation des émissions de terpènes lors de la mise en œuvre des produits de nettoyage N5 et N6 en pièce expérimentale IRINA de 40 m ³	65
8.3.1. Profils temporels en COV terpéniques totaux	65
8.3.2. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques individuels	67
8.3.3. Correction des profils temporels de concentrations en terpène : la question des taux de perte aux parois	69
8.3.4. Profils temporels des taux d'émission massiques des terpènes en pièce IRINA	70
8.4. Comparaison des taux d'émission massiques des terpènes par les produits de nettoyage déterminés en chambre d'essai d'émission 1 m ³ et en pièce expérimentale IRINA 40 m ³	71
8.4.1. Influence du volume d'enceinte sur les émissions du produit de nettoyage N6	72
8.4.2. Influence du volume d'enceinte sur les émissions du produit de nettoyage N5	74
8.5. Conclusions sur l'étude de l'émission de terpènes lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage en pièce expérimentale IRINA de 40 m ³	75

9. LE DEVENIR DES TERPENES EN AIR INTERIEUR : ETUDE DES PROCESSUS DE DEPOTS A LA SURFACE DES MATERIAUX 76

9.1.	Interaction COV-surface en air intérieur : problématique	76
9.2.	Le limonène : terpène modèle des produits ménagers à base d'huiles essentielles 77	
9.3.	Matériaux d'intérêt en air intérieur	78
9.4.	Protocole expérimental pour la caractérisation des interactions COV - matériaux 79	
9.5.	Dispositif expérimental pour la caractérisation des interactions limonène - matériaux.....	80
9.6.	Caractérisation du dépôt du limonène par les matériaux.....	81
9.7.	Réversibilité du dépôt du limonène sur les matériaux.....	83
9.8.	Conclusions sur le phénomène de dépôt du limonène à la surface des matériaux en environnement intérieur	84

10. LE DEVENIR DES TERPENES EN AIR INTERIEUR : ETUDE DE LA REACTIVITE INITIEE PAR L'OZONE EN ENVIRONNEMENT INTERIEUR.... 85

10.1.	Introduction	85
10.2.	Matériels & méthodes.....	85
10.2.1.	Sélection des dispositifs expérimentaux pour la génération de terpènes	85
10.2.2.	Sélection du dispositif expérimental pour la génération d'ozone.....	85
10.2.3.	Pièce expérimentale IRINA de 40 m ³ pour l'étude de la réactivité homogène en air intérieur 86	
10.2.4.	Stratégie analytique et dispositifs de mesures	86
10.2.5.	Protocole expérimental	87
10.3.	Réactivité des terpènes en pièce expérimentale de 40 m ³	88
10.3.1.	Génération contrôlée des réactifs : terpènes et ozone	88
10.3.2.	Réactivité globale des terpènes dans des conditions typiques de l'air intérieur	91
10.3.3.	Consommation d'ozone.....	93
10.3.4.	Formation de sous-produits gazeux	95
10.3.5.	Formation de sous-produits particulaires	96
10.4.	Conclusion sur la réactivité des terpènes avec l'ozone en environnement intérieur 97	

11. CONCLUSIONS 99

11.1.	La problématique des produits ménagers à base d'huiles essentielles en air intérieur	99
11.2.	Diffusion d'huile essentielle en air intérieur	100
11.3.	Mise en œuvre de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles en air intérieur	101
11.4.	Le devenir des terpènes en air intérieur.....	102
11.5.	Ce qui faut retenir du projet ESSENTIEL	103

12. RECOMMANDATIONS 104

1.1.	Recommandations à destination des pouvoirs publics	104
1.2.	Recommandations à destination du grand public	105

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 106

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES..... 111

RÉSUMÉ

La problématique de la qualité de l'air intérieur (QAI) et de son impact sur la santé des occupants sont, à juste titre, une préoccupation croissante. De nouvelles pratiques émergent massivement, visant à réduire l'utilisation de produits chimiques industriels de synthèse et prônant l'entretien de la maison « au naturel », favorisant l'usage des huiles essentielles dans les produits ménagers. Elles revendiquent de cette manière un « assainissement » de la maison, notion qui reste particulièrement vague. En effet, si les huiles essentielles présentent des propriétés antibactériennes, sédatives ou anti-inflammatoires, le caractère irritant et allergisant pour les voies respiratoires des composés organiques volatils (COV) terpéniques qu'elles contiennent, ainsi que de leurs sous-produits potentiels, pose la question de l'exposition des occupants. Les études disponibles sur les émissions de terpènes en air intérieur à partir de produits ménagers à base d'huiles essentielles sont peu exploitables car utilisent des protocoles expérimentaux trop hétérogènes. Le devenir des espèces émises (dépôt sur les surfaces, réactivité avec les oxydants de l'air, formation de particules fines) a été peu étudié en air intérieur. Ces substances peuvent pourtant être préoccupantes d'un point de vue sanitaire.

Ce projet de recherche, financé dans le cadre de l'APR ADEME CORTEA 2017 porte sur la caractérisation de l'impact des huiles essentielles présentes dans les produits ménagers (produits de nettoyage, désodorisants et huiles essentielles pures) sur la qualité de l'air intérieur. Il renseigne les émissions de COV terpéniques issus de produits ménagers, ainsi que leur devenir. Le projet a été réalisé par IMT Nord Europe et le CSTB de 2017 à 2021.

Les émissions de COV terpéniques, liées à l'utilisation de produits ménagers à base d'huiles essentielles, sont renseignées au travers de protocoles de mise en œuvre et d'usages réalistes. L'approche expérimentale élaborée a permis de caractériser les émissions en terpènes d'une large diversité de produits ménagers, au sein de chambres de différents volumes : micro-chambres d'émission, enceinte de 1 m³ et pièce expérimentale IRINA de 40 m³. Le projet a permis l'établissement de profils d'émission dans des conditions réelles ainsi que la mise en évidence des paramètres déterminant l'impact de l'utilisation de produits ménagers sur la qualité de l'air intérieur (masse de produit utilisée, mode d'application et formulation pour les produits de nettoyage ; influence du mode de diffusion pour les huiles pures).

En complément des résultats sur les huiles essentielles, la mise en évidence d'une cinétique particulière d'émission du formaldéhyde après usage de produits ménagers a permis de suspecter la présence de libérateurs de formaldéhyde au sein de certaines formulations, agissant en tant que source secondaire de ce COV réglementé.

Les émissions liées à la diffusion d'huiles essentielles ont également été caractérisées : des cinétiques d'émission, et donc des durées d'impact, très contrastées, ont été observées selon le mode de diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (tea tree), utilisée comme huile modèle dans ce projet. Le dépassement des seuils critiques d'exposition établis par l'Union Européenne suite à l'utilisation de diffuseurs à huile essentielle a été mis en évidence pour l' α -pinène. Il a été montré que le type de terpène contenu dans l'huile essentielle d'arbre à thé, ainsi que les concentrations résultantes de sa diffusion, sont susceptibles de donner lieu à la formation en milieu oxydant de sous-produits gazeux oxygénés (formaldéhyde, acétone) et de particules fines.

Le projet a abouti à la proposition de préconisations à destination des politiques publiques, mais également des utilisateurs, les invitant à des pratiques raisonnées accompagnées d'une bonne aération des locaux.

ABSTRACT

The issue of indoor air quality (IAQ) and its impact on the health of occupants is a growing concern. New practices are emerging massively, aiming at reducing the use of synthetic industrial chemicals and promoting so-called "natural" home maintenance, by promoting the use of essential oils in cleaning or deodorizing products. In this way, they claim a "sanitation" of the house, a concept that remains particularly vague. Indeed, while essential oils show antibacterial, sedative or anti-inflammatory properties, the irritant and allergenic nature of the terpenoid VOCs (volatile organic compounds) they contain, as well as their potential by-products, raises the question of occupants' exposure. Beyond the emissions of terpenes from products based on essential oils, their fate (deposition on surfaces, reactivity with oxidants in the air, formation of fine particles) make them substances of particular concern for IAQ. The ESSENTIEL project, funded within the framework of the research call ADEME CORTEA 2017, aims at characterizing the impact of the use of household products containing essential oils on IAQ through their emission as well as their fate. IMT Nord Europe and CSTB carried out the project from 2017 to 2021.

The emissions of household products containing essential oils are determined through realist implementation protocols and uses. The experimental approach allows characterizing the terpene emissions of a wide variety of cleaning products in experimental chambers of different volumes. They range from emission micro-chambers to the large experimental room of 40 m³ IRINA. The project made it possible to establish emission profiles under real conditions and to highlight the parameters determining the impact of the use of household products on IAQ (mass of product used, mode of application, influence of formulation, etc.).

In addition, the demonstration of a particular kinetics of formaldehyde emission after the use of some household products highlights the presence of formaldehyde releasers in their formulation, acting as a secondary source of this regulated VOC.

Emissions associated to the diffusion of essential oils are also characterized. Very contrasting emission kinetics, and therefore impact durations, are reported depending on the mode of diffusion of the selected tea tree essential oil. The exceeding of the critical exposure limits established by the European Union following the use of essential oil diffusers is demonstrated. It is shown that the type of terpene contained in tea tree essential oil, and the concentrations resulting from its diffusion, are liable to give rise to the formation of gaseous by-products (formaldehyde, acetone) as well as fine particles, when oxidation of terpenes is initiated by typical indoor ozone levels.

Finally, the project allows identifying and prioritizing the key surfaces of indoor environments, capable of acting as sinks with respect to terpene VOCs. These gas-surface interactions are likely to influence the dynamics of indoor air pollutants and to delay the evacuation of terpenes emitted during cleaning activities and essential oil diffusion, thus potentially lengthening the exposure of occupants.

The project led to the proposal of recommendations intended for public policies but also for users, inviting them to reasoned practices, accompanied by a good room ventilation.



1. Positionnement du projet ESSENTIEL

Désireux d'adopter un mode de vie écologique et durable, les occupants de la maison de demain cherchent à « détoxifier » leurs placards et remplacent les produits ménagers issus de l'industrie chimique par des produits plus respectueux de l'environnement. De nouveaux ouvrages prônant l'entretien de la maison « au naturel »¹ encouragent l'usage des huiles essentielles, à diffuser dans l'air ambiant ou à inclure dans les produits de nettoyage dits écologiques, permettant supposément « d'assainir l'air de la maison ». C'est à ce niveau que ces comportements nouveaux peuvent être controversés. Si les huiles essentielles montrent des propriétés antibactériennes² et sédatives³ le caractère irritant et allergisant des terpènes qu'elles contiennent, ainsi que leur réactivité avec les oxydants de l'air⁴ questionnent sérieusement leur impact sur la qualité de l'air intérieur (QAI)⁵. Bien que d'origine naturelle, ces substances sont potentiellement des sources massives de composés organiques volatils (COV) terpéniques, dont les émissions et le devenir dans les espaces intérieurs sont à renseigner.

1.1. Contexte du projet

Ce projet s'inscrit à un moment clé où le bâtiment est confronté à une mutation technologique pour répondre aux contraintes croissantes d'efficacité énergétique et de santé. La réduction des dépenses énergétiques conduit à une étanchéité croissante des logements : réglementation de la perméabilité à l'air et par conséquent diminution des flux de renouvellement de l'air. Ces évolutions, portent en elles le risque d'une dégradation de la qualité sanitaire de l'air. La prise de conscience de l'importance de la question sanitaire reste encore, à ce stade, moins marquée que les questions énergétiques. Néanmoins, le débat progresse à la fois au niveau des institutions et chez les particuliers. La mise en œuvre de bonnes pratiques en termes de ventilation, de nettoyage et d'assainissement de l'habitat est intégrée à présent par une part significative de la population, de plus en plus sensible aux problématiques environnementales. Néanmoins, certaines nouvelles pratiques émergent, notamment celles reposant sur l'utilisation des produits supposément naturels, ou faits maison, et intégrant des huiles essentielles. On trouve sur le marché une multitude de produits de consommation courants (produits ménagers) ou de parapharmacie (aérosols) à base d'huiles essentielles, ainsi qu'une littérature associée prônant un retour aux pratiques « naturelles » pour assainir la maison. La vente de ces produits, revendiquant une fonction épuratrice, n'est que trop peu associée à l'explicitation du verbe « assainir », qui ne se place que d'un point de vue bactériologique. La mise en garde des consommateurs sur la potentielle toxicité des huiles essentielles diffusées dans l'air ambiant est inexistante. Le devenir des huiles essentielles après diffusion dans l'air intérieur reste non renseigné et l'impact qui en résulte sur la qualité de l'air intérieur (QAI) non évalué.

Dans les espaces intérieurs, les sources principales de polluants se répartissent entre les parts liées au bâti, à l'ameublement et la décoration, aux infiltrations d'air extérieur ou d'espaces intérieurs adjacents, aux occupants eux-mêmes et à leurs activités nombreuses et variées⁶. Les contributions relatives de chacune des sources précitées restent cependant difficiles à évaluer tant elles évoluent avec l'âge du bâtiment, le moment de la journée, la situation géographique, la fréquence et le type d'activité des occupants. Il apparaît néanmoins que la part attribuable à l'utilisation de produits ménagers peut, dans certains cas, atteindre 20 %⁷.

Outre la contribution de ces différentes sources, la transformation chimique des polluants primaires émis dans l'air intérieur peut constituer une source de polluants secondaires. De premières études montrent que l'émergence de polluants secondaires par réaction concerne notamment les composés terpéniques contenus dans les huiles essentielles⁸. Les émissions de COV primaires ne sont donc pas les seules contributrices à la dégradation qualité de l'air intérieur. En effet, la transformation chimique des espèces primaires peut conduire à la formation d'espèces impactant plus fortement encore la QAI (formaldéhyde, aérosols organiques). La transformation des COV primaires peut être initiée en phase homogène par leur réaction avec des oxydants de l'air intérieur, ou bien en phase hétérogène au contact des différentes surfaces présentes dans l'espace intérieur⁹. L'évaluation de la part associée à cette chimie de l'air intérieur, et au rôle des occupants dans cette chimie, reste peu renseignée et constitue un challenge actuel¹⁰ qui ne pourra être résolu que par des mesures résolues dans le temps, selon des dispositifs permettant de reproduire et de maîtriser les conditions typiques de l'air intérieur. Les risques engendrés pour la santé dérivent principalement d'une exposition par inhalation et/ou par contact de manière directe ou indirecte¹¹. Plus particulièrement, les monoterpènes, largement utilisés pour leurs propriétés odorantes, présentent aussi des propriétés irritantes et allergisantes pour les muqueuses respiratoires et pour la peau,

et sont aussi des précurseurs de particules organiques fines telles que les aérosols organiques secondaires (AOS), susceptibles d'atteindre profondément le système respiratoire.

1.2. Objectifs du projet

L'objectif général du projet ESSENTIEL est de caractériser de manière globale l'impact de l'utilisation d'huiles essentielles sur la qualité de l'air intérieur en intégrant un volet « émission » ainsi qu'un volet « devenir des polluants ». L'objectif général peut alors se scinder en deux sous-objectifs :

Objectif « Emission » / Qualifier et quantifier les émissions de COV, particulièrement de COV terpéniques, au cours de scénarii réalistes de mise en œuvre de produits ménagers à base d'huiles essentielles. Cet objectif permettra d'évaluer l'impact des émissions primaires issues de ces produits sur la qualité de l'air intérieur à l'aide de dispositifs expérimentaux reproduisant des conditions réalistes de l'air intérieur.

Objectif « Devenir des polluants » / Qualifier et quantifier le devenir des COV terpéniques du point de vue (i) de leur dépôt sur les surfaces présentes en air intérieur et (ii) de leurs transformations chimiques. En évaluant le piégeage des COV terpéniques, leur réactivité homogène (en phase gazeuse) et leur réactivité hétérogène (au contact des surfaces), cet objectif permettra de renseigner le devenir des COV émis les produits ménagers à base d'huiles essentielles et l'impact des polluants secondaires potentiellement formés (COV et particules) sur la qualité de l'air intérieur.

La démarche adoptée durant le projet vise en outre à :

- Proposer des protocoles d'essais préconisant des scénarii réalistes d'utilisation de produits ménagers à base d'huiles essentielles dans les environnements intérieurs afin de fournir des facteurs d'émissions représentatifs de leur mise en œuvre réelle.
- Fournir des paramètres quantifiés en termes de facteur d'émission de COV et de particules, des paramètres de sorption et de diffusion, et des coefficients de partition gaz / surfaces, afin de : (i) mieux évaluer l'impact des surfaces intérieures dans le devenir des COV terpéniques ; (ii) mieux évaluer la contribution de matériaux dépolluants ; (iii) intégrer ultérieurement les phénomènes hétérogènes gaz / surface dans les modèles de QAI.
- Fournir des données quantifiées pour émettre des recommandations quant à l'utilisation de produits ménagers à base d'huiles essentielles en environnement intérieur.

1.3. Structuration du projet

Le projet de recherche ESSENTIEL est structuré en six tâches :

- La Tâche-0 est dédiée à la coordination du projet.
- La Tâche-1 vise à sélectionner les produits ménagers à base d'émergents d'intérêts étudiés dans le projet ainsi que les matériaux d'intérêt en air intérieur.
- La Tâche-2 est centrée sur la caractérisation des compositions et des émissions des produits, elle a pour finalité de proposer des scénarii réalistes permettant de rendre compte au mieux des émissions réelles des produits.
- La Tâche-3 vise à caractériser le devenir des COV émis par les produits sélectionnés, aussi bien en phase gazeuse qu'au contact des surfaces d'intérêt en air intérieur. Il s'agit notamment de renseigner le rôle des surfaces dans le devenir des composés émis par les produits.
- La Tâche 4 assure la valorisation du projet et la diffusion des résultats.

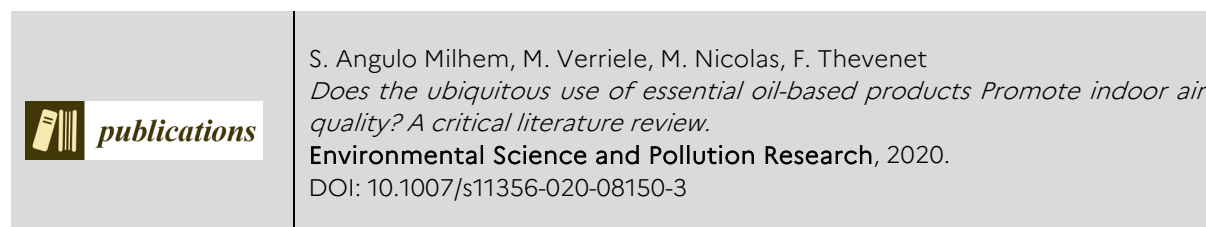
2. Etat de l'art de l'impact des produits à base d'huiles essentielles sur la qualité de l'air intérieur

2.1. Introduction à l'état de l'art

La caractérisation des émissions associées à l'utilisation des produits ménagers à base d'huiles essentielles a fait l'objet de plusieurs études et articles parus dans la littérature scientifique internationale. Une revue de 122 articles, parus de 1992 à nos jours, a été réalisée. L'analyse de ces documents a permis de :

- ➔ Identifier la composition des produits de nettoyage et désodorisants, les habitudes d'utilisation et l'exposition des usagers en abordant les données réglementaires.
- ➔ Donner un aperçu global des méthodologies expérimentales utilisées pour la mesure de ces émissions, en abordant les paramètres opératoires, les chambres expérimentales, les méthodologies d'application et les stratégies de mesures
- ➔ Comparer ces données par catégories de produits : huile essentielle, produit de nettoyage, désodorisants et assainissants.
- ➔ Aborder la question de la réactivité des terpènes contenus dans les produits investigués.

Cette approche bibliographique a conduit à la publication en 2020 de l'article de review suivant¹² :



NB : Sur demande, les auteurs peuvent mettre ce document à disposition des lecteurs intéressés. Merci de contacter Frédéric THEVENET par courriel : frederic.thevenet@imt-nord-europe.fr

2.2. Positionnement de l'analyse bibliographique

Parmi les sources intérieures de polluants, les principales sources de contaminants chimiques sont liées aux activités des occupants, telles que la rénovation ou la décoration intérieure, le tabagisme, la cuisine ou les activités de nettoyage¹³. Le nettoyage est une activité réalisée par la population afin d'augmenter l'hygiène, l'esthétique et la préservation des biens¹⁴. De plus, parmi les centaines de produits disponibles et commercialisés, les occupants sont tentés d'utiliser des produits parfumés car une odeur agréable procure la sensation d'un environnement plus propre. Malgré leurs avantages, les activités de nettoyage présentent aussi des risques associés à l'utilisation des produits d'entretien.

Les huiles essentielles sont connues comme un groupe de substances chimiques odorantes extraites de plantes. Chacune d'elles peut contenir près d'une centaine de molécules, appartenant principalement à la famille des terpènes: monoterpènes et sesquiterpènes, alcools terpéniques et terpénoïdes¹⁵. Les huiles essentielles permettent la diminution de l'activité des microorganismes et une augmentation de la qualité de l'air intérieur en raison de leurs propriétés antibactériennes^{16,17,18}. À cet égard, elles sont largement utilisées dans la formulation de produits ménagers pour (i) parfumer naturellement les produits, (ii) améliorer leurs performances de purification, (iii) rafraîchir et « purifier » les environnements intérieurs avec une allégation naturelle.

La qualité de l'air intérieur étant devenue une préoccupation actuelle majeure pour la santé humaine, les purificateurs d'air, les assainisseurs d'air antibactériens et les produits de nettoyage « parfumés au naturel » sont devenus des leaders du marché parmi les produits ménagers. Cependant, sur la base de l'ambiguïté des mots « purifiant » et « naturel », les produits de consommation formulés avec des huiles essentielles ont bénéficié de stratégies de marketing habiles. En effet, les produits contenant des huiles essentielles tirent parti de leurs formulations dites « naturelles » ou « vertes » pour favoriser une augmentation de la qualité de l'air intérieur en « purifiant et en réduisant les émissions de produits chimiques de synthèse ».

Les principales questions auxquelles l'analyse bibliographique réalisée répond sont les suivantes :



- ➔ Les produits à base d'huiles essentielles contribuent-ils à améliorer la qualité de l'air intérieur en réduisant les émissions dans l'air et en le purifiant ?
- ➔ Les produits à base d'huiles essentielles peuvent-ils être considérés comme une pratique de remédiation pour faire face aux enjeux actuels de l'air intérieur ?

A partir de la littérature scientifique publiée jusqu'en 2019 sur le thème des émissions primaires et de leur devenir en air intérieur, notre analyse s'articule autour de trois axes principaux:

- (i) L'identification de la composition des produits ménagers et des modes d'utilisation lors de l'exécution des activités ménagères : dans quelle mesure les activités de nettoyage entraînent-elles une exposition potentielle?
- (ii) L'identification des émissions primaires liées à l'utilisation de produits à base d'huiles essentielles : existe-t-il, pour les consommateurs, un risque d'exposition potentiel lié aux COV terpéniques émis par les produits ménagers?
- (iii) L'évaluation du dépôt et de la réactivité en l'air intérieur des COV insaturés émis par les produits à base d'huiles essentielles : quel est le devenir des terpènes une fois émis dans l'environnement intérieur? Qu'en est-il de l'exposition aux polluants secondaires?

Cette analyse bibliographique examine et évalue de manière critique la littérature relative aux émissions de terpènes et à la réactivité lors de l'utilisation de produits ménagers et désodorisants. Dans le même temps, elle (i) synthétise les travaux traitant de l'impact sanitaire, (ii) fournit des outils pour prendre des décisions conscientes et (iii) identifie les lacunes de connaissances dans le cadre scientifique.

2.3. Synthèse de l'analyse bibliographique : enjeux du projet

L'image des huiles essentielles en tant qu'ingrédients d'origine naturelle tend à réduire la perception de leur impacts potentiels sur la qualité de l'air intérieur. Ces substances, massivement utilisées dans les produits ménagers et désodorisants se revendiquent comme étant « purificateurs » de l'air intérieur. Les propriétés physico-chimiques des terpènes, qui composent les huiles essentielles, sont favorables, dans le cadre de leur utilisation, à leur transfert de la phase liquide des produits vers la phase gazeuse et augmentent ainsi l'exposition des occupants par inhalation. Les COV terpéniques peuvent entraîner une sensibilisation des voies respiratoires et des symptômes allergiques. Malgré ces potentiels enjeux sanitaires liés à l'utilisation de produits ménagers parfumés, il n'y a pas de réglementation spécifique les concernant. Cependant, tous les produits parfumés peuvent contenir une large gamme de COV terpéniques. Seuls quelques-uns de ces COV, concernés par le Règlement Européen N°907/2006, sont indiqués sur les étiquettes des produits. **En conséquence, les consommateurs ne disposent pas d'informations adéquates et exhaustives concernant leur exposition potentielle aux risques. Une perception erronée de sécurité lors de l'achat de produits de nettoyage dits « naturels » est possible.**

L'exposition aux produits chimiques contenus dans les produits de nettoyage dépend principalement du temps de contact, de la quantité de produit appliquée et de la fréquence d'utilisation, paramètres permettant de définir des typologies types de consommation. Les habitudes des consommateurs se caractérisent par de grandes variations individuelles en termes de fréquence et de durée d'utilisation, mais aussi de quantités de produits appliquées. Néanmoins, le facteur humain et la formulation des produits semblent apparaître comme les principaux déterminants de l'exposition par inhalation aux espèces contenues dans les produits de nettoyage. **De ce point de vue, l'analyse bibliographique montre que d'importantes lacunes doivent être comblées avant une compréhension satisfaisante des risques potentiels associés à l'utilisation des produits ménagers.**

Au-delà des habitudes d'utilisation, les émissions en COV terpéniques des produits de nettoyage peuvent être fortement affectées par les conditions environnementales intérieures telles que la température, l'humidité relative et le taux de renouvellement de l'air. Néanmoins, aucune étude n'a évalué spécifiquement l'influence de ces paramètres puisque la plupart sont effectuées soit (i) en conditions non régulées, (ii) soit en conditions maîtrisées mais fixes. Ce constat met en évidence un premier décalage entre les chambres d'essai et la réalité des environnements intérieurs. De même, la diversité des chambres expérimentales en termes de (i) volumes, (ii) taux de renouvellement d'air, (iii) matériaux intérieurs, et (iv) facteurs de mélange, rendent difficiles les comparaisons d'une étude à l'autre et questionnent les écarts entre les expériences de laboratoire et les études de terrain. **En conséquence, afin de réduire une telle variabilité et de rendre les études futures cohérentes avec la réalité des environnements intérieurs, il est nécessaire de développer des protocoles détaillés et représentatifs, pour une évaluation standardisée des émissions de COV terpéniques par les produits de nettoyage à base d'huiles essentielles.**

Si un protocole d'évaluation standardisé peut être proposé pour l'ensemble des produits ménagers, il doit être adapté au type de produits. En effet, malgré une variabilité importante, la littérature souligne que la catégorie de produit utilisé et son mode de diffusion sont des facteurs influençant directement les émissions de COV terpéniques. Dans le cas des produits de nettoyage, l'exposition des occupants est directement liée à la surface à nettoyer ainsi qu'aux modes d'application des produits tels que (i) le rinçage ou non des surfaces nettoyées, (ii) l'utilisation de produits dilués ou non. Il est montré que le cas des produits désodorisants se revendiquant comme « *assainissants d'ambiance* » diffère fortement des produits de nettoyage du point de vue de leur mode de mise en œuvre. Les dynamiques temporelles des émissions, si elles doivent encore être renseignées avec précision, pourraient différer considérablement d'un type de produit à un autre. Les dispositifs tels que certains diffuseurs d'huiles essentielles (diffuseur par capillarité par exemple ou sur prise) semblent agir comme des sources d'émission continue, tandis que les aérosols en spray apparaissent plus transitoires. Ces éléments restent néanmoins à affiner expérimentalement. **Ainsi, au-delà de la définition du protocole expérimental standard, la construction de scénarios d'utilisation réalistes est clairement attendue.**

La diffusion d'huiles essentielles ou la vaporisation de produits désodorisants peuvent intervenir comme des sources continues ou transitoires de COV terpéniques ; l'intensité de leurs émissions est, la plupart du temps, plus élevée que celles d'autres sources de terpènes en air intérieur. Il est montré que l'utilisation d'huiles essentielles pures peut dépasser temporairement mais largement d'autres sources intérieures de COV. En effet, les concentrations individuelles en terpènes évaporés par différents dispositifs pourraient dépasser la valeur limite d'exposition définie pour une exposition à long terme par la Commission Européenne. Si les niveaux de COV terpéniques émis par les produits de nettoyage sont inférieurs à ceux émis par les diffuseurs d'huiles essentielles, ils semblent cependant très contrastés.

Ces contrastes seraient attribués à :

- (i) La trop grande diversité des méthodologies expérimentales utilisées dans les études examinées,
- (ii) La grande diversité et les teneurs très variables en COV terpéniques dans les produits ménagers,
- (iii) Les propriétés physico-chimiques contrastées des terpènes,
- (iv) Les affinités variables des terpènes pour d'autres espèces ou solvants contenus dans les formulations des produits qui les contiennent.

Concernant les produits de nettoyage ou désodorisants revendiqués comme étant « assainissants » d'ambiance, il apparaît clairement que leurs allégations « purifiantes » ou « neutralisantes d'odeurs » sont fortement ambiguës puisqu'elles correspondent en réalité à des émissions massives de COV terpéniques pour apporter une odeur agréable. Ils procurent donc principalement une sensation de désinfection, mais aucune action de « purification » n'est généralement évaluée et encore moins mise en évidence. Au contraire, leur contribution à l'augmentation de l'exposition des occupants aux COV est clairement pointée. **Les émissions en COV terpéniques des produits ménagers à base d'huiles essentielles ne sont pas suffisamment prises en compte parmi les sources d'émissions intérieures, alors que leur importance est soulignée par la littérature. Elles ne sont pas liées au bâti lui-même, mais dépendent directement des activités et des habitudes des occupants.**

Au-delà de leurs émissions, le devenir des COV terpéniques dans les environnements intérieurs doit être évalué afin de fournir une vue globale et à long terme de leurs impacts sur la qualité de l'air intérieur. Étant donné que les environnements intérieurs sont caractérisés par des rapports surface/volume élevés, le dépôt des terpènes sur les surfaces présentes dans ces espaces est probablement plus élevé qu'à l'extérieur. **Le dépôt des terpènes sur des surfaces typiques et sa dépendance aux paramètres environnementaux doivent être étudiés de manière plus approfondie.** Tout comme en chimie atmosphérique (air extérieur), les oxydants intérieurs peuvent déclencher des réactions d'oxydation en phase gazeuse, avant le dépôt des COV terpéniques (réactivité homogène). Par conséquent, **malgré le fait que les activités de nettoyage sont effectuées afin d'améliorer la qualité de l'air intérieur et l'hygiène, la réaction des terpènes avec les oxydants intérieurs peut produire des quantités importantes de polluants secondaires.** Parmi eux, le formaldéhyde et les aérosols organiques secondaires peuvent être générés en quantités substantielles et augmenter l'exposition des occupants, dépassant les normes et directives sanitaires. Les données rapportées dans la littérature relative à la chimie de l'air extérieur fournissent des orientations pertinentes pour comprendre la réactivité homogène des COV terpéniques en air intérieur. Néanmoins, la réactivité homogène n'exclut pas que les terpènes déposés sur les surfaces intérieures puissent aussi réagir avec les oxydants intérieurs. Au contraire, les rendements de formation de polluants secondaires sont considérablement augmentés lorsque les COV terpéniques sont en phase adsorbée, suggérant un impact des processus hétérogènes sur la qualité de l'air intérieur. **Les comportements**

réactifs homogènes et hétérogènes des COV terpéniques dans un environnement intérieur ont également besoin d'être étudiés afin de renseigner le devenir des terpènes et l'impact de l'utilisation des produits ménagers à base d'huiles essentielles.

3. Sélection de produits à base d'huiles essentielles

Le projet de recherche ESSENTIEL s'appuie sur l'étude de produits disponibles commercialement. Le périmètre du projet est circonscrit aux produits ménagers à base d'huiles essentielles, ce qui inclue :

- (i) Les produits de nettoyage contenant des huiles essentielles (désignés dans ce document par la lettre N),
- (ii) Les désodorisants d'ambiance incluant des huiles essentielles dans leur composition (désignés dans ce document par la lettre D),
- (iii) Les huiles essentielles elles-mêmes associées à différents diffuseurs (désignées dans ce document par la lettre H).

3.1. Recensement des produits sur le marché français

Un recensement réalisé au premier semestre 2017, sur le marché français, a permis d'identifier 108 produits ménagers utilisés pour la maison et formulés à base d'huiles essentielles, rassemblés en 3 grandes catégories (i) les produits de nettoyage, (ii) les désodorisants, (iii) les huiles essentielles pures ou les mélanges d'huiles essentielles à diffuser.

Ces produits sont commercialisés soit en magasins spécialisés (notamment « bio »), soit en grande distribution, soit en pharmacie et parapharmacie.

- Les produits de nettoyage, dont la formulation est très variable (liquide, poudre, crème, mousse, spray, cire, aérosols ...) contiennent, selon leur fonction d'usage, une grande quantité d'eau variant de 45 à 95 %, des surfactants (jusque 30 %), potentiellement un solvant organique (jusque 30 %), un gaz propulseur pour les aérosols, et une fraction d'huile essentielle que l'on estime à environ 5 %^{19, 20}. Les recommandations des fabricants et les habitudes de la population varient en termes de quantité et de fréquence d'utilisation, mais aussi selon que le produit soit à rincer ou non.
- Les désodorisants sont disponibles sous forme de sprays et d'aérosols. Certains, au-delà de leur fonction désodorisante, revendiquent une fonction purifiante pour « assainir » l'air de la maison. Les sprays et aérosols formulés à base d'huiles essentielles peuvent contenir jusqu'à 90 % de composés terpéniques diffusés par un gaz propulseur. Les solutions organiques de synthèse sprayables peuvent contenir jusqu'à 50 % de composés terpéniques.
- Du fait de leur mode d'obtention (distillation par entraînement à la vapeur de matières végétales) les huiles essentielles sont composées quasi exclusivement d'un mélange de monoterpènes, sesquiterpènes, terpène-alcools et terpénoïdes les rendant insolubles dans l'eau. Elles peuvent contenir plus d'une centaine de ces composés. La composition des huiles essentielles varie selon la variété de la plante dont elles sont extraites, mais dépend aussi de son origine, des conditions météorologiques auxquelles la plante a été exposée et des paramètres d'extraction.

Différents types de diffuseurs d'huile existent sur le marché, ils se classent en 2 catégories : les diffuseurs transitoires, utilisés de manière ponctuelle, c'est à dire avec une quantité limitée d'huile ; les diffuseurs continus conçus pour être utilisés sur des périodes longues, sans interruption, avec des quantités d'huiles atteignant plusieurs grammes.

3.2. Critères de sélection des produits d'intérêt pour le projet ESSENTIEL et caractéristiques des produits sélectionnés

Le recensement des produits a permis de constater une hétérogénéité dans leur composition en terpènes, leur mode de diffusion et leur mise en œuvre. Ainsi trois critères de sélection ont été établis :

- ❶ La sélection de produits doit couvrir les trois typologies de produits ménagers précités.
- ❷ La composition en terpènes doit être représentative des huiles essentielles les plus répandues dans les produits ménagers, et les concentrations en terpènes de la sélection de produits ménagers doivent être contrastées.
- ❸ Le format et les mises en œuvre des produits de nettoyage sélectionnés doivent être représentatifs de la diversité du marché pour évaluer au mieux l'impact du mode de mise en œuvre sur les émissions. La sélection comprend donc différentes formulations de produits : liquides, gels, sprays, lingettes, des produits de nettoyage avec et sans rinçage et des produits de nettoyage se distinguant par la quantité recommandée par utilisation.
- ❹ Les produits désodorisants étant en majorité en format sprayable, la sélection tiendra donc compte de cette représentativité sur le marché.
- ❺ Les deux modes de diffusion (transitoire et continue) doivent être considérés.

Le panel de produits ménagers retenus pour le projet se compose de :

- (i) huit produits de nettoyage « N »
- (ii) deux désodorisants / purifiants « D »;
- (iii) une huile essentielle pure (huile essentielle d'arbre à thé) et un mélange d'huiles essentielles « H ». Deux systèmes de diffusion transitoire - un diffuseur par nébulisation, un diffuseur électrique (diffusion de l'huile par chauffage) et un diffuseur continu par capillarité, ont été étudiés et utilisés selon les recommandations techniques indiquées sur l'appareil.

Le projet de recherche ESSENTIEL a permis quatre types de caractérisation qui ont concerné tous ou quelques produits en fonction de la faisabilité et de la pertinence de l'analyse :

- ❶ La détermination de la teneur en terpènes contenus dans les produits ménagers sous forme liquide ;
- ❷ L'évaluation de la fraction volatilisable des produits ménagers, au moyen d'une micro-chambre d'émission ;
- ❸ L'évaluation des émissions liées à l'utilisation des produits ménagers, mis en œuvre selon un protocole réaliste dans une chambre d'1 m³ sous des conditions contrôlées ;
- ❹ L'évaluation des émissions liées à l'utilisation des produits ménagers, mis en œuvre selon un protocole réel dans une pièce expérimentale de 40m³ sous des conditions contrôlées.

Le Tableau 1 rassemble les produits ménagers d'intérêt étudiés dans le projet et précise (i) la catégorie de produits à laquelle ils appartiennent, (ii) leur format, (iii) leur mode de diffusion, (iv) l'huile essentielle entrant dans leur composition, ainsi que (v) le type de caractérisations qui ont été menées dans le cadre du projet. Notons que la catégorie des produits est un critère important puisque le protocole de mise en œuvre du produit repose sur celle-ci. Ainsi pour les produits N5 et N8, selon qu'ils sont utilisés comme un nettoyant de sol ou comme un nettoyant multi-usage, il convient d'adapter le protocole de mise en œuvre pour l'évaluation des émissions.

Tableau 1 : Liste des produits ménagers d'intérêt, catégorie, mode d'application ou de diffusion, huile(s) essentielle(s) entrant dans la composition du produit, et type de caractérisations menées dans le cadre du projet ESSENTIEL

❶ Composition ❷ Fraction volatilisable (micro-chambre) ❸ Emissions en chambre 1m³ ❹ Emissions en pièce 40m³ (✓ expériences réalisées en triplicat)

	Catégorie	Format	Mode de diffusion / d'utilisation	Huile essentielle	❶	❷	❸	❹
N1	Dégraissant cuisine	Spray non pressurisé		Pin	✓	✓		
N2	Dégraissant cuisine	Spray non pressurisé	Nettoyage Surface	Eucalyptus	✓	✓	✓	
N3	Nettoyant à vitres	Spray non pressurisé		Mélange dont citron	✓	✓		
N4	Nettoyant Multi-usage	Lingette		-	✓			
N5	Nettoyant Multi-usage	Liquide	Nettoyage Surface Nettoyage Sol	Mélange	✓	✓	✓	✓ ✓
N6	Nettoyant de surface	Spray non pressurisé	Nettoyage Surface	Lavande	✓	✓	✓	✓
N7	Nettoyant de surface	Liquide		Mélange dont eucalyptus	✓	✓		
N8	Nettoyant Multi-usage	Liquide		Menthe	✓	✓		
D1	Désodorisant d'ambiance	Aérosol		Pin et eucalyptus	✓	✓		
D2	Désodorisant d'ambiance - Purifiant	Spray non pressurisé		Mélange d'huiles essentielles	✓	✓		
H1	Huile essentielle	Liquide	Nébulisation Electrique Capillarité	Arbre à thé pure	✓		✓ ✓ ✓	✓ ✓
H2	Huile essentielle	Liquide		Mélange	✓			

4. Caractérisation de la composition liquide en terpènes des produits ménagers et de la fraction volatilisable des produits de nettoyage

L'objectif de ce chapitre est de (i) caractériser les compositions en terpènes des différents produits sélectionnés contenant des huiles essentielles, en distinguant les produits de nettoyage, les désodorisants ainsi que les huiles essentielles, (ii) renseigner, pour les produits de nettoyage la composition de la fraction volatilisable à 40°C via une méthodologie spécifique utilisant des micro-chambres d'essai d'émissions.

4.1. Quantification des terpènes dans les produits ménagers sous forme liquide

La fraction de terpènes contenue dans les produits sélectionnés varie considérablement selon leur usage (Tableaux 2-3-4) : de 5 % environ pour les produits de nettoyage à 100 % pour les huiles essentielles pures. De même, la « matrice » qui contient ces terpènes est de nature très différente : des matrices aqueuses pour les produits de nettoyage et des matrices organiques pour les désodorisants. Par conséquent, l'approche analytique pour déterminer la composition en terpènes des différents produits a été adaptée. La quantification des terpènes dans les huiles pures ou dans les désodorisants est directe et permise après dilution dans un solvant organique par une analyse en GC-FID-MS. La quantification des terpènes dans les produits de nettoyage n'est permise qu'après une étape d'extraction afin de concentrer en phase organique les terpènes contenus dans le produit initial aqueux. Cette extraction a été effectuée en ampoule à décanter à l'aide d'un solvant adapté (éther diéthylique ou dichlorométhane). La procédure d'extraction et ses limitations sont exposées au paragraphe 4.1.3.

L'analyse en GC-FID-MS permet :

- (i) la séparation des composés principaux (colonne apolaire Restek RTX-1, 0,32 mm x 105 m, 3,00 µm),
- (ii) leur identification à partir de leur spectre de masse et de leur temps de rétention,
- (iii) leur quantification (en µg/g de produit).

Un étalonnage spécifique à chaque terpène sur le signal FID a été établi au préalable à partir de solutions étalons préparées au laboratoire. Au vu de la thermolabilité des composés cibles, des précautions particulières ont été prises, notamment au niveau de la température de l'injecteur et de la programmation du four.

4.1.1. Quantification des terpènes dans les huiles pures

Le Tableau 2 présente la composition de l'huile d'arbre à thé (H1) ainsi que du mélange d'huiles (H2). L'huile d'arbre à thé a été diluée dans l'éthanol dans un rapport 1/100 ; le mélange H2 a été dilué d'un facteur 200 dans le méthanol. Un bilan de masse atteignant quasiment 100 % pour chacun des produits permet d'attester de la bonne qualité de l'analyse, et donc de l'exhaustivité de la caractérisation de ces produits, contenant exclusivement des terpènes.

Tableau 2 : Composition en terpènes des huiles pures (CV = coefficient de variation)

	Huile H2		Huile H1	
	C _m (µg/g)	CV (%)	C _m (µg/g)	CV (%)
aromadendrane			15 865	0,51
β-cadinène			11 302	1,38
β-caryophyllène	57 460	0,2		
cymène	4 352	5,4		
eucalyptol	58 585	2,5	36 512	0,61
β-himachalène	27 888	1,1		
β-himachalène	83 766	0,4		
limonène	669 075	1,4	10 727	0,31
linalol	2 972	1,8		
β-myrcène	18 936	0,2	11 675	0,41
β-phellandrene			5 145	3,25
β-pinène	14 233	2,2	26 888	0,39
β-pinène	18 970	1,3	7 143	0,24
sabinène	1 114	2,7		
β-terpinène			126 958	0,24
β-terpinène	19 733	1,1	226 005	0,66
β-terpinéol	7 311	2,2	31 735	0,62
4-terpinéol			419 324	0,45
β-terpinolène	1 439	1,8	34 505	0,56
β-thujène			11 952	0,85
varidiflorène			12 169	2,24
Bilan Massique	985 000 µg/g		988 000 µg/g	

4.1.2. Quantification des terpènes dans les désodorisants

Le Tableau 3 présente la composition en terpènes des désodorisants D1 et D2. Le produit en spray non pressurisé D1 a été dilué d'un facteur 2 dans le méthanol avant analyse. On obtient pour ce produit un bilan de masse de 30 % environ, en concordance avec les travaux de Delmas et al.²¹ qui ont montré que ce produit contenait 70 % d'éthanol. Ce produit revendiquant la présence de 41 huiles essentielles dans sa formulation contient une extrême diversité de terpènes. Le produit D1, conditionné en bombe aérosol a été transféré dans un flacon en verre avant dilution dans le méthanol d'un facteur 50 environ. Cette manipulation a pu engendrer une perte des composés terpéniques les plus légers. Le bilan massique s'élevant à 70 % environ ne permet pas de conclure sur cette hypothèse, car une quantité importante d'éthylcitral (solvant couramment utilisé en parfumerie) a été identifié dans ce produit.

Tableau 3 : Composition en terpènes des désodorisants (C_m : concentration massique en terpènes (µg/g de produit) / CV (%) : coefficient de variation sur 3 injections successives)

	Désodorisant D2		Désodorisant D1	
	C _m (µg/g)	CV (%)	C _m (µg/g)	CV (%)
anéthol	1 917	3,78		
bornéol	2 844	5,64	4 364	3,29
acétate de bornyle	844	1,05		
camphène	1 125	1,70		
camphre	8 591	1,25	16 603	0,52
3-carène	7 643	1,83		
carvacrol	738	2,98		
β-caryophyllène	2 571	2,52	7 838	3,69
trans- cinnamaldéhyde	346	0,77		
cis-citral	422	2,85		
citronellal	399	3,23		
citronellol			4 912	2,81
cymène	4 611	1,63		
eucalyptol	98 387	1,52	36 468	1,21
eugénol	1 622	1,01		
β-farnesène	1 113	0,74		
cis-geraniol			246 049	0,98
acétate de géraniol	539	0,48	23 410	0,38
β-himachalène	583	1,85		
β-himachalène	811	3,77		
lédol	1 080	1,65		
limonène	50 182	0,14	277 872	0,74
linalol	24 257	0,92	52 844	0,39
acétate de linalyle	23 739	0,46		
Oxyde de linalol	202	0,36		
menthol	4 386	2,87		
menthone	956	1,75		
β-myrcène	5 832	1,03	11 050	3,04
β-phellandrène	1 313	1,74		
β-pinène	18 883	1,50	16 883	1,47
β-pinène	9 514	1,84	24 415	1,18
β-terpinène	6 224	1,99		
4-terpinéol	5 265	2,70	5 432	1,71
β-terpinolène	1 212	1,73		
β-thujène	416	1,28		
thujone	123	1,50		
thymol	2 652	5,65		
Bilan Massique	291 000 µg/g		728 000 µg/g	

4.1.3. Quantification des terpènes dans les produits de nettoyage

Méthode d'extraction / L'extraction en phase liquide des composés terpéniques contenus dans les produits de nettoyage est indispensable : (i) d'une part pour s'affranchir de la matrice aqueuse, incompatible avec une analyse en chromatographie gazeuse, et (ii) d'autre part afin de concentrer les composés d'intérêt, ne représentant a priori que moins de 5 % dans les formulations de produits de nettoyage.

Une étude de la bibliographie comparant l'efficacité d'extraction de différents solvants et quelques essais préliminaires s'assurant de la non miscibilité du produit de nettoyage avec le solvant, ont permis de sélectionner l'éther diéthylique et le dichlorométhane. L'éther diéthylique a été choisi comme solvant d'extraction pour la plupart des produits, alors que le dichlorométhane a été utilisé pour les désinfectants de surface N6 et N7, miscibles avec l'éther diéthylique. Différents essais ont permis d'optimiser les paramètres d'extraction tels que le temps de contact (fixé à 60 min), le ratio produit/solvant (fixé à 1 : 2)

et le nombre d'extraction successives (fixé à 3). L'ajustement de ces paramètres permet de maximiser la quantité de terpènes extraite mais n'assure pas un rendement d'extraction à 100 %. En effet, en fonction de la densité, de la viscosité ou de la nature même de la matrice du produit, l'extraction peut être plus ou moins efficace. Consécutivement à chaque extraction, la phase organique a été concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif (dont les paramètres ont été fixés à 40 °C, 100 tr/min, 25 min). Cette étape est susceptible d'engendrer une perte des composés les plus légers. En ce qui concerne le produit sous format « lingettes », le rendement maximal d'extraction a été obtenu par essorage de la lingette avant extraction du produit liquide recueilli au solvant.

Chaque extrait a été injecté 3 fois, et la quantité de terpènes par quantité de produit correspond donc à la somme des masses quantifiées dans chaque extrait. Nous nous sommes assurés que l'extrait issu de la troisième extraction ne contenait plus de terpènes (ou du moins une quantité inférieure à la limite de détection estimée à 0,8 µg/g de produit).

Quantification des terpènes / Le Tableau 4 présente la composition en terpènes des produits de nettoyage sélectionnés déterminée expérimentalement, ainsi que leur composition générale annoncée par le fabricant. Il rend compte de la diversité des COV terpéniques identifiables dans les produits ménagers formulés à base de matières naturelles. 28 terpènes ont été identifiés à des teneurs très variables : de quelques µg/g de produit à plus de 2 mg/g de produit. Certains COV sont très spécifiques d'un produit comme la p-menthone, l'α-thujone ou l'α-terpinolène, quantifiés en concentration relativement faibles. D'autres sont omniprésents comme le limonène, le linalol, l'eucalyptol ou l'α-terpinéol mais à des concentrations également extrêmement variables (de quelques µg/g de produits à quelques centaines de µg/g de produit). Cette observation est représentative de la diversité qualitative et quantitative des terpènes dans les huiles essentielles en général.

La composition des extraits a été mise en regard avec les huiles annoncées sur l'emballage comme contenues dans le produit. De manière qualitative, la composition annoncée coïncide avec la composition établie après analyse. Une seule exception : pour le produit N7, susceptible de contenir uniquement de l'huile essentielle d'eucalyptus. La teneur en eucalyptol est suspicieusement faible : moins de 10 %, alors que l'huile essentielle d'eucalyptus devrait en contenir aux alentours de 70 %. Il est probable que ce produit ait été enrichi de produits parfumant de synthèse (terpinéol). Toutefois, ceci est à prendre avec précaution car la composition massique déterminée ici peut avoir été légèrement modifiée par les extractions successives ; il n'est pas exclu que certains terpènes puissent avoir une affinité plus forte avec la phase aqueuse qu'avec la phase organique.

Les terpènes identifiés montrent des propriétés différentes, notamment en termes de réactivité, ce qui présage d'observations intéressantes sur la réactivité en phase homogène dans la suite du projet.

La Figure 1 présente la teneur totale en terpènes dans les différents produits de nettoyage en fonction de leur mode d'application. Aucun lien direct n'a pu être établi, ni entre mode d'application et formulation, ni entre catégorie de produit et formulation. Un rapport de 2 dans la teneur en terpènes peut être observé tant dans une catégorie de produit (entre deux nettoyants multi-usage par exemple : N5 et N8), que dans une catégorie de format d'application (entre deux produits en spray par exemple : N2 et N6). La quantité observée pour le produit sous forme de lingettes (N4) est très faible mais le protocole de récupération est perfectible car peu reproductible. Ainsi la valeur exposée ici reste indicative.

Tableau 4 : Composition en terpènes des produits de nettoyage sélectionnés

	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
Composition générale des produits (selon données fournisseurs)	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface anioniques	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface anioniques	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface anioniques	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface anioniques	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface	≥ 30 % eau, 5-15 % agent de surface non anioniques, ≤5 % agent de surface anioniques
C _m (µg/g de produit)								
bergamol						279		
bornéol						39		
camphène		3				33		
camphre		19				257		
β-caryophyllène	5				19			
citral					15	3		52
cymène		76		8	8			159
eucalyptol		2231	18			213	28	424
géraniol	7						9	
isomenthone	2						8	
isopulégol						5		
limonène	6	173	2	4	472	25	3	853
linalol	7	4	2	41	6	390	18	10
menthol	1	571	3				18	
p-menthone						12		
β-myrcène		16			13	22		25
acétate de nérolnerol					25			
β-cis-ocimène					14			
β-trans-ocimène	2					12		
β-phellandrène	16							
β-pinène		36			23	38		24
β-pinène	3	3			146	22		70
sabinène					18			
β-terpinène		7			61	3		16
4-terpinéol		2	1		4	35		20
β-terpinéol	10	18	13	45	3	17	192	30
β-terpinolène					3			
β-thujène					5			
Bilan massique (µg/g de produit)	38	3 181	39	97	776	1 454	288	1 683

Les coefficients de variation sur les 3 injections successives ne sont pas rapportés ici pour plus de confort de lecture ; néanmoins ils ne dépassent pas 5 %.

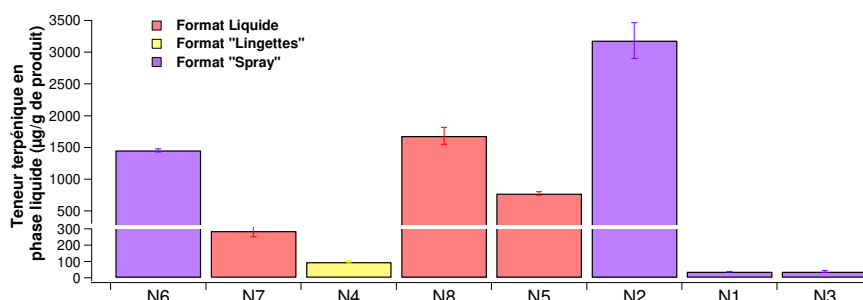


Figure 1 : Comparaison de la teneur en terpènes selon le format ou le mode d'utilisation du produit de nettoyage

4.1.4. Conclusion sur la composition en terpènes de la sélection de produits ménagers à base d'huiles essentielles

Comme attendu, des différences importantes existent entre les trois types de produits considérés :

Huiles essentielles : elles sont constituées exclusivement de terpènes, pour lesquels une caractérisation fine et exhaustive peut être donnée ;

Produits désodorisants : les terpènes constituent une majeure partie du produit ;

Produits de nettoyage : leur teneur en terpènes ne dépasse pas 5 %.

Toutefois, ces produits se rassemblent par le fait qu'ils contiennent une diversité de terpènes, avec des terpènes caractéristiques de certains produits et des terpènes communs à tous les produits (limonène, linalol, eucalyptol, β -terpinéol). Concernant les produits de nettoyage, la liste d'ingrédients affichée par les fabricants restant opaque, la catégorie de produit ou le mode de diffusion ne peuvent pas être d'emblée considérés comme des références pour présager des teneurs en terpènes présentes dans le produit.

4.2. Caractérisation de la fraction volatilisable des produits de nettoyage à base d'huiles essentielles en micro-chambre d'émission

La composition des produits de nettoyage décrite ci-avant n'est que partiellement informative sur les émissions attendues liées à l'utilisation de ces produits à base d'huile essentielle. En effet, la teneur en terpènes de ces produits n'est qu'un paramètre parmi d'autres (mode d'application, matrice, conditions environnementales ...) impactant le facteur d'émission. Avant d'investiguer l'influence de l'ensemble de ces paramètres, des essais en micro-chambres sont réalisés, faisant ainsi le lien entre la détermination de la composition et l'évaluation des émissions. Les micro-chambres ne permettent pas de recréer des conditions réelles d'utilisation des produits mais permettent une identification rapide des composés volatils qui seront potentiellement émis par le produit lors de sa mise en œuvre dans les environnements intérieurs. **La grandeur mesurée au cours de ces essais est nommée ici la fraction volatilisable à 40°C, ne permettant aucune confusion avec le facteur d'émission déterminé plus tard en chambre d'essai d'émission selon un scénario réaliste.**

Au cours des essais, il est apparu que ce dispositif n'était pas adapté à tout type de produit. En effet, la configuration des essais en micro-chambres implique de déposer une quantité de produit sur un filtre, avant de le déposer dans la micro-chambre et de la refermer hermétiquement à chaud (ici, 40°C). Ce geste, de quelques secondes, semble engendrer dans le cas des huiles essentielles pures et des désodorisants une importante perte des espèces volatiles. Le problème n'est pas rencontré dans le cas des produits de nettoyage, dilués en matrice aqueuse, moins volatile. Ainsi, les résultats rapportés ici ne concernent que les produits de nettoyage.

4.2.1. Dispositif et conditions analytiques

Tableau 5: Paramètres des essais en μ -chambre d'émission et stratégie d'échantillonnage et d'analyse pour la caractérisation de la fraction volatilisable en terpènes des produits de nettoyage

Configuration de la cellule d'essai	Acier inoxydable Volume : 40 mL/min Diamètre : 4,5 cm	
Paramètres	Température : 40°C Débit alimentation en air zéro : 50 mL/min Quantité de produit déposé sur filtre : 50 μ L	
Stratégie d'échantillonnage	Début d'échantillonnage = mise en place du filtre dans la micro-chambre Support : Tubes Tenax TA® Débit : 50 mL/min pendant 15 min Essais répliqués 3 fois à l'identique pour chaque produit	

Micro-chambres d'essais d'émissions (μ CTE, MARKES)

Les essais en micro-chambres ont été réalisés au CSTB, équipé des dispositifs μ -CTE de la marque MARKES. Le Tableau 5 rassemble les conditions d'essais et la stratégie d'échantillonnage appliquée. Cette dernière concerne le prélèvement en sortie de la micro-chambre des COV terpéniques sur tube Tenax®. Ces

prélèvements ont été analysés à IMT Nord Europe, ils ont été traités par thermo-désorption suivie d'une analyse en chromatographie gazeuse avec double détection (spectrométrie de masse et ionisation de flamme), ATD/GC/FID-MS. Les conditions d'analyse ont été optimisées pour l'identification et la quantification des espèces entrant dans la composition des produits de nettoyage établie précédemment.

4.2.2. Fraction des terpènes volatilisable à 40°C des produits de nettoyage

Le Tableau 6 rapporte les concentrations mesurées en sortie de micro-chambre, déterminées par prélèvement sur tube d'adsorbant, alors qu'elles contenaient les différents produits de nettoyage. Ces concentrations représentent des teneurs moyennées en terpènes, sur les 15 min de prélèvements que nous avons définis comme étant « la fraction volatilisable à 40°C ». L'incertitude donnée sur ces mesures correspond à l'écart-type observé sur 3 prélèvements.

Il est important de rappeler que les concentrations en sortie de chaque micro-chambre, ne sont pas constantes sur 15 min, et que la dynamique d'émission est probablement propre à chaque couple COV-produit. Pour les espèces les plus volatiles, il est possible qu'une partie non négligeable soit émise avant même que le prélèvement ait démarré, pendant les quelques secondes de mise en place du produit. En revanche pour les espèces plus lourdes, ou les espèces ayant une forte affinité avec la matrice de formulation du produit, il est possible qu'elles ne soient pas totalement volatilisées au bout de 15 min.

Le Tableau 6 rend compte de la diversité des COV terpéniques que l'on peut identifier dans les émissions de produits ménagers. 22 terpènes ont été identifiés à des teneurs très variables : de 124 à 85 225 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La diversité de terpènes identifiés est comparable à celle des composés identifiés en phase liquide (pour rappel 28 composés identifiés en phase liquide sur une gamme de 37 à 3180 $\mu\text{g}/\text{g}$). Les terpènes omniprésents sont toujours le limonène, le linalol, l'eucalyptol ou l' α -terpinéol. Afin d'apprécier la capacité de transfert des terpènes en phase gazeuse, la corrélation entre la teneur en phase liquide et la fraction volatilisable à 40°C a été analysée pour chaque espèce, tenant compte des données pour les sept produits d'entretien investigués en micro-chambre.

4.2.3. Corrélation entre fraction volatilisable à 40 °C et composition liquide

La Figure 2 trace la fraction totale de terpènes volatilisable en fonction de la teneur totale en terpènes déterminée en phase liquide. Les observations majeures sont :

- (i) Aucun lien direct ni entre mode d'application et fraction volatilisable ni entre catégorie de produit et fraction volatilisable, ne peut être établi ;
- (ii) Les produits N5, N7 et N8 présentent des fractions volatilisables équivalentes alors que la teneur en terpènes en phase liquide est très variable (288 ; 1683 et 3181 $\mu\text{g}/\text{g}$) ;
- (iii) Pour les produits N8 et N6; caractérisés par une teneur similaire en phase liquide il existe un ratio de 3 dans la fraction volatilisable.

Il n'existe donc pas de corrélation entre la teneur totale en terpène en phase liquide et la fraction volatilisable. Les conclusions sur les teneurs et fractions volatilisables totales ne sont donc pas transposables à l'ensemble des composés. En fonction de la tension de vapeur du composé, et de son affinité avec la matrice, le transfert en phase gazeuse est plus ou moins favorisé. **Le ratio entre teneur en phase liquide et fraction volatilisable semble donc être spécifique à chaque couple composé-produit.**

L'eucalyptol et l' α -terpinéol, dont les pressions de vapeur sont 230 Pa et 5 Pa à température ambiante, sont sélectionnés pour illustrer les différences de comportement entre les terpènes (Figure 3). L'eucalyptol a été quantifié, dans 5 des 7 produits investigués, à des teneurs entre 18 et 2231 $\mu\text{g}/\text{g}$ de produit ; l' α -terpinéol a été quantifié dans les 7 produits investigués à des teneurs entre 3 et 192 $\mu\text{g}/\text{g}$ de produit. L'eucalyptol présente, du fait de sa pression de vapeur, une plus grande capacité à se volatiliser. Il est observé dans les 5 fractions volatilisables. En revanche, l' α -terpinéol moins volatil, n'est identifié que dans 2 des 7 fractions volatilisables. La relation entre la teneur en phase liquide et la fraction volatilisable n'est pas linéaire; on observe des cas où malgré une teneur plus forte en phase liquide, on a une contribution moindre dans la fraction volatilisable. Les données concernant l'eucalyptol et comparant les produits N6 et N8 illustrent particulièrement ce point.

Tableau 6 : Fraction volatilisable à 40°C des produits de nettoyage
(concentrations en µg/m³ ± écartype sur 3 répliquats)

C (µg/m³)	N1	N2	N3	N5	N6	N7	N8
bergamol	<L D	<LD	<L D	<LD	187 ± 18 29 7	<LD	<LD
bornéol	<L D	<LD	<L D	<LD	211 ± 12 9 2	<LD	<LD
camphre	<L D	506 ± 58	<L D	<LD	188 ± 96 20 7	<LD	<LD
β-caryophyllène	<L D	299 ± 53	<L D	<LD	162 ± 15 5 8	<LD	<LD
cymène	<L D	336 ± 527 1	<L D	265 ± 35	<LD	<LD	158 ± 99 7
eucalyptol	<L D	456 ± 783 13 8	1 ± 1 5 5	<LD	141 ± 11 31 28	561 ± 58 5 6	933 ± 97 0 2
géraniol	<L D	<LD	<L D	<LD	<LD	149 ± 11 1 7	<LD
isomenthone	<L D	<LD	<L D	<LD	<LD	200 ± 24 2 4	<LD
limonène	25 ± 2 4 3	668 ± 929 4	<L D	152 ± 16 88 04	101 ± 29 3 5	971 ± 12 5	169 ± 40 53 3
linalol	<L D	127 ± 15	<L D	89 ± 78	222 ± 15 20 00	208 ± 32 2 7	<LD
menthol	<L D	217 ± 161 71 2	<L D	<LD	<LD	263 ± 11 6 5	<LD
p-menthone	<L D	<LD	<L D	<LD	<LD	305 ± 19 4 1	<LD
β-myrcène + β-pinène	9 ± 1 6 0	546 ± 42	<L D	512 ± 55 6 6	135 ± 40 8 4	<LD	804 ± 57
β-cis-ocimène	<L D	<LD	<L D	<LD	113 ± 32 0 5	<LD	<LD
β-trans-ocimène	2 ± 4 9	<LD	<L D	<LD	221 ± 11 0	<LD	<LD
α-phellandrène	<L D	854 ± 194	<L D	<LD	<LD	<LD	<LD
α-pinène	<L D	115 ± 413 7	<L D	102 ± 15 9 3	<LD	<LD	484 ± 66
sabinène	<L D	<LD	<L D	491 ± 56	<LD	<LD	<LD
γ-terpinène	<L D	376 ± 130	<L D	231 ± 28 8 3	96 ± 34	<LD	47 ± 4
4-terpinéol	<L D	<LD	<L D	<LD	219 ± 15 8 6	<LD	<LD
α-terpinéol	<L D	<LD	<L D	<LD	128 ± 69 3	122 ± 17 29 12	<LD
α-terpinolène	<L D	<LD	<L D	<LD	281 ± 45	<LD	<LD
Concentration totale (µg/m³)	3 7 ± 3 8 6	812 ± 118 94 10	1 2 ± 1 5 5	246 ± 27 05 66	852 ± 55 25 01	300 ± 34 82 17	292 ± 16 05 01



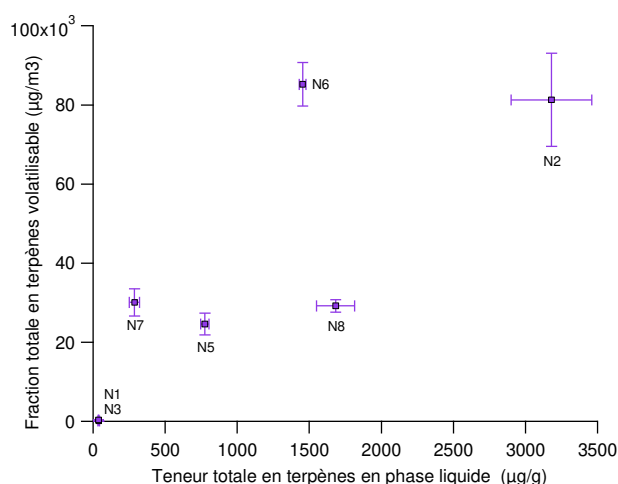


Figure 2 : Corrélation entre la fraction totale volatilisable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de la teneur totale mesurée en phase liquide ($\mu\text{g}/\text{g}$ de produit)

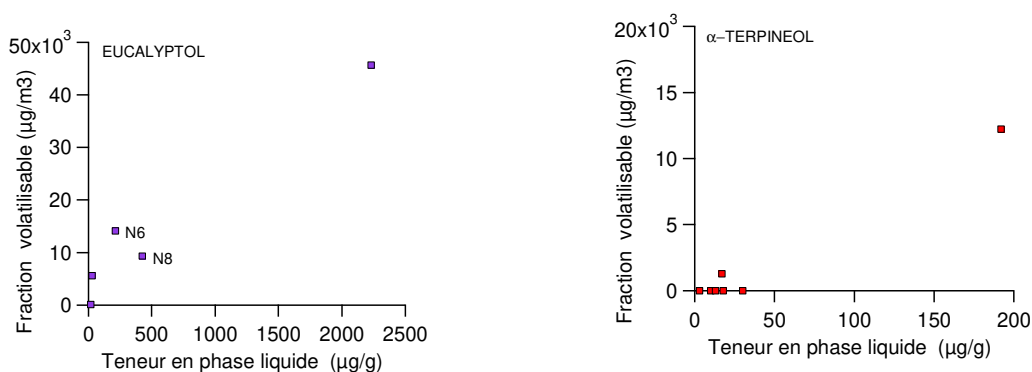


Figure 3 : Corrélation entre la fraction volatilisable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de la teneur mesurée en phase liquide ($\mu\text{g}/\text{g}$ de produit) pour l'eucalyptol et l' α -terpinéol.

A l'issue de cette analyse, trois produits de nettoyage sont sélectionnés pour l'évaluation des émissions en chambre de 1 m^3 : un produit représentatif de chaque catégorie est choisi (Données disponibles au Chapitre 7). Cette sélection est basée sur la corrélation entre la concentration transférée en phase gaz et la teneur en terpènes des produits liquides ; elle tient aussi à nouveau compte (i) des diverses utilisations prévues pour évaluer l'effet de différentes formulations et solvants, (ii) de la variété des modes d'application et (iii) de la diversité des huiles essentielles utilisées comme parfums naturels dans la formulation des produits de nettoyage. Le produit de nettoyage de chaque catégorie présentant le rapport le plus élevé entre les teneurs en terpènes volatilisables et en phase liquide (V/L) a été sélectionné, à savoir : (i) le nettoyant de surface N6, (ii) le nettoyant multi-usages N5, et (iii) le nettoyant cuisine N2.

4.3. Conclusion sur la composition en terpènes des produits de nettoyage sélectionnés

Les travaux présentés dans le chapitre 4 constituent une base de données originale sur les compositions en terpènes des produits sélectionnés et sur les fractions qui sont potentiellement émises lors de la mise en œuvre de ces produits. Cette première approche, si elle n'est pas représentative des conditions réelles de mise en œuvre des produits de nettoyage, permet néanmoins de montrer que ni la teneur en terpènes dans les produits, ni leur pression de vapeur individuelle ne sont les seuls facteurs déterminant leur transfert depuis la phase liquide du produit considéré vers la phase gazeuse. Afin de conclure sur la transférabilité des terpènes contenus dans les produits de nettoyage, il faut mener plus loin les investigations suivant deux axes :

(i) en tenant compte de la matrice dans laquelle sont formulés les produits et de leurs modes d'application. Ce point sera particulièrement détaillé dans les protocoles de mise en œuvre des produits de nettoyage présentés dans les chapitre 5, 6, 7 et 8 ;

(ii) en poursuivant par des essais en chambre d'essai d'émission de plus grand volume (1 m³ et 40 m³), et selon des scénarii réalistes et dans des conditions représentatives de l'air intérieur. Ce point est renseigné dans les chapitres 5, 6, 7 et 8.

5. Caractérisation des émissions de terpènes associées à la diffusion d'huiles essentielles en chambre d'essai d'émission de 1 m³ selon un scénario réaliste

5.1. Introduction

Les huiles essentielles peuvent-elles être considérées comme une pratique de remédiation saine pour faire face aux enjeux actuels de l'air intérieur?

L'objectif de cette section est de caractériser la dynamique des émissions de COV terpéniques lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé. Pour ce faire, l'huile essentielle a été diffusée au moyen de trois diffuseurs représentatifs du marché, mis en œuvre en chambre d'essai d'émission de 1 m³. Les impacts de la diffusion d'huiles essentielles sur la qualité de l'air intérieur sont discutés en termes de mécanismes de diffusion, de taux d'émission et de durée d'impact estimée sur l'air intérieur.

Cette section du projet ESSENTIEL a donné lieu à un article scientifique publié dans le journal *Atmospheric Environment* en 2021²²:



publications

S. Angulo Milhem, M. Verrielle, M. Nicolas, F. Thevenet
Indoor use of essential oils : Emission rates, exposure time and impact on air quality, **Atmospheric Environment**, Vol 244, 2021.
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2020.117863

NB : Sur demande, les auteurs peuvent mettre ce document à disposition des lecteurs intéressés. Pour se faire, merci de contacter Frédéric THEVENET par courriel : frederic.thevenet@imt-nord-europe.fr

5.2. Matériels et méthodes

5.2.1. Sélection d'une huile essentielle

Sur la base de l'article de synthèse de la littérature publié en 2020 par Angulo Milhem et al. 12, un recensement a été réalisé concernant les huiles essentielles les plus répandues pour la diffusion en intérieur. Au total, 38 huiles essentielles revendiquant la capacité de purifier l'air et / ou de neutraliser les composés toxiques ont été identifiées. Parmi elles, **l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1)** est retenue, non seulement pour son caractère assainissant d'un point de vue microbiologique, mais surtout pour son utilisation répandue et sa composition chimique. En effet, les terpènes majoritairement contenus dans cette huile essentielle sont très réactifs vis-à-vis des oxydants typiques de l'air intérieur.

5.2.2. Choix des diffuseurs d'huile essentielle

Au cours du recensement des diffuseurs d'huiles essentielles, trois mécanismes de diffusion différents et majoritaires ont été identifiés (Chapitre 3). Par conséquent, trois dispositifs de diffusion représentatifs sont sélectionnés pour cette étude. Chaque diffuseur a été utilisé pour diffuser l'huile d'arbre à thé (H1) selon les recommandations techniques indiquées sur l'appareil.

Diffuseur capillaire (continu) / Dans ce diffuseur, un bâton en bois de hêtre est directement vissé sur le flacon d'huile essentielle. L'extrémité supérieure de ce bâton fibreux est exposée à l'air afin que le liquide volatil diffuse lentement dans l'interphase liquide-air.

Diffuseur par nébulisation (transitoire) / Ce diffuseur est constitué d'un dispositif de diffusion sans eau, où l'huile essentielle est diffusée sous forme d'un aérosol. Un flux d'air est pulsé à la surface de l'huile et crée des microgouttelettes qui s'évaporent ensuite. Les essais menés à l'aide de ce dispositif de diffusion sont réalisés à une intensité de nébulisation moyenne.

Diffuseur électrique (transitoire) / Ce diffuseur évapore l'huile essentielle grâce à une source de chaleur modérée. La résistance de chauffage est maintenue dans un petit récipient en céramique émaillée à une



température constante. Dans nos essais, l'appareil sélectionné chauffe l'huile à $68 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La température de régime permanent est atteinte dans les trente minutes suivant la mise sous tension de l'équipement. Il a été montré lors d'essais préliminaires qu'un chauffage modéré permet l'évaporation de l'huile sans affecter sa composition chimique.

5.3. Protocole expérimental

5.3.1. Protocole général

Pour chaque diffuseur, un ensemble de trois expériences est réalisé pour évaluer la répétabilité des essais. Les diffuseurs d'huiles essentielles sont introduits et placés au centre de la chambre.

Pour les diffuseurs par nébulisation et électrique, 20 gouttes d'huile d'arbre à thé sont appliquées selon les instructions du fabricant de chaque dispositif afin de simuler une utilisation réaliste. Le temps zéro de l'essai correspond au moment où les diffuseurs sont allumés depuis l'extérieur de la chambre expérimentale, qui reste fermée pendant les mesures.

Pour le diffuseur par capillarité, un flacon neuf d'huile essentielle de 15 mL est utilisé. Le temps zéro de l'essai est défini lorsque le flacon avec le bâton diffusif est introduit au centre de la chambre. Les paramètres détaillés du protocole expérimental sont décrits et présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres expérimentaux des essais d'émission de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) en chambre d'essai d'émission de 1 m³

Protocole expérimental			
	Diffuseur électrique	Diffuseur par nébullisation	Diffuseur par capilarité
Durée d'un essai	18 h		65 h
Masse d'huile essentielle mise en œuvre	0,79 ± 0,02 g	0,82 ± 0,01 g	0,55 g
Paramètres d'échantillonnage			
	Offline		Online
	Tenax TA® Pour COV	DNPH Pour COVO	
Debit d'échantillonnage	0.040 L/min	0.800 L/min	0.025 L/min
Séquençage des échantillonnages	Diffuseur électrique et par nébullisation De 0 à 2 h : ech. 10 min toutes les 30 min De 2h à 6h : ech 10 min toutes les heures		4 min toutes les 15 min
	Diffuseur par capilarité De 0 à 1 h : ech. toutes les 15 min De 1 à 5 h : ech. toutes les 1 h De 8 à 60 h : ech. 1 h à 6 h, puis 8 h, puis 12 h		

5.3.2. Caractéristiques de la chambre d'essais d'émission de 1m³

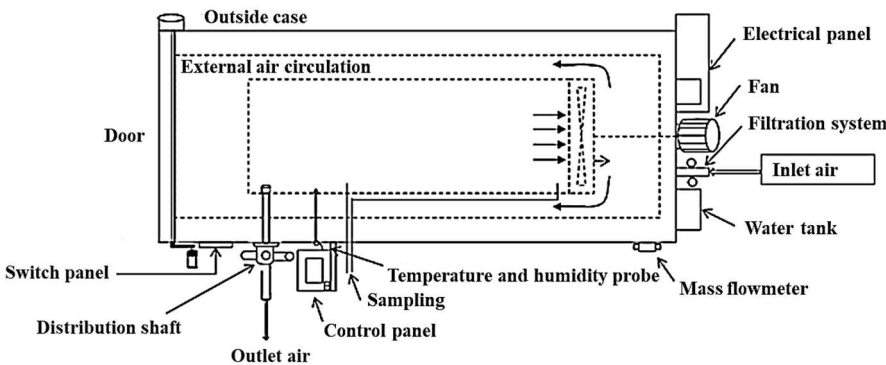


Figure 4 : Schéma et caractéristiques techniques de la chambre d'essai d'émission de 1 m³

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été menées dans une chambre expérimentale d'un volume de 1 m³ (Vötsch VCE1000 Classic) conforme aux normes ISO 16000-9 (2006). La chambre est conditionnée à une température, une humidité et un taux de renouvellement d'air (TRA) respectivement contrôlés à 23 ± 1 °C, 50 ± 5 % et 0,3 ± 0,05 h⁻¹. L'humidité et la température sont définies conformément à la norme ISO 16000-9. Le TRA est identique à celui des conditions d'utilisation en ventilation naturelle de la pièce expérimentale IRINA de 40 m³ (essais décrits dans le chapitre 6) afin de permettre une comparaison plus facile entre les deux enceintes. Cette valeur de TRA correspond au 25ème percentile rapporté dans les logements français par l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI). Les caractéristiques de la chambre d'essai d'émission de 1 m³ sont présentées sur la Figure 4. Avant de charger la chambre d'essai avec le produit sélectionné, des mesures à blanc ont été effectuées pour déterminer les niveaux de fond en COV, spécifiquement en COV terpéniques et COV oxygénés.

5.3.3. Méthodologies analytiques

Les mesures off-line sont effectuées avec des cartouches Tenax TA® et des cartouches Supelco de silice imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) selon les normes ISO 16000-3 et 16000-6^{23, 24}. Les prélèvements sont contrôlés par une pompe reliée à un contrôleur de débit massique à des débits et des durées spécifiquement optimisées pour chaque type de diffuseur testé (Tableau 7). À noter que des expériences préliminaires ont permis d'optimiser le débit d'échantillonnage et le temps d'échantillonnage pour éviter toute percée des analytes sur les cartouches. L'échantillonnage off-line avec les deux types de cartouches est réalisé avec des connexions en parallèles utilisant des lignes d'échantillonnage distinctes. Ces lignes d'échantillonnage sont contrôlées par une même pompe mais deux contrôleurs de débit.

Les cartouches Tenax TA® échantillonnées sont désorbées à l'aide d'un instrument de désorption thermique PerkinElmer® (TD) (modèle: Turbo Matrix 350) couplé à un chromatographe en phase gaz 7890A d'Agilent Technologies. Les composés désorbés sont transférés thermiquement sous hélium et focalisés sur un piège Carbotrap B et C à 5 °C. L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été réalisée en utilisant une colonne chromatographique Restek Rtx®-1 (Crossbond® 100 % diméthyl polysiloxane) (60 m x 320 µm, 1 µm d'épaisseur de film) connectée à deux détecteurs différents (i) un FID (détecteur à ionisation de flamme) pour la quantification et (ii) MS (spectromètre de masse) (Agilent Technologies 5975B inerte MSD) pour l'identification des composés (mode SCAN). La limite de détection typique de cet instrument (TD-GC-FID / MS) pour les COV avec les conditions d'échantillonnage mentionnées est de 0,1 ppb. L'étalonnage est réalisé par dopage d'un tube d'adsorbant par des mélanges dilués de 27 COV terpéniques, fournis individuellement par Sigma-Aldrich®.

Les composés carbonylés sont extraits des cartouches DNPH avec 3 mL d'acétonitrile et analysés avec un chromatographe en phase liquide (HPLC) Thermo Dionex Ultimate U3000. Les composés sont élués sur une colonne pour carbonylés Acclaim RSLC (2,1 x 150 mm) et détectés par absorption UV à longueur d'onde variable. L'étalonnage des carbonylés est réalisé à l'aide de solutions standard certifiées de haute pureté (aldéhyde / cétone-DNPH stock standard-13). Compte tenu de ces conditions, la limite de détection typique pour les composés carbonylés est de 0,01 ppb.

Les mesures on-line sont effectuées avec un système de chromatographie en phase gazeuse compacte (C-GC / FID) (modèle: Global Analyzer Solutions CGC4) avec une colonne Restek-VMS (phase exclusive Crossbond®) (15 m x 0,32 mm ID, 1,8 µm d'épaisseur de film). Ce système est couplé à un FID pour la quantification des composés. Cet instrument on-line est équipé d'un système d'échantillonnage automatisé de l'air à un débit de 0,025 L.min⁻¹ pendant 4 min toutes les 15 minutes. Les analytes sont focalisés sur un adsorbant multicouche (modèle: General Purpose Hydrophobic de Markes International®) et transférés dans la colonne sous hélium à 280 °C. Plusieurs paramètres C-GC / FID ont été optimisés au préalable par l'injection de COV terpéniques individuels vaporisés dans un canister de 6 L (Modèle: Silonite® d'Entech). Les limites de détection typiques de cet instrument pour les COV terpéniques avec les conditions d'échantillonnage mentionnées sont de 0,1 ppb.

5.3.4. Inter-comparaison des instruments d'analyse

Puisqu'aucun étalon gazeux n'est disponible commercialement pour l'étalonnage des COV terpéniques sur un instrument de type C-GC / FID, une méthodologie d'étalonnage spécifique a été développée. Cette méthode repose sur le raccordement de la sensibilité du C-GC / FID (on-line) par rapport à un TD-GC-FID / MS (off-line), considéré comme analyseur de référence. Les réponses du TD-GC-FID / MS sont préalablement étalonnées via des cartouches Tenax TA® dopées avec des solutions standard de COV

terpéniques liquides. Les COV terpéniques sont identifiés à l'aide du détecteur MS et quantifiés à l'aide du détecteur FID. Une corrélation entre le signal C-GC / FID et la réponse quantitative TD-GC-FID / MS est obtenue grâce à des échantillonnages simultanés dans la chambre d'essai d'émission de 40 m³. Pour chaque COV terpénique, la concentration déterminée par le système quantitatif off-line est tracée en fonction de l'aire de pic obtenu en C-GC / FID. Pour tous les COV terpéniques détectés, une corrélation linéaire est observée avec des coefficients variant de 21 à 124. Ces coefficients sont utilisés pour l'analyse quantitative des COV terpéniques par C-GC / FID.

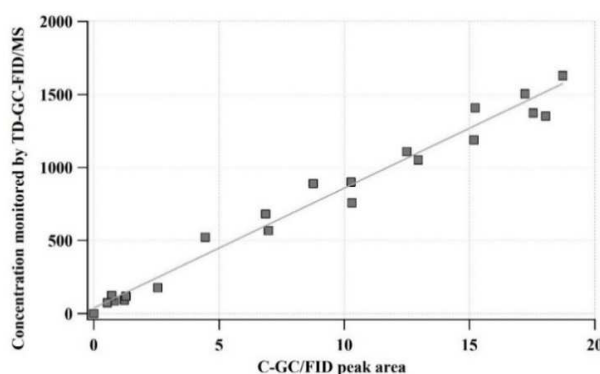


Figure 5 : Evolution de la concentration en α -pinène mesurée par TD-GC-FID / MS off-line en fonction de l'aire du pic obtenu par C-GC / FID on-line pour l' α -pinène (coefficient de corrélation = 85)

5.4. Emissions des COV terpéniques de l'huile d'arbre à thé (produit H1) par les diffuseurs transitoires en chambre d'essai d'émission de 1 m³

5.4.1. Profils d'émission en COV terpéniques totaux

La dynamique temporelle des concentrations totales en COV terpéniques issues des deux diffuseurs transitoires (diffuseurs électriques et diffuseur par nébulisation) est reportée Figure 6. Parmi les 15 composés terpéniques identifiés et quantifiés dans la composition liquide de l'huile d'arbre à thé, seuls 12 sont détectés dans la phase gazeuse lors de la mise en œuvre des deux diffuseurs transitoires. Les trois constituants qui ne sont pas détectés en phase gazeuse sont : l'aromadendrene, le varidiflorene et le β -cadinene. Il est suggéré que ces molécules (sesquiterpènes) restent en phase liquide, car leurs propriétés physiques et chimiques peuvent limiter leur transfert de masse de la phase liquide à la phase gazeuse.

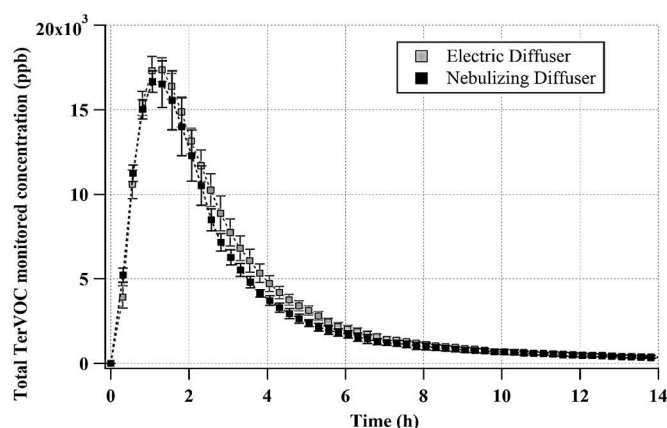


Figure 6 : Évolution des concentrations totales en COV terpéniques d'huile d'arbre à thé émises par les diffuseurs électriques et par nébulisation en fonction du temps
($T = 23^\circ\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3 , analyse en ligne par C-GC-FID).

Bien que les deux dispositifs transitoires (diffuseurs électriques et par nébulisation) soient caractérisés par des mécanismes de diffusion différents, ils montrent des profils temporels d'émission analogues (Figure 6). Ces profils sont caractérisés par trois phases principales associées au processus de diffusion: (i) une augmentation rapide des concentrations totales en COV terpéniques, confirmant la vaporisation intense des terpènes de l'huile d'arbre à thé jusqu'à ce que les concentrations maximales soient atteintes, (ii) une

tendance décroissante primaire associée à l'épuisement progressif de la source de COV et l'élimination des COV de la chambre expérimentale, et (iii) une dernière étape décroissante associée à l'évacuation des terpènes émis par le renouvellement d'air et l'éventuelle perte de ces composés sur les parois.

En ce qui concerne les niveaux d'émission, les concentrations maximales des COV terpéniques totaux atteignent respectivement $17\,350 \pm 710$ ppb et $16\,660 \pm 630$ ppb pour les diffuseurs électriques et par nébulisation. Compte tenu des valeurs des écart types calculés, les deux diffuseurs sont caractérisés par des concentrations maximales équivalentes. De plus, les concentrations maximales sont atteintes environ 90 minutes après la mise en fonctionnement des diffuseurs. Les concentrations totales maximales en COV terpéniques sont nettement supérieures aux concentrations usuelles des COV en air intérieur, et ce, de trois ordres de grandeur. **Les diffuseurs transitoires d'huiles essentielles peuvent donc être considérées comme des sources intenses de COV dans les environnements intérieurs.**

5.4.2. Profils d'émission individuels des COV terpéniques

Les profils temporels individuels de concentrations de neuf monoterpènes et de deux alcools terpéniques ont été caractérisés. Parmi ces composés, les trois principaux COV terpéniques détectés lors de la diffusion de l'huile d'arbre à thé par chauffage électrique ou nébulisation, soient le α -terpinène, l' β -terpinène et l' β -pinène. Leurs profils sont présentés Figure 7 et caractérisés par les trois mêmes phases que celles observées pour le profil de concentration totale de COV terpéniques (Figure 6). Les concentrations maximales individuelles des COV terpéniques majoritaires sont, pour la diffusion électrique 5900 ± 125 ppb pour le α -terpinène, 5090 ± 200 ppb pour l' β -terpinène et 1600 ± 80 ppb pour l' β -pinène. Les concentrations maximales observées pour le diffuseur par nébulisation se situent dans la même gamme de concentrations que celles du diffuseur électrique, comme le confirment les rapports de concentration indiqués dans le Tableau 8.

Des dynamiques d'émission très différentes sont mises en évidence parmi les terpènes individuels. En comparant deux molécules aux propriétés chimiques et physiques distinctes, telles que l' β -pinène et le 4-terpinéol (Figure 7), les profils de concentration sont particulièrement contrastés.

En effet, le profil de la courbe pour l' β -pinène est caractérisé par une forte augmentation, avec une concentration maximale clairement observée à seulement 0,56 h, alors que la concentration de 4-terpinéol reste négligeable dans les premières minutes de diffusion et se caractérise par un pic d'émission large, conduisant à une concentration maximale faiblement marquée après environ 5 h de diffusion.

De plus, pour les deux dispositifs de diffusion transitoires, 10 heures après le début de l'émission, la concentration en phase gazeuse du 4-terpinéol représente toujours près de 40 % de la concentration maximale, tandis que l' β -pinène est complètement évacué de la phase gazeuse au-delà de 4 heures.

Par conséquent, le 4-terpinéol a une cinétique d'émission particulièrement lente par rapport aux autres COV terpéniques majoritaires. Pour les autres COV majeurs, à savoir le α -terpinène, l' β -terpinène et l' β -terpinolène, des dynamiques de concentration analogues à celle de l' β -pinène sont mises en évidence.

L'étude des profils individuels de concentration suggère que la dynamique du transfert liquide-gaz est déterminée par (i) les propriétés physiques et chimiques intrinsèques des COV terpéniques individuels et (ii) l'abondance des COV terpéniques individuels dans l'huile essentielle pure.

Bien que les COV terpéniques présentent des profils d'émission différents, le comportement individuel d'un COV lui est propre et ne semble pas être influencé par le mécanisme de diffusion (Figure 7).

En effet, pour chaque COV, les profils observés pour les diffuseurs électriques et par nébulisation sont similaires. Cette observation peut être nuancée pour le 4-terpinéol, pour lequel on note un ratio de concentration entre les diffuseurs électriques et par nébulisation légèrement supérieur à 1 (1,38). Le chauffage électrique semble favoriser légèrement plus le transfert en phase gazeuse que la nébulisation. Ceci est tout à fait cohérent avec la tension de vapeur du 4-terpinéol, relativement plus importante que celle des autres composés.

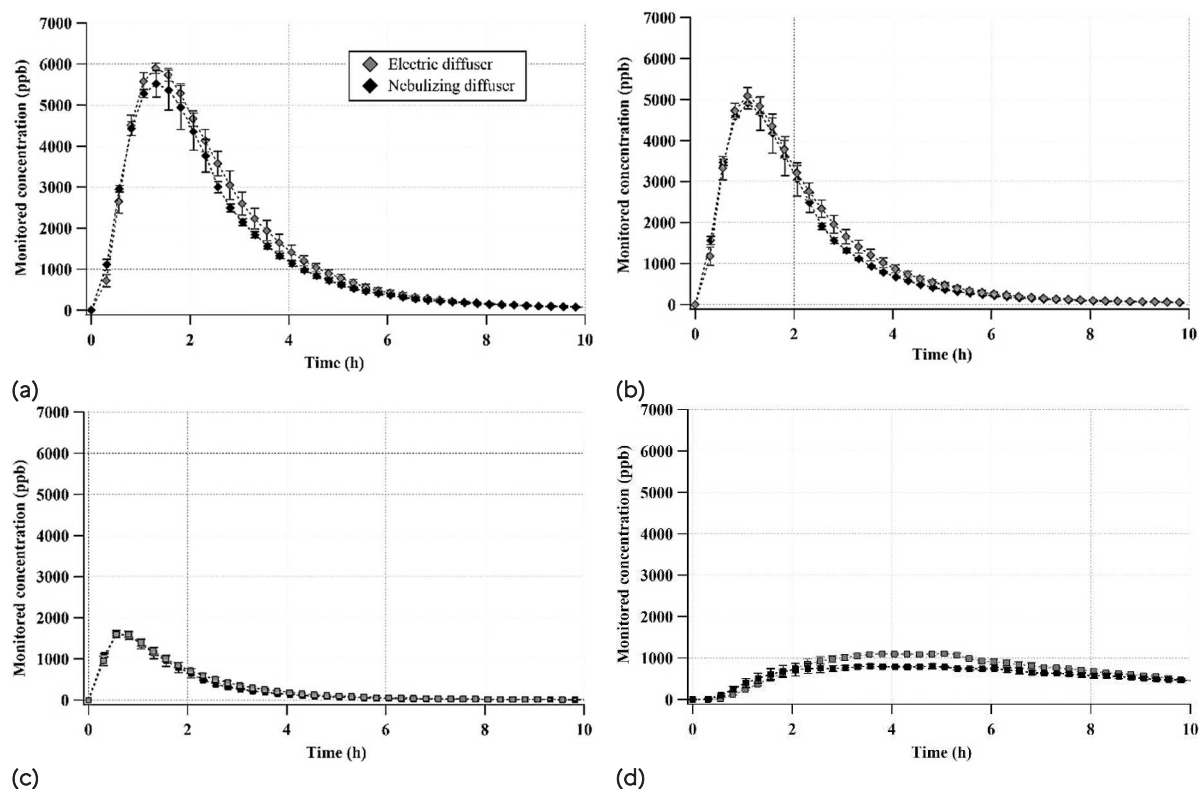


Figure 7 : Évolution des concentrations de (a) γ -terpinène, (b) α -terpinène, (c) α -pinène et (d) 4-terpinéol en fonction du temps lors de la diffusion de l'huile d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique (symboles gris) et du diffuseur par nébulisation (symbole noir)

($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3 , analyse par C-GC-FID).

Tableau 8 : Caractéristiques d'émission des 6 terpènes majoritaires par diffusion électrique et par nébulisation de l'huile d'arbre à thé

($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume chambre = 1 m^3).

Huile d'arbre à thé / diffuseurs transitoires				
Terpènes majoritaires	Concentration max. (ppb) $\pm$ SD		Temps Conc. max. (h)	k_D taux de dépôt (h^{-1})
	Électrique / Nébulisation	Ratio concentration Électrique / Nébulisation	Électrique / Nébulisation	Électrique / Nébulisation
α -terpinène	5900 $\pm$ 125 / 5520 $\pm$ 330	1.07	1.31 / 1.31	0.31 / 0.31
β -terpinène	5090 $\pm$ 200 / 4900 $\pm$ 145	1.04	1.06 / 1.06	0.34 / 0.35
α -pinène	1600 $\pm$ 80 / 1600 $\pm$ 85	1.00	0.56 / 0.56	0.38 / 0.38
β -terpinolène	1530 $\pm$ 30 / 1400 $\pm$ 100	1.09	1.56 / 1.56	0.26 / 0.23
eucalyptol	1490 $\pm$ 120 / 1340 $\pm$ 150	1.11	1.31 / 1.31	0.31 / 0.31
4-terpinéol	1100 $\pm$ 20 / 800 $\pm$ 45	1.38	5.06 / 4.82	N.D

N.D.: non déterminé

Il est à noter que, dans le cadre du projet européen Emissions, Exposure Patterns and Health Effects of Consumer Products in the EU (EPHEC)^{25, 26, 27}, une méthodologie d'évaluation des risques sanitaires a été développée pour le limonène et l' α -pinène afin d'estimer leurs niveaux d'exposition critiques (CEL) à court et à long terme. Dans le projet EPHEC, ces valeurs ont été établies respectivement à 810 ppb et 1620 ppb pour l' α -pinène et le limonène.

Les résultats présentés dans cette section montrent que la diffusion de l'huile d'arbre à thé par des dispositifs transitoires peut générer des concentrations en α -pinène en air intérieur dépassant d'un ordre de grandeur la CEL.

5.4.3. Profils temporels des COV oxygénés

Les composés carbonylés sont suivis au cours de chaque essai de diffusion. L'acétone, le méthylglyoxal, l'ortho-tolualdéhyde, le para-tolualdéhyde, le glyoxal et le 2,5-diméthylbenzaldéhyde sont identifiés et quantifiés au cours de la diffusion d'huile d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique et du diffuseur par nébulisation. Concernant le diffuseur électrique, les trois principaux composés carbonylés suivis en phase gazeuse sont l'acétone, le méthylglyoxal et l'ortho-tolualdéhyde. Leurs concentrations maximales respectives sont de 840 ± 55 , 600 ± 85 et 175 ± 10 ppb ; elles sont observées à 1,1 h pour l'acétone et à 0,6 h pour le méthylglyoxal et l'ortho-tolualdéhyde. Le dispositif de nébulisation est caractérisé par les mêmes composés carbonylés majeurs avec des concentrations maximales à des temps analogues. Les concentrations maximales sont du même ordre de grandeur, confirmant que les caractéristiques d'émission des diffuseurs électriques et par nébulisation sont équivalentes. L'hydro-distillation de plantes aromatiques peut induire la génération de produits de décomposition comme l'acétone, le méthanol, les acides gras de faible poids moléculaire et les phénols. Les aldéhydes et les cétones observés peuvent donc potentiellement provenir du processus d'extraction. En raison du système de chauffage utilisé dans le diffuseur électrique, certains composés carbonylés pourraient provenir d'une éventuelle dégradation thermique des terpènes. Cependant, des profils d'émission équivalents d'aldéhydes et de cétones sont mis en évidence quel que soit le mécanisme de diffusion : avec chauffage (diffuseur électrique) ou sans chauffage (diffuseur de nébulisation). La formation de composés carbonylés ne peut donc pas être attribuée à une décomposition thermique.

5.5. Détermination des taux d'émission des COV terpéniques lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par les diffuseurs transitoires

5.5.1. Equation de conservation de la masse : des profils de concentration aux profils de taux d'émission

La détermination du taux d'émission d'une source de COV est importante car : (i) elle fournit des informations clés pour comprendre et caractériser le processus d'émission d'un polluant en air intérieur, (ii) c'est un paramètre représentatif qui peut être extrapolé à des cas réels, permettant ainsi la prédiction des émissions de polluants dans d'autres scénarios, enfin (iii) il est nécessaire pour l'évaluation de l'exposition individuelle.

Les concentrations des polluants en air intérieur sont régies par divers processus, intégrant la ventilation, les sources d'émission et la transformation des polluants, comme les taux de perte sur les surfaces et les réactions chimiques. Par conséquent, la dynamique des polluants doit être appréhendée en tenant compte de la contribution de chaque processus de manière distincte. Dans un environnement intérieur typique, la variation de concentration d'un COV donné est déterminée par l'équation de conservation de masse proposée dans l'Équation 1.

Équation 1

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[X]_{ext}}{dt} + \frac{d[X]_E}{dt} - \frac{d[X]_{surf}}{dt} + \frac{d[X]_{Des}}{dt} + \frac{d[X]_{React.Hom}}{dt} + \frac{d[X]_{React.Het}}{dt}$$

Avec $\frac{d[X]}{dt}$ la variation de concentration en phase gazeuse ;
 $\frac{d[X]_{ext}}{dt}$ le terme de perte par renouvellement d'air ;
 $\frac{d[X]_E}{dt}$ le terme source ;
 $\frac{d[X]_{surf}}{dt}$ le terme de perte sur les surfaces ;
 $\frac{d[X]_{Des}}{dt}$ le terme de désorption des parois ;
 $\frac{d[X]_{React.Hom}}{dt}$; $\frac{d[X]_{React.Het}}{dt}$ les termes de réactivité homogène et hétérogène.

Dans des environnements contrôlés, tels que la chambre d'essai utilisée pour nos expériences, plusieurs processus explicités par l'Équation 1 peuvent être exclus. Premièrement, la concentration de l'un des principaux oxydants, l'ozone, est suivie en continu dans la chambre d'essai avant, pendant et après les expériences. Le niveau d'ozone reste inférieur à la limite de détection de l'analyseur (0,4 ppb) pour tous les essais, ce qui suggère que la contribution des réactivités homogènes et hétérogènes induites par l'ozone peut être négligée.

Harb et al.²⁸ et Haghighat et De Bellis²⁹ ont montré que l'acier inoxydable est le matériau le plus largement utilisé dans les chambres expérimentales dédiées aux études portant sur la qualité de l'air en raison de

son inertie. En effet, l'utilisation d'acier inoxydable minimise les réactions de surface des COV terpéniques potentiellement déposés sur les parois de la chambre. Ce point est appuyé dans nos travaux par le fait qu'aucun autre terpène que ceux identifiés dans la composition liquide et aucun autre COV carbonyle que ceux rapportés dans la littérature comme issus de l'extraction des huiles essentielles n'ont été détectés dans la phase gazeuse de la chambre d'essai d'émission. Par conséquent, la réactivité de surface sur l'acier inoxydable n'est pas prise en compte. Par ailleurs, les phénomènes de désorption sont des processus endothermiques. Dans un environnement à température contrôlée, les processus d'adsorption des COV terpéniques sont suggérés comme irréversibles et les phénomènes de désorption sont considérés comme négligeables.

Par conséquent, lors de nos essais de diffusion, les concentrations en COV terpéniques dans la chambre d'essais d'émission sont principalement contribué par (i) le taux de renouvellement d'air, (ii) le taux d'émission des sources de COV, et (iii) la perte sur les parois internes de la chambre (k_D). L'Équation 2 peut donc être utilisée pour décrire la concentration résultante $[X]$ des COV dans la chambre. La détermination des taux d'émission de COV terpéniques à partir de leurs profils de concentration nécessite donc de séparer la contribution du taux de renouvellement d'air de celle de leurs taux de dépôt aux parois respectifs au niveau des termes puits.

Équation 2

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[X]_{ext}}{dt} + \frac{d[X]_E}{dt} - \frac{d[X]_{surf}}{dt}$$

Taux de renouvellement d'air / Le renouvellement d'air induit l'extraction des espèces par le système de ventilation de la chambre. Il est caractérisé par la constante de renouvellement d'air k_{AER} exprimée en h^{-1} . Il peut être soit calculé en tenant compte du débit de ventilation et du volume de la chambre, soit déterminé expérimentalement à l'aide d'un gaz traceur approprié. Sur la base du débit de ventilation d'entrée de notre chambre expérimentale, k_{AER} est ajusté à $0,3 h^{-1}$ pour tous les essais.

Équation 3

$$\frac{d[X]_{ext}}{dt} = -k_{AER} \times [X]$$

Taux d'émission / Le taux d'émission de l'espèce X est déterminé par son transfert depuis un élément émissif par unité de temps, il est représenté par τ (t) (Équation 4). Dans le cas de la diffusion d'huiles essentielles, le taux d'émission massique est déterminé à l'aide de l'Équation 4, où m_p est la masse d'huile d'arbre à thé utilisée dans le diffuseur exprimé en gramme et $V_{chambre}$ correspond au volume de la chambre expérimentale en m^3 :

Équation 4

$$\frac{d[X]_{ext}}{dt} = -k_{AER} \times [X]$$

Dépôt sur les surfaces internes de l'enceinte expérimentale / Ce phénomène correspond à l'adsorption de COV terpéniques depuis la phase gazeuse vers les parois internes de l'enceinte. L'adsorption non réactive des COV terpéniques sur les parois peut être caractérisée par le taux de dépôt k_D exprimé en h^{-1} . L'adsorption dépend également de la concentration de l'espèce en phase gazeuse X, comme indiqué dans l'Équation 5. Notons que k_D dépend spécifiquement du couple matériau - COV; il a été évalué pour chaque série d'essai afin de fournir une évaluation complète de son impact sur les concentrations en COV terpéniques dans la phase gazeuse.

Équation 5

$$-\frac{d[X]_{surf}}{dt} = -k_D \times [X]$$

En tant que sources finies de COV terpéniques, les diffuseurs transitoires d'huiles essentielles peuvent s'épuiser. Lorsque la source de terpène est épuisée, les deux seuls déterminants des concentrations en COV terpéniques dans la chambre d'essai sont (i) le renouvellement de l'air, avec un taux de décroissance connu (k_{AER}) et (ii) le dépôt sur les parois, caractérisé par le taux de dépôt (k_D), qui doit être déterminé. La situation correspondante est décrite dans l'Équation 6 par la forme linéarisée et simplifiée de l'Équation 2. Le taux de renouvellement d'air est fixé à $0,3 h^{-1}$ dans notre chambre d'essai d'émission. La méthodologie pour déterminer k_D peut être illustrée en utilisant le profil temporel du y-terpinène émis par le diffuseur de nébulisation illustré sur la Figure 8. Après 3 heures de diffusion, le profil du y-terpinène montre que le maximum d'émission est dépassé, les données expérimentales situées à l'intérieur de

l'encadré (Figure 8) correspondent à la phase de décroissance de la concentration en γ -terpinène uniquement contribué par les termes de perte caractérisés par k_{AER} et k_D . A partir de l'Équation 6, cette série de données réduite est représentée sur la Figure 8 par $\ln([\gamma\text{-terpinène}])$ en fonction du temps (h). La forme linéaire atteste d'un processus de déclin de pseudo-premier ordre. La pente de la droite reportée sur la Figure 8 correspond donc à la somme de k_{AER} et k_D . Puisque k_{AER} est une constante expérimentale connue et maîtrisée, le taux de dépôt du γ -terpinène dans nos conditions expérimentales peut être déterminé comme $k_D(\gamma\text{-terpinène}) = 0,25 \text{ h}^{-1}$.

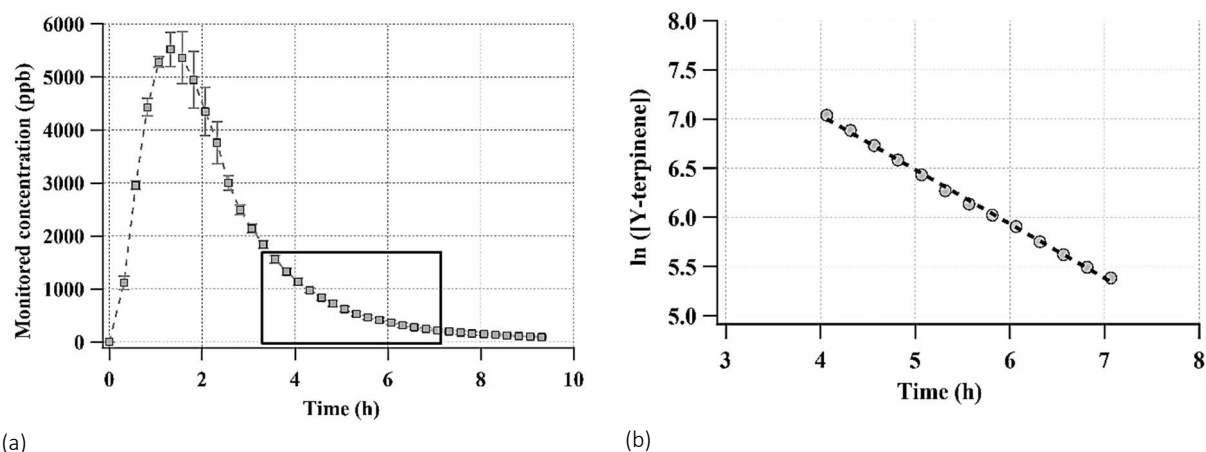


Figure 8 : a) Evolution de la concentration en γ -terpinène (ppb) en fonction du temps lors de la diffusion d'huile d'arbre à thé (produit H1) à l'aide du diffuseur par nébulisation ($T = 23^\circ \text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3 \text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3 , analyse par C-GC-FID); la série de données encadrée correspond au déclin de la concentration en γ -terpinène au-delà de l'épuisement de sa source. b) Evolution de $\ln([\gamma\text{-terpinène}])$ en fonction du temps (h); NB: seules les séries de données encadrée sont prises en compte pour ce tracé.

Équation 6

$$\ln(X(t)) = -(k_{AER} + k_D) \times t + A, \text{ avec } A = \text{constante}$$

Le taux de dépôt k_D de chacun des cinq principaux COV terpéniques émis a été déterminé expérimentalement au cours de la diffusion électrique et de la diffusion par nébulisation. Les résultats sont reportés dans le Tableau 8 pour les deux diffuseurs. (i) Pour un terpène donné, le type de diffuseur transitoire n'a aucun impact sur le taux de dépôt des COV terpéniques. Ce processus ne dépend que des caractéristiques du COV considéré et de la nature des parois de la chambre. (ii) D'un terpène à l'autre, les taux de dépôt varient de $0,23$ à $0,38 \text{ h}^{-1}$. Ces valeurs montrent clairement que, pour interpréter de façon fiable les profils de concentration, les taux de dépôt des COV terpéniques sur les parois de la chambre doivent être déterminés. En effet, leur impact sur les concentrations résultantes est du même ordre de grandeur que celui du taux de renouvellement d'air ($k_{AER} = 0,3 \text{ h}^{-1}$). Sur la base du Tableau 8, on peut souligner que l' γ -pinène présente la plus forte affinité pour les parois de la chambre. Plusieurs études ont été menées pour évaluer les interactions des terpènes avec les matériaux du bâti. Ces investigations ont montré que l'intensité du processus d'adsorption peut varier en fonction (i) de la structure moléculaire de l'espèce considérée, (ii) des propriétés physiques et chimiques du substrat solide et (iii) des conditions environnementales, principalement la température et l'humidité^{30, 31, 32, 33, 34}. Par exemple, Springs et al.³⁵ ont montré que le nombre de moles de terpènes adsorbées par unité de surface a tendance à diminuer avec l'humidité relative (HR), suggérant des interactions compétitives avec les molécules d'eau pour les sites d'adsorption.

Des profils de concentrations au profils d'émission / L'équation de conservation de la masse dans les conditions expérimentales de cette étude pour l'émission d'huiles essentielles à l'aide de diffuseurs transitoires est décrite par l'Équation 7, où $[X]$ est la concentration de l'espèce X , m_p est la masse appliquée d'huile d'arbre à thé, $V_{chambre}$ correspond au volume de la chambre (m^3), et k_{AER} et k_D sont les taux de perte en h^{-1} des espèces X liées respectivement au renouvellement de l'air et au dépôt sur les parois.

Équation 7

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{\tau(t) \times V_{chambre}}{m_p} - (k_{AER} + k_D) \times [X]$$

A partir de l'Équation 7, le taux d'émission d'un COV terpénique donné est obtenu à partir de son profil de concentration, corrigé par le taux de renouvellement d'air et par le taux d'épuisement. La Figure 9 montre l'évolution temporelle du γ -terpinène émis par l'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur par nébulisation. La concentration du γ -terpinène suivie dans la chambre expérimentale est représentée à l'aide de carrés noirs sur la Figure 9. Dans un premier temps, ce profil brut est corrigé par le taux de renouvellement d'air. Cela conduit au profil du γ -terpinène qui aurait été observé si aucun COV n'avait été extrait par ventilation de la chambre (carrés gris clair sur la Figure 9). Deuxièmement, ce dernier profil est corrigé par le taux de dépôt du γ -terpinène aux parois. Ce profil final correspond au profil de concentration du γ -terpinène si aucun γ -terpinène n'était perdu, ni sur les parois de la chambre, ni par renouvellement d'air (cercles gris foncé sur la Figure 6). En conséquence, ce profil ne résulte que de l'émission de γ -terpinène. Par conséquent, le moment où le γ -terpinène atteint un état stationnaire indique la fin de l'émission de γ -terpinène à partir de l'huile diffusée. C'est ce profil final qui peut être utilisé pour calculer le taux d'émission du γ -terpinène selon l'Équation 8.

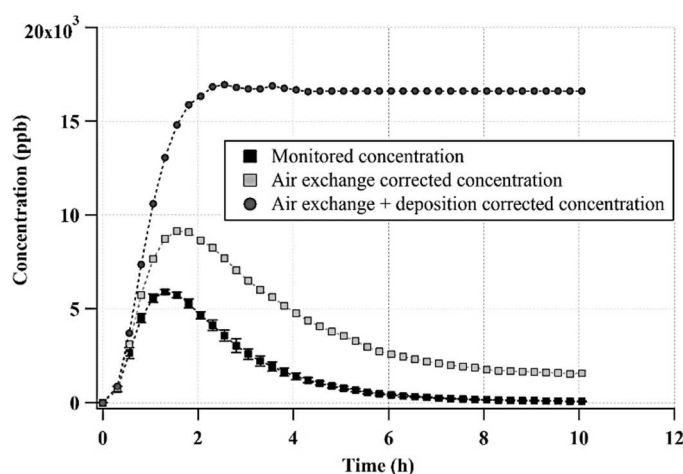


Figure 9: Évolution de la concentration en γ -terpinène (ppb), de la concentration corrigée par le taux de renouvellement d'air (ppb) et par le taux de renouvellement + le taux de perte du γ -terpinène au parois de la chambre d'essai d'émission (ppb) en fonction du temps (h) au cours de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide d'un diffuseur par nébulisation.
 *($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3).

Équation 8

$$\tau(t) = \frac{V_{\text{chambre}}}{m_p} \times \frac{(C_{i+1} - C_i)}{(t_{i+1} - t_i)}$$

5.5.2. Profils temporels des taux d'émission des terpènes pour les diffuseurs transitoires

A partir de l'Équation 8, l'évolution temporelle des taux d'émission massiques est déterminée pour chaque dispositif de diffusion et pour chaque COV terpénique émis. Les diffuseurs transitoires (électrique et par nébulisation) présentent des profils similaires. L'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois principaux terpènes (γ -terpinène, β -terpinène et β -pinène) est représentée sur la Figure 10.

Elle permet de déterminer :

- (i) le temps nécessaire pour atteindre le taux d'émission maximal (allant de 0,3 à 0,8 pour l' β -pinène, l' β -terpinène et le γ -terpinène),
- (ii) la valeur maximale du taux d'émission (allant d'environ 17 à environ 82 pour l' β -pinène, l' β -terpinène et le γ -terpinène),
- (iii) le temps d'épuisement de la source d'émission (allant de 1,3 à 2,8 heures pour l' β -pinène, β -terpinène et γ -terpinène).

Notons que, considérant le diffuseur par nébulisation, le processus d'émission de l' β -pinène a une durée 2,2 fois inférieure que celle du γ -terpinène. Ces observations confirment qu'un processus d'émission plus rapide caractérise les monoterpènes, qui se distinguent par une pression de vapeur plus élevée et une

masse molaire plus faible. Le Tableau 9 rassemble les taux d'émission maximaux déterminés expérimentalement pour les 5 principaux terpènes majoritairement libérés. Les deux premières séries de données concernent respectivement le diffuseur électrique et par nébulisation. Le terpène principalement émis pour chaque diffuseur est indiqué en gras dans le tableau.

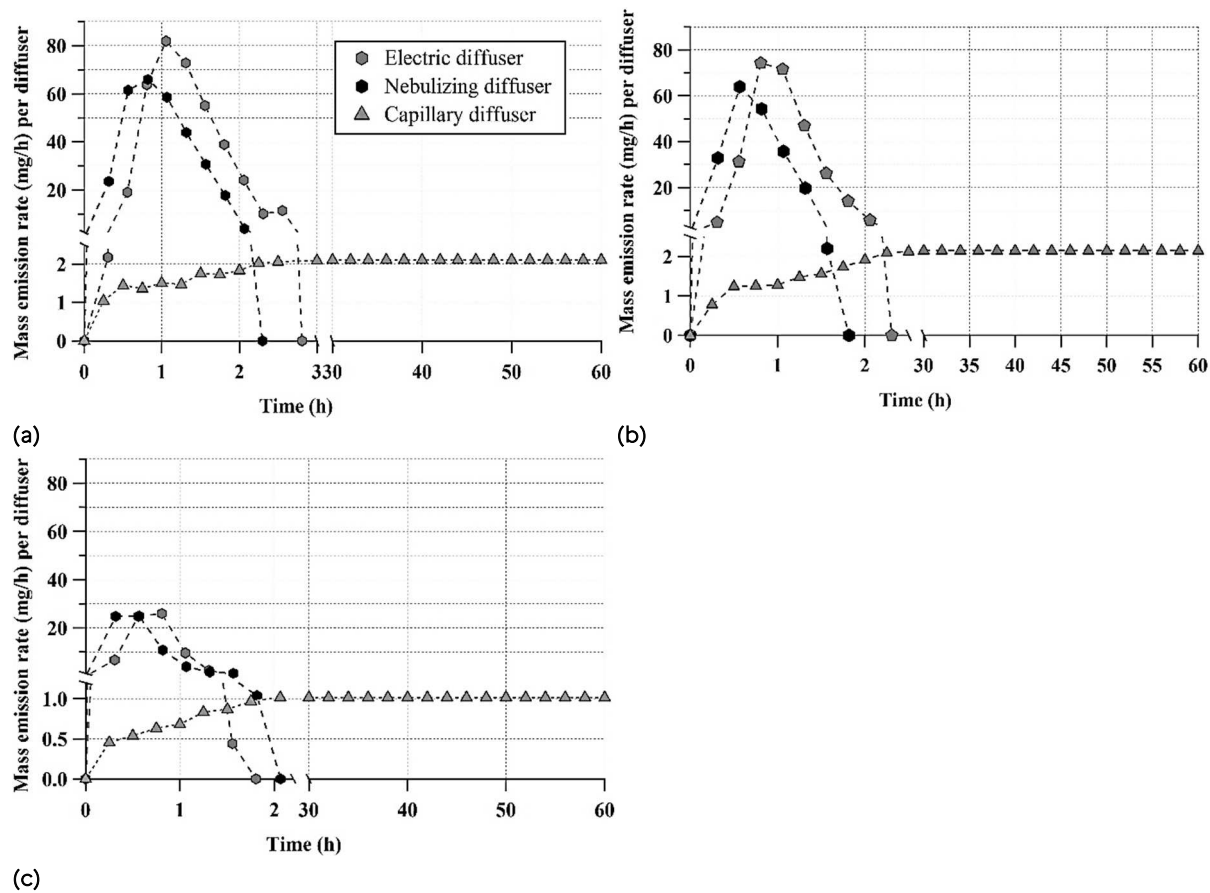


Figure 10 : Evolution des taux d'émission massiques du (a) γ -terpinène, (b) α -terpinène et (c) α -pinène en fonction du temps lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide d'un diffuseur électrique, par nébulisation et par capillarité ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3).

Une évaluation exhaustive de l'impact de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé par des diffuseurs transitoires dans un environnement confiné a été réalisée, elle comprend (i) les profils de concentration mesurés expérimentalement pour les espèces détectées, (ii) la méthodologie de calcul pour l'évaluation de leur taux d'émission massique. Dans la section suivante, une analyse équivalente est menée un dispositif de diffusion par capillarité, i.e. diffusion continue.

Tableau 9 : Comparaison des taux d'émission massiques (mg / h) par gramme d'huile essentielle d'arbre à thé diffusée par (i) un diffuseur électrique, (ii) un diffuseur par nébulisation, et (iii) un diffuseur par capillarité.

Taux d'émission massique maximal exprimé en mg/h par gramme d'huile essentielle			
Composé	Diffuseur électrique	Diffuseur par nébulisation	Diffuseur par capillarité
γ-Terpinène	81,8	66,0	3,8
β-Terpinène	74,3	64,0	3,9
β-Pinène	26,0	25,0	1,8
β-Terpinolène	19,0	16,4	3,1
Eucalyptol	20,7	17,3	1,0

5.6. Détermination des taux d'émission des COV terpéniques lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par un diffuseur continu

5.6.1. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par le diffuseur par capillarité

Lors de la mise en œuvre du diffuseur par capillarité avec de l'huile essentielle d'arbre à thé en chambre d'essai d'émission de 1 m³, les douze mêmes terpènes que précédemment (neuf monoterpènes et trois alcools terpéniques) sont détectés en phase gazeuse. La Figure 11 montre le profil de la concentration totale des COV terpéniques (axe de gauche) ainsi que les profils de concentration des quatre terpènes individuels majoritaires (axe de droite), à savoir le γ -terpinène, l' β -terpinène, le 4-terpinéol et l' α -pinène. Concernant le diffuseur par capillarité, tous les profils d'émission, COV terpéniques totaux et terpènes individuels, sont caractérisés par deux phases principales : (i) une augmentation de la concentration en phase gazeuse et (ii) un régime de permanent des concentrations à l'intérieur de la chambre d'essai d'émission. Les régimes stationnaires confirment qu'un équilibre est atteint entre (i) les émissions du dispositif de diffusion, (ii) l'élimination des terpènes diffusés par renouvellement d'air et (iii) les pertes éventuelles sur les parois internes de la chambre expérimentale.

Pour le diffuseur continu, contrairement aux diffuseurs transitoires, aucun pic de concentration n'est observé, mais les concentrations maximales atteintes peuvent être définies à partir des régimes stationnaires observés sur la Figure 11. Une différence proche d'un ordre de grandeur est observée entre les concentrations maximales obtenues pour les diffuseurs transitoires et les concentrations à l'équilibre mesurées en utilisant le diffuseur continu. Une autre caractéristique des profils de COV terpéniques associés au diffuseur continu (Figure 11) est que le temps moyen pour atteindre le régime stationnaire peut dépasser 20 heures, tandis que pour les diffuseurs transitoires, les concentrations maximales sont atteintes en seulement 1 à 4 heures, selon le terpène considéré. Les dynamiques temporelles et les concentrations maximales atteintes sont donc extrêmement dépendantes du type de diffuseur mis en œuvre.

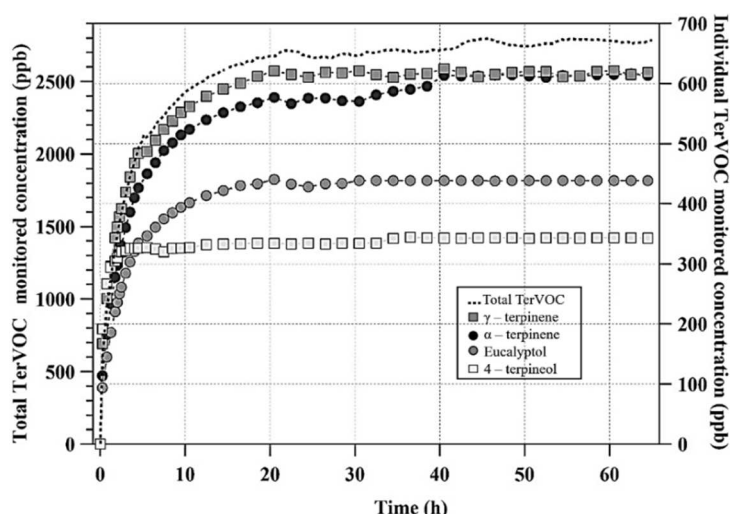


Figure 11 : Évolution des concentrations en γ -terpinène, β -terpinène, eucalyptol et 4-terpinéol et en COV terpéniques totaux en fonction du temps lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide du diffuseur par capillarité

($T = 23^\circ\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3).

Une fois le régime de diffusion stationnaire atteint par le diffuseur continu, les concentrations respectives de l' γ -terpinène, de l' β -terpinène, de l'eucalyptol et du 4-terpinéol sont respectivement de 610 ± 5 , 600 ± 20 , 340 ± 5 et 270 ± 10 ppb. À l'équilibre stationnaire, ces niveaux de concentration représentent respectivement 23, 21, 16 et 12 % de la concentration totale émise en COV terpéniques. Ces quatre terpènes prédominants représentent 72 % de la concentration totale en terpènes. Quel que soit le diffuseur, on peut observer que les deux mêmes terpènes sont majoritairement détectés en phase gazeuse : il s'agit, du γ -terpinène et de l' β -terpinène.

La prédominance de ces espèces peut s'expliquer par trois facteurs clés : (i) leur contribution massique significative dans la composition de l'huile essentielle d'arbre à thé à l'état liquide, (ii) leur volatilité et (iii)

leur affinité particulière pour le bâton diffuseur. Un comportement spécifique est observé pour le 4-terpinéol. L'huile essentielle d'arbre à thé sélectionnée contient principalement du 4-terpinéol, à 42,6 % en masse ; cependant, sa concentration à l'état d'équilibre ne représente que 12 % de la concentration totale des COV terpéniques émise au moment de la stabilisation.

Le comportement individuel des COV terpéniques diffusés par capillarité montre que le temps pour atteindre la concentration à l'état d'équilibre varie significativement d'un terpène à l'autre. En effet, les temps de stabilisation vont de 4 heures pour le 4-terpinéol à 27 heures pour l'eucalyptol. Pour le 4-terpinéol, cette observation contraste avec son comportement lorsqu'il est diffusé par des diffuseurs transitoires, car il est alors caractérisé par une émission retardée par rapport à celle des autres terpènes. Pour le diffuseur par capillarité, la première étape du processus d'émission repose sur la migration capillaire des terpènes à l'état liquide dans le bâton de bois en hêtre. Le comportement spécifique du 4-terpinéol pourrait être relié à sa capacité propre de diffusion capillaire dans le bâtonnet fibreux. Une fois de plus, les propriétés physiques et chimiques individuelles des COV terpéniques ont un impact direct sur leur diffusion. Les concentrations en phase gazeuse qui en résultent sont fonction des mécanismes de diffusion impliqués.

5.6.2. Profils temporels des taux d'émission des terpènes émis par le diffuseur par capillarité

Sur la base des profils individuels de concentration, le taux d'émission de chaque COV terpénique est déterminé pour le diffuseur par capillarité selon la méthodologie présentée dans la section 5.5.1, et adaptée au caractère continu des émissions du diffuseur par capillarité. Le processus d'émission associé à l'utilisation du diffuseur continu dans la chambre expérimentale est décrit par l'équation de conservation de la masse dans l'Équation 8, et les taux d'émission sont calculés à l'aide des paramètres préalablement décrits et déterminés.

Comme indiqué sur la Figure 10, pour le diffuseur par capillarité, les taux d'émission atteignent un état stationnaire après respectivement 3, 2,5 et 1,7 heures de diffusion, pour le γ -terpinène, l' β -terpinène et l' α -pinène. À l'issue du régime stationnaire, les taux d'émission atteignent une valeur de 2 mg/h pour le γ -terpinène et l' β -terpinène et d'environ 1 mg/h pour l' α -pinène. Les dispositifs de diffusion à long terme maintiennent un taux d'émission massique constant pendant plusieurs jours. En effet, le processus d'émission semble être uniquement limité par la source d'huile essentielle liquide elle-même. Ainsi, on peut supposer que des taux d'émission constants pour les diffuseurs capillaires pourraient être observés sur des échelles de temps allant jusqu'à plusieurs semaines dans des conditions environnementales stables en terme de température, de vitesse d'air et humidité, et ce, jusqu'à épuisement de la source.

Équation 9

$$E_{masse_X} = ER_X \times t$$

Pour évaluer la durée d'impact sur la qualité de l'air intérieur de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé par un diffuseur par capillarité, le temps total du processus d'émission jusqu'à épuisement de la source a été extrapolé. À partir de l'Équation 9, la masse totale de terpènes émise (E_{masse}) exprimée en grammes sur la durée t (en jours) peut être calculée en utilisant les taux d'émission déterminés au cours du régime stationnaire pour chaque terpène individuel, exprimés en grammes par jour.



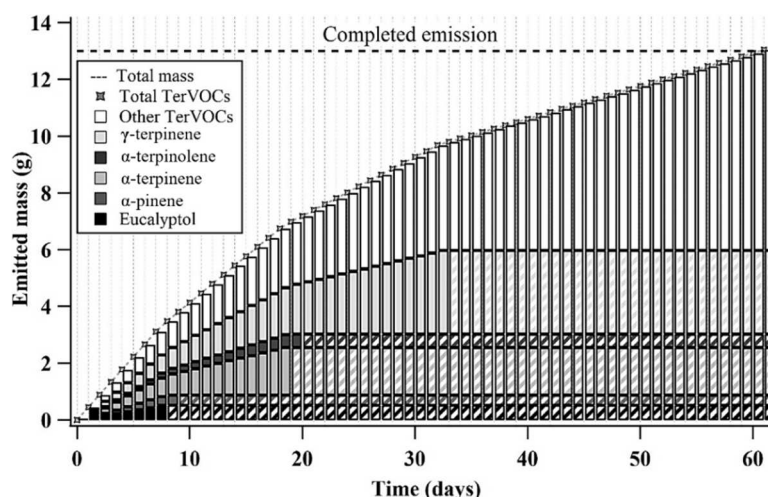


Figure 12 : Evolution temporelle de la masse de terpènes émise par jour lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur par capillarité, de $t = 0$ jusqu'à épuisement du contenu du flacon d'huile essentielle.

La masse totale contenue dans le flacon d'huile essentielle mis en œuvre avec le diffuseur par capillarité est déterminée pour établir la masse limite totale correspondant à l'épuisement des émissions. Cette valeur est représentée sur la Figure 12 par la ligne horizontale en pointillés. A partir de la composition liquide de l'huile, la masse maximale émissible est recalculée pour chaque terpène. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le Tableau 10. Lorsque le temps d'épuisement de la source est atteint, la masse totale émise est égale à la somme des masses limites individuelles.

Tableau 10 : Valeurs limites de masses émises calculées pour les COV terpéniques individuels et totaux contenus dans le flacon d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1), et durées d'émission maximales correspondantes exprimées en jours

Composé	Masse limite individuelle (g)	Taux d'émission en régime stationnaire (g/jour)	Temps d'épuisement de terpènes individuels (jour)
γ -Terpinène	2,98	0,09	32
β -Terpinène	1,67	0,09	18
β -Pinène	0,35	0,04	8
β -Terpinolène	0,45	0,02	19
Eucalyptol	0,48	0,07	7
Autres COV terpéniques	7,07	0,12	61
Masse totale de terpènes dans le flacon	13,01	-	-

La masse de chaque terpène individuel émis par le diffuseur par capillarité ($E_{\text{masse}} \times X$) est calculée pour chaque jour d'émission en utilisant l'Équation 9 jusqu'à ce que les masses émises cumulées atteignent la masse limite préalablement établie à partir du contenu liquide du flacon d'huile essentielle. La série d'histogrammes de la Figure 12 montre la masse émise de COV terpéniques individuels par jour. Lorsque les histogrammes de la Figure 12 passent d'une texture unie à des rayures, la source des terpènes individuels est alors considérée comme épuisée. Les histogrammes rayés représentent alors la contribution totale du terpène individuel considéré dans le bilan de masse d'émission.

Comme le montre la Figure 12, la contribution des terpènes individuels à la masse totale émise par jour peut varier au cours du processus d'émission. En effet, l' β -pinène et l'eucalyptol ont des taux d'émission massiques plus élevés que les autres terpènes. Par conséquent, ces espèces sont entièrement émises après seulement 8 à 9 jours de diffusion. Cette observation s'explique par la volatilité marquée qui caractérise ces espèces ; elle est associée à leurs pressions de vapeur élevées : 599 et 260 Pa pour l' β -pinène et l'eucalyptol. En revanche, les autres COV terpéniques, caractérisés par des volatilités plus faibles comme le γ -terpinène, ne sont complètement transférés en phase gazeuse que plus 30 jours après le début de la diffusion. A noter qu'à ce même moment de diffusion, les émissions de 4 terpènes sur 6 majoritaires (β -pinène, eucalyptol, β -terpinène et β -terpinolène) ne sont plus détectées (Figure 12). Par conséquent, après 30 jours de diffusion continue de l'huile essentielle d'arbre à thé, la composition en phase gazeuse n'est contribué que par les terpènes qui ont les pressions de vapeur les plus basses, principalement le 4-terpinéol. Enfin, il est montré que la masse totale contenue dans le flacon d'huile essentielle d'arbre à thé

est complètement transférée en phase gazeuse après 62 jours de diffusion. Par conséquent, lors de la diffusion d'huiles essentielles dans des environnements intérieurs via un dispositif de diffusion par capillarité, les occupants sont potentiellement exposés à des niveaux de concentration en terpènes de l'ordre de la ppm sur une période de plusieurs semaines.

5.7. Conclusion sur l'étude de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé en chambre d'essai d'émission de 1 m³

Ces travaux montrent que l'utilisation de diffuseurs d'huiles essentielles dans des environnements intérieurs représente une source importante de COV terpéniques. Les niveaux de concentration associés à la diffusion des huiles essentielles ont potentiellement un impact sur la qualité de l'air intérieur pour une période de cinq heures avec les dispositifs de diffusion transitoire (diffuseurs électriques et par nébulisation), et allant jusqu'à 60 jours avec les dispositifs de diffusion continue (diffuseurs par capillarité).

Du point de vue de l'exposition des occupants, les diffuseurs transitoires sont associés à des taux d'émission élevés, soit environ 100 mg/h par gramme d'huile essentielle, pendant une courte période, de l'ordre de l'heure.

En revanche, la diffusion continue est associée à des taux d'émission de terpènes nettement plus modérés, environ 5 mg/h par gramme d'huile émis, mais sur des durées beaucoup plus longues, potentiellement de l'ordre de plusieurs semaines.

Par conséquent, **les diffuseurs transitoires (électrique et par nébulisation) peuvent être associés à des expositions aiguës, tandis que les diffuseurs par capillarité entraînent une exposition chronique.**

Les résultats de ces travaux donnent les premiers aperçus quantitatifs sur l'évaluation de l'exposition humaine associée à l'utilisation d'huiles essentielles dans les environnements intérieurs.

Des études complémentaires sont menées dans la suite du projet pour (i) définir des scénarios de risque, (ii) aborder l'exposition individuelle aux huiles essentielles diffusées et (iii) évaluer la représentativité des résultats dans le cadre de ce travail par rapport aux expériences menées dans une pièce de taille réelle et offrant des conditions environnementales équivalentes. Cet aspect est renseigné dans le chapitre 6 de ce rapport.

En outre, la diffusion des huiles essentielles, en tant que source de contaminants de l'air intérieur intérieurs, mérite plus d'attention en raison de la formation potentielle de formaldéhyde et d'aérosols organiques secondaires, liée à leur forte réactivité avec les oxydants intérieurs. Ce point est examiné dans le chapitre 10 de ce rapport.

6. Caractérisation des émissions de terpènes associées à la diffusion d'huile essentielle à l'échelle 1:1 en pièce expérimentale IRINA 40 m³

6.1. Introduction

Le manque d'informations concernant la libération de terpènes, lors de la diffusion d'huiles essentielles dans des environnements confinés, obtenues à l'aide de protocoles représentatifs et à l'échelle réelle, motive les travaux présentés dans ce chapitre. Il fournit une première exploration de la diffusion d'huiles essentielles à l'échelle 1:1, afin permettre l'évaluation de l'exposition individuelle aux COV terpéniques en air intérieur. Ce travail étudie la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) dans une pièce expérimentale instrumentée de 40 m³, IRINA (Innovative Room for Indoor Air studies), à travers la mise en œuvre, dans des conditions d'utilisation réelles, de deux dispositifs de diffusion différents. Ce chapitre permet par ailleurs de confronter les résultats obtenus avec ceux issus des essais d'émission dans des chambres expérimentales de plus faible volumes, puis de conclure quant à la pertinence de recourir à des dispositifs de taille réelle.

Cette section du projet ESSENTIEL a donné lieu à un article scientifique en cours d'évaluation par le journal Indoor Air (2021):



NB : Sur demande, les auteurs peuvent mettre ce document à disposition des lecteurs intéressés. Pour se faire, merci de contacter Frédéric THEVENET par courriel : frederic.thevenet@imt-nord-europe.fr

6.2. Matériels et méthodes

6.2.1. Sélection des diffuseurs d'huile essentielle mis en œuvre en pièce expérimentale IRINA 40 m³

Au cours du recensement des diffuseurs d'huiles essentielles, trois mécanismes de diffusion majeurs différents ont été identifiés. Au chapitre 5, la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé avec l'utilisation des diffuseurs électriques, des diffuseurs par capillarité et des diffuseurs par nébulisation, a été évaluée dans une chambre d'essai d'émission de 1 m³ en conditions réalistes. Les résultats présentés (Angulo Milhem et al. ²²) montrent des dynamiques temporelles analogues pour les COV terpéniques, lorsqu'ils sont diffusés par des dispositifs dits transitoire, à savoir les dispositifs électriques et de nébulisation. Pour cette raison, dans le cadre des travaux présentés au chapitre 6, un seul diffuseur transitoire est retenu : le diffuseur électrique. Il est donc confronté au diffuseur par capillarité, identifié au chapitre 5 comme un diffuseur continu. Chaque diffuseur a été utilisé selon les recommandations techniques indiquées sur l'appareil. La description technique et les protocoles de mise en œuvre des deux diffuseurs retenus figurent à la section 5.2.2 de ce rapport.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre est obtenu en étudiant la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé. La justification du choix de cette huile figure à la section 5.2.1 de ce rapport.

6.2.2. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la diffusion d'huile essentielle en pièce expérimentale IRINA 40 m³

Les essais visant à évaluer les émissions et les impacts sur la qualité de l'air intérieur lors de la diffusion d'huiles essentielles dans des conditions d'utilisation réelle sont menées dans la pièce expérimentale de 40 m³ IRINA. Cette pièce d'expérimentation présente un rapport surface/volume de 1,59 m⁻¹ et fonctionne avec un taux de renouvellement d'air moyen (TRA) de 0,3 ± 0,1 h⁻¹. Les parois intérieures d'IRINA sont entièrement recouvertes d'aluminium pour minimiser les puits et les sources de COV dans la pièce. Un système de climatisation en circuit fermé (AC - Mitsubishi®) équipe la pièce pour assurer le contrôle de la température et de l'humidité, ainsi que l'homogénéisation de l'air par recirculation. Harb et al.³⁶ a réalisé (i) une validation expérimentale d'IRINA et (ii) une évaluation de l'homogénéité des concentrations de COV injectés dans la salle en mesurant les concentrations à différentes positions. Cette configuration expérimentale unique à l'échelle réelle a été déployée avec succès pour renseigner divers événements et processus typiques de l'air intérieur^{37, 38, 39}. Les résultats obtenus montrent que l'air à l'intérieur de la pièce s'homogénéise en 150 secondes après injection d'un polluant à une concentration typique de l'air intérieur. Par conséquent, le positionnement du support du diffuseur d'huile essentielle n'est pas un facteur susceptible d'avoir un impact sur les concentrations mesurées. Le diffuseur est placé au centre de la pièce expérimentale IRINA.

Comme indiqué sur la Figure 13, quatre réseaux de capteurs situés à différentes positions renseignent en continu la température, l'humidité relative et la concentration en CO₂ à l'intérieur de la pièce. De plus, quatre traversées de cloison permettent (i) l'injection de COV et de CO₂ et (ii) la connexion de systèmes d'échantillonnage en ligne sur la pièce. Ces connexions sont réalisées le long du mur Est de la chambre à une distance de 5,7 m de la climatisation et de 0,5 m au-dessus du sol. À des fins de comparaison, il convient de mentionner que les paramètres environnementaux (température, humidité relative et taux de renouvellement d'air) sont définis pour être les mêmes que ceux de la chambre d'essai d'émission de 1 m³ mise en œuvre pour les essais présentés au chapitre 5. La température et l'humidité sont régulées à 23 ± 1 °C et 50 ± 5 %. Le taux de renouvellement d'air est vérifié expérimentalement à chaque expérience par l'injection d'un gaz traceur, le CO₂.

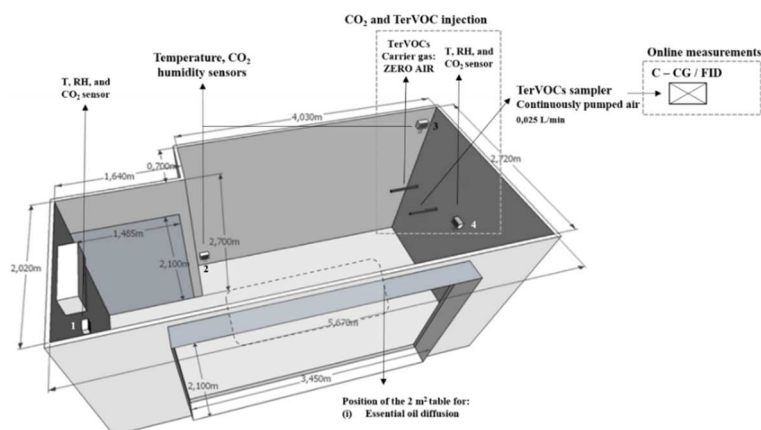


Figure 13 : Vue d'ensemble de la pièce expérimentale IRINA 40 m³ montrant les dimensions, le système de conditionnement d'air, les réseaux de capteurs pour le suivi de la température, de l'humidité relative et de la concentration de CO₂ ainsi qu'une instrumentation dédiée à l'injection, à l'échantillonnage et à l'analyse des COV

6.2.3. Stratégie analytique associée à la pièce expérimentale IRINA de 40 m³

Les concentrations en COV terpéniques émises par la diffusion de l'huile d'arbre à thé dans la pièce expérimentale sont suivies avec une résolution temporelle de 15 minutes en utilisant un système analytique en ligne de chromatographie compacte en phase gazeuse (C-GC-FID). L'instrument et son étalonnage sont présentés à la section 5.3.2 de ce rapport. Les limites de détection typiques de cet instrument pour les COV terpéniques dans les conditions d'échantillonnage choisies sont de 0,1 ppb.

Les concentrations de COV oxygénés émises sont inférieures aux limites de détection des instruments d'analyse. Par conséquent, aucune section spécifique n'est consacrée à cette classe de composés dans ce chapitre. L'absence de concentration notable de COV légers atteste que les processus de diffusion se sont produits en l'absence de tout processus oxydatif impliquant des COV terpéniques.

6.2.4. Protocole de diffusion des huiles essentielles dans la pièce IRINA 40 m³

Les diffuseurs d'huiles essentielles sont placés tour à tour au centre de la pièce expérimentale. Pour le dispositif électrique, 20 gouttes d'huile essentielle d'arbre à thé sont déposées sur le dessus du diffuseur en céramique selon les instructions du fabricant. Le début d'une expérience d'émission correspond au moment où le diffuseur électrique placé à l'intérieur de la pièce expérimentale est allumé, la salle reste fermée pendant toute la durée de la diffusion et des mesures. Pour les expériences de diffusion à l'aide du dispositif par capillarité, le flacon d'huile essentielle d'arbre à thé équipé du bâton diffuseur est introduit au centre de la pièce et posé sur une table en verre. Le début de l'essai est défini par le moment où le dispositif capillaire est placé dans la pièce. Les paramètres expérimentaux détaillés sont décrits et présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Paramètre principaux de mise en œuvre des diffuseurs d'huile essentielle (produit H1) dans la pièce IRINA 40 m³

	Diffuseur électrique "transitoire"	Diffuseur par capillarité "continu"
Durée des essais	14 h	40 h
Masse d'huile essentielle mise en œuvre	0.74 ± 0.02 g	0.71 ± 0.02 g

6.3. Emissions des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur électrique en pièce expérimentale IRINA 40 m³

6.3.1. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par le diffuseur électrique en pièce expérimentale IRINA 40 m³

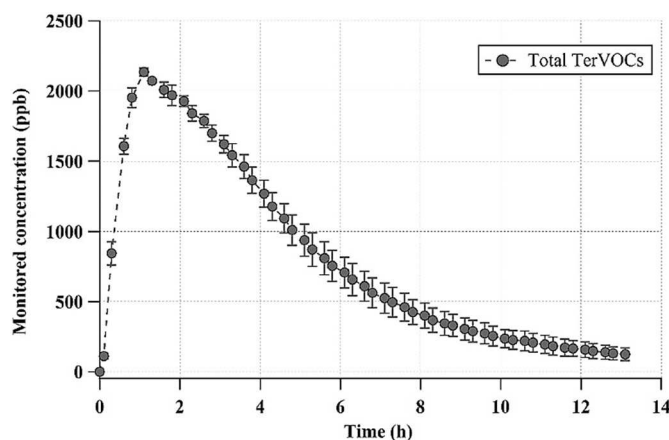


Figure 14 : Évolution temporelle de la concentration totale en COV terpéniques émise lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

Profil des COV terpéniques totaux / La dynamique temporelle des concentrations totales en COV terpéniques émis par la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé en utilisant un diffuseur électrique a été renseignée en fonction du temps. Les coefficients de variation des concentrations totales pour les trois différents essais réalisés ne varient que de 2,9 % à 15,8 % selon le terpène considéré.

Le profil de concentration en COV terpéniques total moyen correspondant aux trois essais est reporté sur la Figure 14 et se caractérise par trois phases principales associées au processus de diffusion transitoire :

- (i) Une forte augmentation attestant de la vaporisation rapide des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé dans la pièce de 40 m^3 jusqu'à ce que la concentration totale maximale soit atteinte,
- (ii) Une tendance à la baisse primaire correspondant à l'évacuation progressive de la source de terpènes et à l'élimination des COV de la phase gazeuse de la pièce,
- (iii) Une dernière étape décroissante correspondant à l'évacuation des terpènes émis par renouvellement d'air et à leurs pertes éventuelles sur les parois internes de la pièce.

En ce qui concerne les niveaux d'émission, la concentration maximale en terpènes totaux lors de l'utilisation du diffuseur électrique est de $2140 \pm 30\text{ ppb}$. Cette concentration est atteinte 70 minutes après la mise en fonctionnement du diffuseur électrique. La concentration maximale en COV terpéniques totaux dépasse la concentration usuelle en COV totaux en air intérieur de deux ordres de grandeur. Elle dépasse par ailleurs d'un ordre de grandeur la limite d'exposition critique (CEL) recommandée pour les expositions à long terme établie par les projets européens EPHEC et INDEX. La valeur de la CEL associée à l' α -pinène (810 ppb) est dépassée pour une durée de plus de 6h. Compte tenu de ces éléments, la diffusion de terpènes à partir d'huiles essentielles peut être considérée comme une source transitoire mais intense de COV terpéniques dans les environnements intérieurs, présentant un impact notable sur la qualité de l'air du point de vue des concentrations totales en COV.

Les essais réalisés en chambre de 40 m^3 confirment les tendances préalablement observées en enceinte de 1 m^3 (Chapitre 5). Une comparaison plus précise entre les deux volumes d'enceinte est proposée plus loin.

Profil individuel des COV terpéniques / Parmi les quinze terpènes détectés dans la composition liquide de l'huile essentielle d'arbre à thé par Angulo Milhem et al.²², neuf monoterpènes et deux alcools terpéniques sont identifiés et quantifiés dans la phase gazeuse de la pièce expérimentale de 40 m^3 . Les COV terpéniques prédominants détectés lors de la diffusion électrique sont : le 4-terpinéol, le γ -terpinène,

l' β -terpinène, l'eucalyptol et l' β -pinène. Leurs profils de concentration individuels sont présentés à la Figure 15, et leurs caractéristiques d'émission détaillées sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Propriétés intrinsèques et caractéristiques d'émission des 5 terpènes majeurs observés lors de la diffusion électrique de l'huile essentielle d'arbre à thé ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 50\%$, $\text{TRA} = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

Terpènes majoritaires	Concentration max. (ppb) $\pm$ SD	Temps de la concentration max. (h)	k_D taux de dépôt (h^{-1})	Concentration massique en phase liquide (% w/w)	Pression de vapeur (Pa)
4-Terpinéol	790 ± 15	2.6	$\emptyset$	42.45	$37, 20^{29}$
β -Terpinène	685 ± 10	1.1	0.01	22.88	$103, 145^{30}$
β -Terpinène	310 ± 8	1.1	0.12	12.85	222^{31}
Eucalyptol	110 ± 5	1.1	0.01	3.70	$230, 260, 254^{32}$
β -Pinène	100 ± 5	0.6	$\emptyset$	2.72	$589, 599^{30,32}$

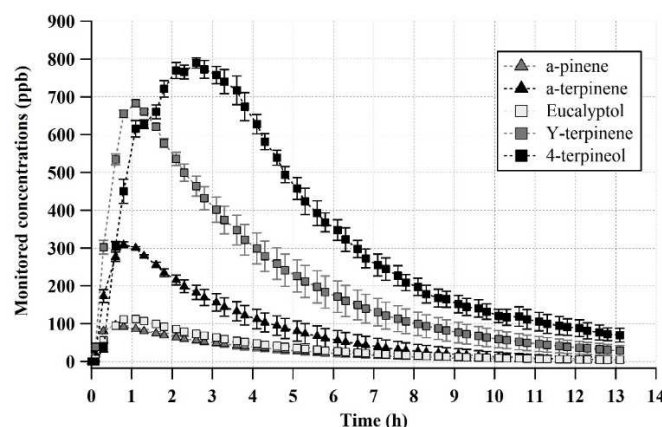


Figure 15 : Évolution temporelle des concentrations en α -pinène, α -terpinène, eucalyptol, γ -terpinène et 4-terpinéol lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 50\%$, $\text{TRA} = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

Les profils temporels individuels des terpènes sont caractérisés par les trois mêmes phases observées pour le profil de concentration totale (Figure 14). Les concentrations maximales individuelles sont de 790 ± 17 ppb pour le 4-terpinéol, 685 ± 20 ppb pour le β -terpinéol, 310 ± 10 ppb pour l' β -terpinène, 110 ± 8 ppb pour l'eucalyptol et 100 ± 10 ppb pour l' β -pinène. En comparant les concentrations massiques des terpènes individuels dans l'huile essentielle d'arbre à thé liquide, une corrélation est mise en évidence entre les principaux terpènes sous forme liquide et les COV terpéniques prédominants émis dans la pièce de 40 m^3 , (Tableau 12). Il est intéressant de noter que plusieurs différences peuvent être mises en évidence sur la dynamique d'émission des COV terpéniques. Le positionnement temporel de la concentration maximale diffère sensiblement selon le terpène considéré (Tableau 12).

Comme observé sur la Figure 15, le profil de concentration du 4-terpinéol est caractérisé par un large pic d'émission s'étendant de 1 à 4 heures après le début de la diffusion. La concentration en phase gazeuse du 4-terpinéol représente encore près de 40 % du pic de concentration 6 heures après le début du processus d'émission. Parmi les COV terpéniques émis, le 4-terpinéol est le terpène dont la cinétique d'émission est la plus lente. Ce comportement pourrait être corrélé au fait que ce terpène est caractérisé par la pression de vapeur la plus basse, un ordre de grandeur inférieur à celles de l'eucalyptol, de l' β -pinène et de l' β -terpinène qui présentent tous des profils d'émission plus rapides.

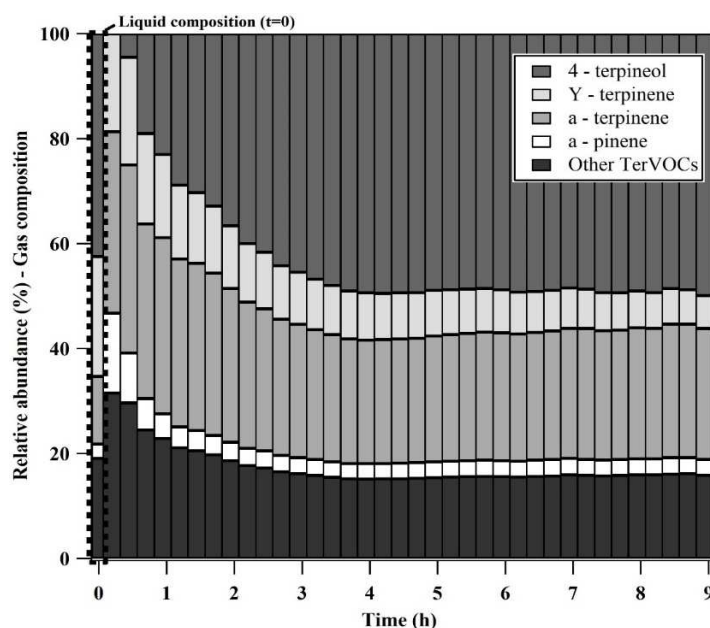


Figure 16 : Évolution temporelle des abondances relatives des principaux COV terpéniques transférés en phase gazeuse lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du dispositif électrique. Les abondances relatives des principaux terpènes en phase liquide sont reportées à $t = 0$ ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 50\%$, $\text{TRA} = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3)

Le profil d'émission du γ -terpinène se caractérise par une forte augmentation de sa concentration dès que la diffusion est initiée. Le pic d'émission est atteint 1,1 heure après la mise en marche du diffuseur. Immédiatement après cette période, sa concentration diminue, indiquant son épuisement rapide et son évacuation ultérieure par renouvellement d'air et/ou adsorption sur les parois de la pièce. Pour les autres COV terpéniques majeurs, l'eucalyptol, l' α -pinène et l' α -terpinène, des dynamiques de concentration analogues à celles du γ -terpinène sont mises en évidence ; ces terpènes atteignent leurs pics d'émission dans le même laps de temps. Notons que l' α -pinène, caractérisé par la pression de vapeur la plus élevée (599 Pa), est caractérisé par l'un des temps d'émission max. les plus courts: seulement 0,6 heure.

Ces observations indiquent que le transfert des terpènes individuels de l'huile essentielle à la phase gazeuse dans un volume de 40 m^3 est principalement régi par (i) les propriétés physiques et chimiques intrinsèques du terpène considéré et (ii) l'abondance des COV terpéniques individuels dans l'huile essentielle pure.

Empreinte gazeuse de l'huile essentielle d'arbre à thé lors de sa diffusion électrique / Lors de l'installation du diffuseur, tous les terpènes individuels sont encore en phase liquide. Conformément à la composition chimique de l'huile essentielle d'arbre à thé sous sa forme liquide, l' α -pinène, composé mineur, est présent à seulement 2,8 % en masse, alors que le 4-terpinéol, composé majoritaire, représente 42,5 % en masse. Cependant, environ 20 minutes après le début du processus de diffusion, l' α -pinène représente 15 % du total des COV terpéniques libérés dans la phase gazeuse (Figure 16). Dans le même temps, le 4-terpinéol, caractérisé par une pression de vapeur plus faible (20 Pa), est encore majoritairement présent en phase liquide et n'a pas encore été transféré en phase gazeuse. Après 1 heure de diffusion, le 4-terpinéol contribue jusqu'à 28,3 % des COV terpéniques transférés en phase gazeuse, tandis que l' α -pinène ne représente que 4,3 % de la concentration totale en terpène. Ce comportement suggère qu'à $t = 1\text{ h}$, l' α -pinène est quasiment épuisé de l'huile essentielle d'arbre à thé et progressivement évacué de la pièce par renouvellement de l'air et dépôt sur les parois internes. Les dynamiques d'émission très contrastées des terpènes individuels émis par l'huile essentielle d'arbre à thé induisent ces variations significatives de la composition effective des terpènes en phase gazeuse tout au long du processus de diffusion électrique. « L'empreinte » de l'huile essentielle peut être définie comme la distribution des abondances relatives de chaque terpène à la concentration gazeuse totale en COV terpéniques à un instant t . Comme le montre la Figure 16, celle-ci varie tout au long du processus d'émission. Ce phénomène a un impact direct sur (i) la perception des odeurs dans l'environnement intérieur et (ii) l'exposition aux terpènes individuels lors de la diffusion des huiles essentielles. La Figure 16 montre que la modification des contributions des différents TerVOC en phase gazeuse n'est observée que dans les 4 premières heures de diffusion. En effet, les abondances relatives des terpènes individuels restent constantes après 4 heures. Cette observation suggère qu'au-delà de 4 heures, les émissions de COV

terpéniques sont épuisées, et les concentrations en terpènes individuels dans la phase gazeuse sont uniquement contribuées par le renouvellement d'air et le dépôt sur les parois de la chambre.

6.3.2. Profils temporels des taux d'émission des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) émis par le diffuseur électrique

Au-delà des profils de concentrations, l'évaluation des taux d'émission massiques des terpènes par les huiles essentielles est de première importance. Premièrement, ils permettent de comprendre et de caractériser le processus d'émission d'une source de pollution en air intérieur. Deuxièmement, ce sont des paramètres représentatifs qui peuvent être extrapolés à d'autres cas, et conduire à la prédiction des émissions de polluants dans d'autres scénarios notamment par simulation numérique. Enfin, ces grandeurs sont nécessaires pour l'évaluation de l'exposition humaine et pour définir des scénarios de risque. La méthodologie de calcul pour la détermination des taux d'émission massiques liés à la diffusion d'huile essentielle est décrite par Angulo-Milhem et al. ²² ainsi que dans le chapitre 5 de ce rapport. L'évolution temporelle des taux d'émission massiques des quatre terpènes prédominants (γ -terpinène, β -terpinène, α -pinène et eucalyptol) émis par diffusion électrique de l'huile essentielle d'arbre à thé est présentée par la Figure 17.

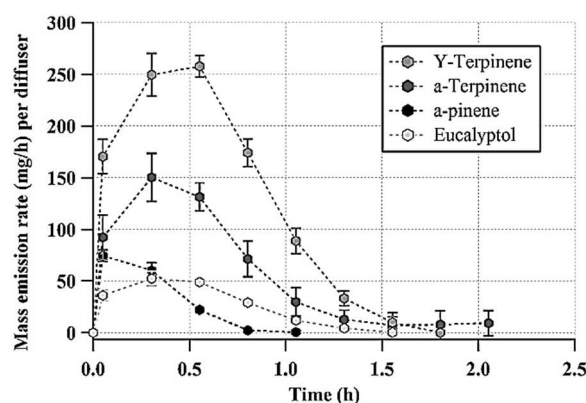


Figure 17 : Évolution temporelle des taux d'émission massiques de γ -terpinène, α -terpinène, α -pinène et eucalyptol exprimés en mg d'huile essentielle par heure et par diffuseur lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur électrique ($T = 23^\circ\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

NOTA BENE: les taux d'émission massiques pour la diffusion des huiles essentielles ont été exprimés par dispositifs de diffusion. Il aurait pu être envisagé d'exprimer les taux d'émission massiques liés à la diffusion des huiles essentielles par gramme d'huile essentielle ; cependant, cette approche n'aurait pas fourni d'informations pertinentes en raison des processus de diffusion eux-mêmes. Premièrement, en ce qui concerne la diffusion capillaire (continue), le principe du diffuseur repose sur la saturation d'une partie fibreuse émissive par une quantité suffisante d'huile essentielle. Pour cela, la partie émissive est partiellement immergée dans l'huile essentielle, liquide, c'est-à-dire directement reliée au flacon. Par conséquent, le processus d'émission n'est pas contrôlé par la quantité d'huile essentielle impliquée dans le fonctionnement du dispositif, mais uniquement par le dispositif diffusif lui-même. En effet, doubler la taille du flacon d'huile essentielle ne se traduirait pas par un doublement des taux d'émission des COV terpéniques. Cela peut seulement avoir pour résultat d'augmenter la durée d'émission, mais pas son intensité. En ce qui concerne le diffuseur électrique transitoire, de même, le principe du diffuseur doit être pris en compte. La diffusion des huiles essentielles à l'aide d'un diffuseur électrique n'est pas seulement contrôlée par la quantité d'huile essentielle impliquée dans la diffusion. En effet, la section transversale de la plaque chauffante où sont déposées les gouttes d'huiles essentielles liquides ainsi que la puissance électrique de l'appareil utilisé pour chauffer les huiles peuvent être considérées comme des facteurs de contrôle et de limitation de la diffusion. De plus, pour permettre une comparaison directe des deux dispositifs de diffusion étudiés dans la pièce expérimentale de 40 m^3 , les taux d'émission massiques doivent être exprimés dans les mêmes unités. En conséquence, pour permettre une utilisation efficace et pertinente, les taux d'émission massiques des diffuseurs d'huiles essentielles sont exprimés en mg de COV terpéniques émis par heure et par diffuseur: mg / h / diffuseur.

Profils temporel des taux d'émission massiques des terpènes individuels / Comme indiqué dans la Figure 17, le γ -terpinène, le β -terpinène et l'eucalyptol présentent des profils de taux d'émission analogues, atteignant leurs taux d'émission maximum dans les 20 premières minutes après le début du processus de

diffusion. Cependant, leurs valeurs maximales de taux d'émission massiques respectives sont très variables : 250 ± 20 mg/h par diffuseur pour le γ -terpinène, 150 ± 15 mg/h par diffuseur pour l' β -terpinène et 50 ± 5 mg/h par diffuseur pour l'eucalyptol. L' β -pinène présente une forte augmentation de son taux d'émission massique jusqu'à la valeur de maximale de 75 ± 5 mg/h par diffuseur, attestant de sa volatilisation rapide en un court laps de temps (environ 3 minutes). Outre les valeurs maximales de taux d'émission massique et leur positionnement temporel, la détermination des profils de taux d'émission fournit des informations clés liées au temps d'épuisement de la source de terpènes. Sur la base de la Figure 17, même si des différences nettes sont observables concernant l'intensité des taux d'émission des différents COV terpénique, le γ -terpinène, l' β -terpinène et l'eucalyptol présentent des temps d'épuisement analogues : 1,5 heure après le début du processus de diffusion. En revanche, l' β -pinène, caractérisé par une dynamique de volatilisation rapide associée à sa pression de vapeur saturante élevée, présente un processus d'émission qui s'épuise après seulement 0,8 heure de diffusion. **Ces résultats confirment que le transfert des terpènes depuis l'huile essentielle d'arbre à thé vers la phase gazeuse de 40 m³ à l'aide du dispositif électrique est principalement contrôlé par: (i) les concentrations massiques de molécules de terpène individuelles en phase liquide et (ii) la volatilité intrinsèque des COV terpénique individuels, en relation avec la température du diffuseur, c'est-à-dire 65 ± 2 °C.** A noter que la température du diffuseur électrique pourrait être un paramètre d'influence du flux de transfert de masse de l'huile liquide vers la phase gazeuse mais ce point n'a pas été examiné dans le cadre de ce projet.

La diffusion d'huile d'arbre à thé dans une pièce à échelle réelle de 40 m³ entraîne des augmentations majeures des concentrations de terpènes en air intérieur : jusqu'à plusieurs centaines de ppb, impactant la qualité de l'air intérieur pendant près de 6 heures. Ces résultats à échelle réelle sont-ils équivalents à ceux observé précédemment lors de l'étude de la diffusion transitoire de l'huile d'arbre à thé dans une chambre d'essai d'émission plus petite de 1 m³ ?

6.3.3. Taux d'émission massique des terpènes lors de la diffusion électrique d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) : comparaison entre la chambre d'essai d'émission de 1 m³ et la pièce expérimentale IRINA 40 m³

La Figure 18 compare les taux d'émission massiques des quatre terpènes principalement émis lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé par le même dispositif électrique installé (i) dans la pièce expérimentale de 40 m³, et (ii) dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³ utilisée (Chapitre 5).

Pour un terpène donné, plusieurs différences peuvent être remarquées en comparant les profils de taux d'émission massique obtenus selon les types d'essais. Ces différences concernent (i) les niveaux de taux d'émission maximum et (ii) l'évolution temporelle des taux d'émission massiques, c'est-à-dire le positionnement temporel du taux d'émission maximum et le temps d'épuisement du processus d'émission.

Des taux d'émission contrastés entre les deux enceintes / Comme observé sur la Figure 18, les valeurs maximales de taux d'émission du γ -terpinène et de l' β -terpinène sont supérieures de plus d'un facteur 2 lorsque l'huile essentielle est diffusée dans la pièce de 40 m³, atteignant respectivement 250 ± 20 mg/h/diffuseur et 150 ± 10 mg/h/diffuseur. Dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³, les taux d'émission max. des mêmes COV terpéniques n'atteignent respectivement que 82 ± 7 mg/h/diffuseur et 74 ± 9 mg/h/diffuseur. De même, les taux d'émission massiques de l' β -pinène et de l'eucalyptol dans la pièce de 40 m³ sont respectivement (i) 4 fois plus élevés, 75 ± 5 mg/h/diffuseur, et (ii) 3 fois plus élevés, 50 ± 5 mg/h/diffuseur, que ceux déterminés dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³. La Figure 18 met clairement en évidence le fait que, pour un terpène donné, les niveaux des taux d'émission maximum sont fortement impactés par le volume de la chambre expérimentale dans laquelle ils sont déterminés. Les écarts de taux d'émission massique entre les deux chambres expérimentales peuvent s'expliquer par la différence d'intensité du flux de transfert de masse des COV terpéniques de l'huile essentielle liquide vers la phase gazeuse de la chambre pour atteindre un régime équilibré entre la phase liquide et la phase gazeuse.

Au cours du processus de diffusion de l'huile essentielle, un équilibre entre la concentration en un terpène donné dans la phase liquide et celle dans la phase gazeuse tend à être atteint. Cependant, au début du processus d'émission, la condition d'équilibre n'est pas encore atteinte, conduisant alors transitoirement à un gradient de concentration. Dans cette condition transitoire, un flux de transfert de masse en COV terpéniques depuis l'huile liquide vers la phase gazeuse s'établit afin d'atteindre l'équilibre de concentration en phase gazeuse au-dessus de la source liquide. Lorsque le processus d'émission se produit dans une petite chambre expérimentale, le gradient de concentration transitoire en phase gazeuse pour

atteindre la concentration d'équilibre est plus court, puisque le volume d'air à équilibrer est limité à 1 m³. Le régime d'équilibre a tendance à être atteint plus rapidement que celui de la salle de 40 m³. En revanche, dans la pièce expérimentale à échelle réelle, le gradient de concentration vers la phase gazeuse est maintenu à un niveau plus élevé sur une échelle de temps plus longue en raison du volume plus important ; par conséquent, le flux de transfert de masse liquide-air augmente pour équilibrer les 40 m³ d'air.

La variabilité de l'intensité du flux de transfert de masse entre les enceintes de différents volumes pendant le régime transitoire est donc proposée pour expliquer les valeurs différentes des taux d'émission massiques des terpènes entre ces deux enceintes. Les valeurs obtenues en enceintes de 40 m³ sont donc plus représentatives de la réalité de l'air intérieur. Les enceintes de volume réel telles que la pièce expérimentale IRINA de 40 m³ sont donc à privilégier pour obtenir des grandeurs pertinentes et représentatives.

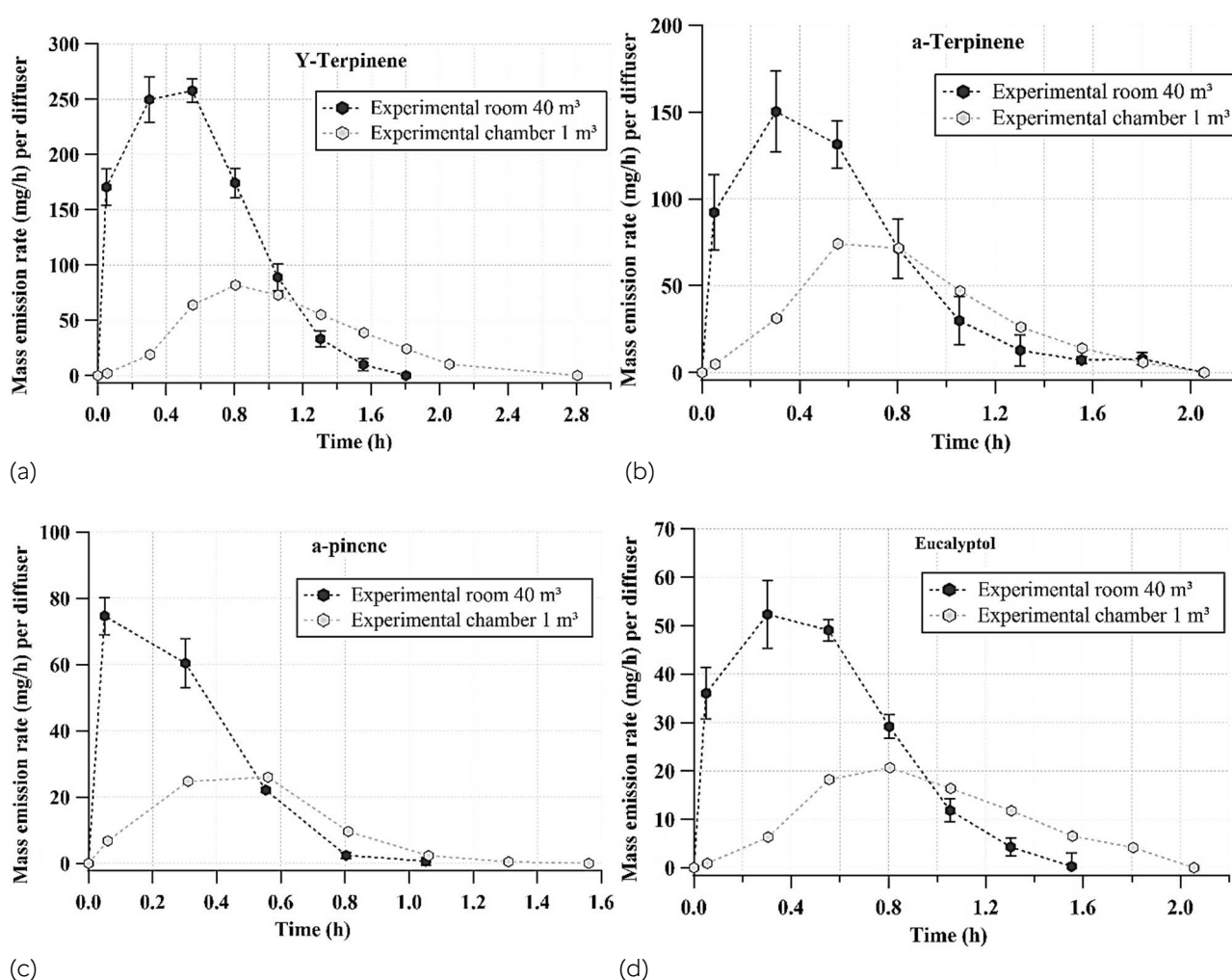


Figure 18 : Comparaison de l'évolution temporelle des taux d'émission massiques de γ -terpinène, β -terpinène, α -pinène et eucalyptol lors de la diffusion transitoire d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par diffusion électrique dans la pièce expérimentale IRINA de 40 m³ et la chambre d'essai d'émission de 1 m³ (T = 23 °C, HR = 50 %, TRA = 0,3 h⁻¹). Les données de la chambre d'essai d'émission de 1 m³ sont adaptées des données de Angulo Milhem et al. ²², et présentées au chapitre 5.

Variations de la dynamique temporelle du processus d'émission / Pour les quatre terpènes majoritairement émis lors de la diffusion électrique de l'huile essentielle d'arbre à thé dans la pièce de 40 m³, les profils des taux d'émission massique sont caractérisés par une forte augmentation dans les trois premières minutes de diffusion (Figure 18). Par la suite, les valeurs maximales des taux d'émission massiques sont atteintes. Dans la pièce expérimentale de 40 m³, le positionnement temporel exact des pics de taux d'émission massique semble être contrôlé par les volatilités individuelles des COV terpéniques : 33 minutes pour le γ -terpinène, 18 minutes pour le β -terpinène et l'eucalyptol et 3 minutes pour l' α -pinène. Une fois le maximum atteint, le taux d'émission massique est caractérisé par une phase

décroissante nette attestant de l'épuisement progressif de la source d'émission ; le temps d'épuisement de la source varie de 48 minutes pour l' α -pinène à 108 minutes pour le γ -terpinène (Figure 18).

En revanche, dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³, le processus d'émission est sensiblement plus lent que celui de la salle de pièce réelle. Dans cette enceinte de plus petit volume, pour les quatre terpènes majoritaires émis, les profils de taux d'émission massique sont caractérisés par une augmentation progressive dans les premières minutes de diffusion jusqu'à ce que les pics de taux d'émission soient atteints. Les taux d'émission massiques maximums sont atteints après 48 minutes pour le γ -terpinène et l'eucalyptol et 33 minutes pour l' α -terpinène et l' β -pinène (Figure 18). Par la suite, les taux d'émission massiques diminuent progressivement pour tous les terpènes prédominants jusqu'à ce que le processus d'émission soit terminé. On observe que le temps d'épuisement varie selon la volatilité intrinsèque des terpènes individuels. Le processus d'émission est terminé après 73 minutes pour l' β -pinène, 123 minutes pour l'eucalyptol et l' α -terpinène, 168 minutes pour le γ -terpinène.

Par ailleurs, quel que soit le volume de l'enceinte, on note une corrélation linéaire entre (i) la pression de vapeur des principaux COV terpéniques émis et (ii) le positionnement temporel du maximum du taux d'émission massique lors de la diffusion par un dispositif électrique.

Ces résultats montrent que, quel que soit le volume de la chambre, le flux de transfert de masse lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé par un dispositif électrique est contrôlé par la teneur des terpènes individuels dans l'huile liquide, par la volatilité propre à chaque terpène mais également par le gradient de concentration qui s'établit en phase gazeuse, et donc par conséquent par l'aérodynamique des enceintes d'essais.

En effet, en comparant les deux enceintes expérimentales, des variations significatives sont mises en évidence en ce qui concerne les niveaux de taux d'émission massique et la dynamique du processus d'émission. Ce processus semble limité dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³. Par conséquent, l'évaluation des émissions en COV terpénique et de leurs impacts sur la qualité de l'air intérieur sont minimisées lorsque les essais sont faits dans des enceintes de faibles volumes et doivent donc être préférentiellement réalisées dans des enceintes de volume réel.

L'utilisation de chambres d'essai de petit volume est susceptible d'induire des limitations et des biais pouvant conduire à une sous-estimation marquée de l'exposition individuelle à ces composés.

6.4. Emissions des COV terpéniques de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur par capillarité (continu) en pièce expérimentales IRINA 40 m³

6.4.1. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par le diffuseur par capillarité en pièce expérimentale IRINA 40 m³

Lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur continu, par capillarité, dans la pièce expérimentale de 40 m³, les mêmes onze terpènes que ceux observés lors de la diffusion à l'aide du dispositif électrique (neuf monoterpènes et deux alcools terpéniques) sont identifiés et quantifiés. Les profils temporels de concentration des quatre terpènes prédominants (β -terpinène, eucalyptol, α -terpinène et 4-terpinéol) ainsi que le profil en COV terpéniques totaux sont reportés sur la Figure 19.

Tous les profils de concentration dans la pièce expérimentale de 40 m³ peuvent être décrits en deux étapes principales : (i) une augmentation de la concentration en phase gaz des concentrations en COV terpéniques et (ii) un régime de concentration stationnaire.

L'observation d'un régime stationnaire atteste qu'un équilibre est atteint entre les sources et les puits de COV terpéniques dans la pièce de 40 m³ : (i) les émissions de COV terpéniques issues du diffuseur continu, (ii) l'élimination des terpènes diffusés par le renouvellement d'air et (iii) leurs pertes sur les parois internes de la pièce. Dans le cas du diffuseur continu, les concentrations maximales atteintes par les COV terpéniques ne sont pas caractérisées par un pic dans le profil de concentration mais par le régime stationnaire lui-même, comme indiqué sur la Figure 19.

La diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé par capillarité conduit à des concentrations maximales en COV terpéniques totaux de 430 ± 10 ppb, inférieures d'un ordre de grandeurs aux concentrations observées pour la diffusion électrique. Une autre différence notable entre les deux types de diffusion concerne les temps nécessaires pour atteindre les concentrations maximales en COV terpéniques. En effet, lors de l'utilisation du dispositif par capillarité dans la pièce à échelle réelle, le temps moyen pour atteindre les concentrations à l'état d'équilibre peut dépasser 15 heures; en revanche, pour le diffuseur électrique, les concentrations maximales sont atteintes en 1 à 2 heures seulement, selon les terpènes.

Cette différence peut être attribuée au chauffage des huiles essentielles fourni par le diffuseur électrique, ce qui augmente clairement la cinétique du transfert de la phase liquide à la phase gazeuse.

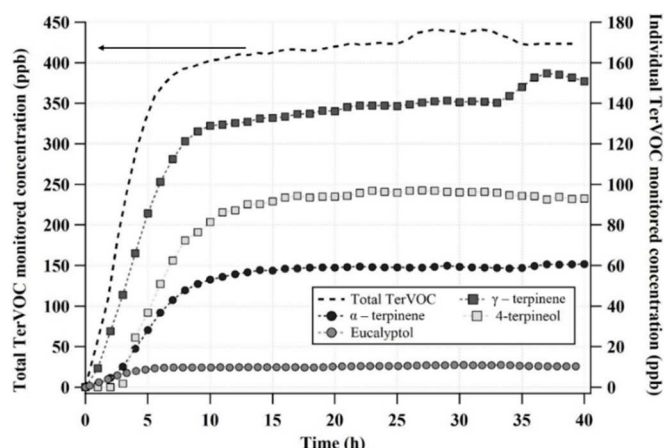


Figure 19 : Évolution temporelle des concentrations totales en COV terpéniques, α -terpinène, eucalyptol, γ -terpinène et 4-terpinéol lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) en utilisant le diffuseur par capillarité ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

Du point de vue des terpènes majoritairement émis par le dispositif par capillarité, les valeurs de concentrations en COV terpéniques atteintes en régime stationnaire sont très variables: 140 ± 10 ppb pour le γ -terpinène, 100 ± 8 ppb pour le 4-terpinéol, 60 ± 5 ppb pour l' α -terpinène et 15 ± 3 ppb pour l'eucalyptol. À l'état d'équilibre, ces niveaux de concentration représentent respectivement 33, 23, 15 et 6 % des concentrations totales émises, soit 76 % de la concentration totale en terpène. Contrairement au dispositif électrique, où le terpène principalement émis est le 4-terpinéol, le terpène majoritaire en phase gaz lors de la diffusion par capillarité est le γ -terpinène. De manière inattendue, aucune corrélation n'est mise en évidence entre les terpènes majeurs émis par le diffuseur capillaire et leurs abondances relatives respectives en phase liquide ou leurs propriétés physicochimiques liquide-gaz. Par conséquent, il peut être suggéré que, pour la diffusion par capillarité, en plus de la composition chimique de l'huile liquide et de la volatilité intrinsèque des terpènes, l'affinité des COV terpéniques pour le matériau du bâtonnet diffuseur peut jouer un rôle clé dans le processus d'émission. En effet, avec un dispositif par capillarité, le processus d'émission est principalement initié et contrôlé par la migration des COV terpéniques liquides dans le bâtonnet en bois de hêtre (dans le cas présent) et donc par l'interaction des terpènes avec ce matériau.

Tableau 13 : Taux d'émission massique des cinq terpènes majoritaires émis lors de la diffusion par capillarité de l'huile essentielle d'arbre à thé ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, $AER = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

Terpènes majoritaires	Taux d'émission par diffuseur à l'état stationnaire (g/jour par diffuseur)	Temps pour atteindre l'état stationnaire (h)	Masse limite individuelle (g)	Temps d'épuisement (h)	Pression de vapeur (Pa)
4-Terpinéol	0,07	11	4,61	51	20 - 37
α -Terpinène	0,10	15	2,98	23	103 - 145
γ -Terpinène	0,08	13	1,67	16	222
Eucalyptol	0,02	7	0,48	18	230 - 260
β -Pinène	0,02	7	0,35	17	529 – 599
autres	0,03	-	2,91	51	-

Du point de vue de la dynamique du processus d'émission par capillarité, les trois terpènes prédominants, à savoir le γ -terpinène, l' α -terpinène et le 4-terpinéol, présentent les mêmes temps de stabilisation, environ 10 heures après le début du processus de diffusion. En revanche, pour l'eucalyptol hautement volatil, l'état d'équilibre est atteint seulement 5 heures après le début de la diffusion. Une fois le régime de stabilisation atteint, le processus d'émission semble être uniquement limité par la teneur en liquide des terpènes individuels dans le flacon d'huile essentielle. Cet aspect est défini dans cette étude comme la masse limite individuelle du processus d'émission. Pour évaluer la durée d'impact de la diffusion par

capillarité de l'huile essentielle d'arbre à thé sur la qualité de l'air intérieur, des calculs sont effectués pour déterminer la durée du processus d'émission jusqu'à ce que la source soit épuisée. Premièrement, en utilisant les profils de concentration et la méthodologie d'estimation proposée par Angulo et al.²² et détaillée au Chapitre 5 de ce rapport, les taux d'émission massiques sont calculés et exprimés en g par jour et par diffuseur. Les résultats sont présentés dans la colonne de gauche du Tableau 13. Par ailleurs, la masse limite d'épuisement individuelle, propre à chaque terpène, exprimée en g, est estimée à partir des taux d'émission massique individuels à l'état d'équilibre et du temps t en jours. Les données sont rassemblées dans le Tableau 13.

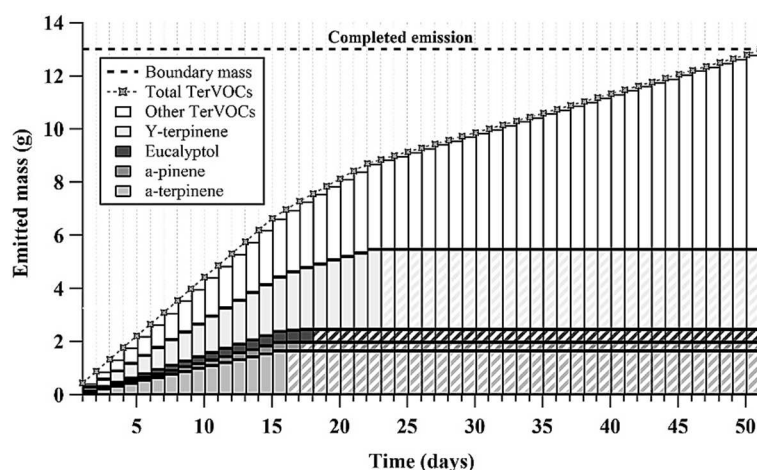


Figure 20 : Évolution temporelle des masses cumulées et individuelles de terpènes émises par jour lors de la diffusion par capillarité depuis $t = 0$ jusqu'à l'épuisement du flacon d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la pièce = 40 m^3).

En complément des masses limites individuelles calculées, la masse totale contenue dans le flacon d'huile essentielle est déterminée pour établir la masse limite totale correspondant à l'épuisement des émissions. Cette valeur est représentée sur la Figure 20 par une ligne en pointillés. Lorsque le temps d'épuisement de la source est atteint, la masse totale émise est égale à la somme des masses limites individuelles. Les masses de terpènes individuels émises par le diffuseur par capillarité sont calculées pour chaque jour jusqu'à ce que les masses émises cumulées atteignent chacune des masses limites individuelles. La Figure 20 présente, sous forme d'histogramme, les masses émises de COV terpéniques individuels pour chaque jour. Lorsque les histogrammes de la Figure 20 passent d'une texture unie aux rayures, cela indique que la source du terpène considéré est épuisée. La Figure 20 montre que les temps d'épuisement des terpènes individuels sont variables et vont de 16 jours pour l' α -terpinène à 50 jours pour les autres terpènes, y compris le 4-terpinéol. L' α -terpinène présente le temps d'épuisement le plus court. En effet, il présente (i) un taux d'émission plus élevé que les autres terpènes du fait sa volatilité élevée et (ii) une masse limite individuelle plus faible. En revanche, d'autres terpènes caractérisés par des volatilités plus faibles, comme le γ -terpinène, sont complètement transférés en phase gazeuse 23 jours après le début de la diffusion par capillarité. Comme observé sur la Figure 20 pour le jour 23, les émissions de trois terpènes (α -pinène, eucalyptol et β -terpinène) sont terminées. Par conséquent, 23 jours après le début de la diffusion capillaire d'huile d'arbre à thé, la composition en phase gazeuse présente uniquement des terpènes moins volatils, comme le 4-terpinéol.

Enfin, la masse totale contenue dans le flacon d'huile essentielle d'arbre à thé est calculée comme étant entièrement transférée en phase gazeuse après 51 jours de diffusion par capillarité dans la pièce de 40 m^3 . Après ce laps de temps, une phase de décroissance des concentrations individuelles en COV terpéniques peut se produire en raison du renouvellement de l'air jusqu'à ce que ces composés soient complètement évacués ou éventuellement adsorbés par les parois de la chambre.

Concernant la durée de l'impact de la diffusion des huiles essentielles sur la qualité de l'air intérieur dans une pièce de 40 m^3 , lorsque les huiles essentielles sont diffusées par un dispositif par capillarité, les occupants peuvent être exposés à des concentrations en terpènes pouvant atteindre plusieurs dizaines voire quelques centaines de ppb sur une durée dépassant aisément plusieurs jours voire plusieurs semaines. Ces résultats sont-ils équivalents à ceux de l'étude de la diffusion continue d'huile d'arbre à thé dans la chambre d'essai d'émission de 1 m^3 ?

6.4.2. Taux d'émission massique des terpènes lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé par capillarité : comparaison entre la chambre d'essai d'émission de 1 m³ et la pièce expérimentale IRINA 40 m³

Les taux d'émission massiques des COV terpéniques émis lors de la diffusion par capillarité de l'huile essentielle d'arbre à thé réalisée dans la pièce expérimentale de 40 m³ sont comparés aux résultats obtenus dans la chambre de 1 m³ en utilisant le même dispositif (Angulo-Milhem et al. 22 et Chapitre 5). La Figure 21 compare les profils temporels des taux d'émission massique du terpène principalement émis, le γ -terpinène, au cours du processus de diffusion par le dispositif par capillarité dans (i) la chambre d'essai d'émission de 1 m³ et (ii) la pièce expérimentale de 40 m³ IRINA. Indépendamment du volume de la chambre, les deux profils temporels de taux d'émission massique sont décrits par deux étapes principales : (i) un régime transitoire, caractérisé par une augmentation des taux d'émission massiques, et (ii) un régime stationnaire, où un taux d'émission massique constant est observé. En supposant des conditions environnementales constantes, le second régime est censé s'établir jusqu'à l'épuisement des espèces terpéniques contenues dans le flacon d'huile essentielle. Cependant, les deux régimes diffèrent fortement d'une enceinte expérimentale à l'autre. Les différences de taux d'émission massique entre les chambres expérimentales sont observées pour tous les terpènes émis. Sur la Figure 21, seul le terpène majoritairement émis est représenté : le γ -terpinène.

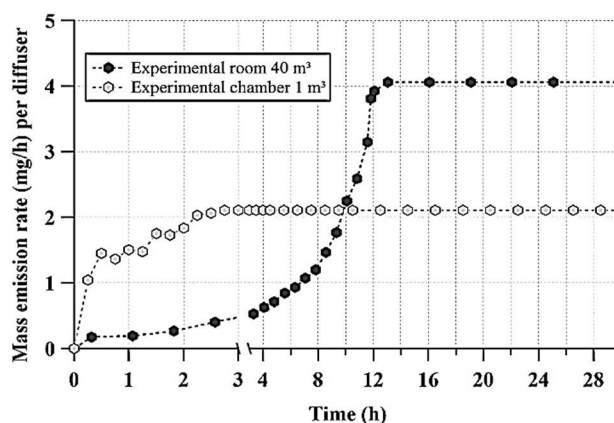


Figure 21 : Comparaison des évolutions temporelles des taux d'émission massiques de γ -terpinène lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide du dispositif de diffusion par capillarité installé dans deux chambres de volumes contrastés : 40 m³ vs 1 m³ ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$). Les données de la chambre expérimentale de 1 m³ sont adaptées des travaux de Angulo Milhem et al. 22 et présentés au Chapitre 5.

Dans la pièce expérimentale de 40 m³, un régime transitoire est observé, se caractérisant par une progression relativement faible du taux d'émission massique, jusqu'à 3 heures après la mise en place du diffuseur par capillarité. Après ce laps de temps, le taux d'émission massique augmente rapidement jusqu'à ce que la condition d'équilibre soit atteinte, soit près de 12 heures après le début du processus d'émission. Au-delà de 12 heures, un régime stationnaire d'émission est atteint. En revanche, dans la chambre de 1 m³, le régime transitoire est quatre fois plus court : les conditions d'équilibre sont atteintes dans les 2 à 3 heures suivant le démarrage de la diffusion. Les taux d'émission à l'état d'équilibre pour le γ -terpinène diffèrent d'un facteur deux entre les chambres de 1 m³ et de 40 m³. Pour les mêmes raisons que les taux d'émission lors de la diffusion électrique sont supérieurs dans l'enceinte de grand volume, (accroissement du gradient de concentration et donc du flux de transfert de masse des terpènes) les taux d'émission du diffuseur par capillarité sont supérieurs à l'état stationnaire dans l'enceinte de 40 m³. **Ces résultats montrent que, lorsqu'une huile essentielle est diffusée par un dispositif par capillarité, tout comme avec le dispositif électrique, la cinétique et l'intensité du processus d'émission sont directement dépendantes du volume de la chambre expérimentale. De façon à produire des données pertinentes et représentatives, il apparaît donc important de privilégier des enceintes de volume réaliste afin de minimiser les biais expérimentaux associés aux effets d'échelles, quel que soit le type de diffuseur d'huile essentielle.**

6.5. Conclusion sur l'étude de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé en pièce expérimentale IRINA de 40 m³

Cette étude à échelle réelle confirme que la diffusion en air intérieur des huiles essentielles représente une source substantielle de terpènes. La dynamique des émissions des COV terpéniques dépend

directement du dispositif de diffusion utilisé. En effet, les concentrations auxquelles les occupants sont exposés varient de quelques centaines à plusieurs milliers de ppb selon que les diffuseurs d'huiles essentielles sont transitoires (chauffage électrique) ou continus (par capillarité).

La diffusion des huiles essentielles par le diffuseur électrique dans une pièce expérimentale de taille réelle pourrait augmenter de façon transitoire la concentration totale en terpènes jusqu'à quelques milliers de ppb, dépassant considérablement les valeurs d'exposition critiques (CEL) établies pour certains terpènes. Les niveaux de concentration en COV terpéniques émis lors de la diffusion des huiles essentielles ont un impact sur la qualité de l'air intérieur sur une période allant de 6 heures à 50 jours selon qu'on utilise un dispositif de diffusion transitoire (chauffage électrique) ou continue (par capillarité).

Au niveau de l'exposition des occupants lors de la diffusion d'huiles essentielles dans des espaces confinés, il est montré que le diffuseur électrique étudié dans une pièce 40 m³ est associé à des taux d'émission allant jusqu'à 250 mg/h par diffuseur, pendant une courte période de temps, d'une heure environ. En revanche, la diffusion continue est caractérisée par des taux d'émission plus faibles, environ 4 mg/h par diffuseur, mais sur une durée beaucoup plus longue : plusieurs dizaines de jours.

Par conséquent, l'approche à échelle réelle développée dans la pièce de 40 m³ confirme qu'un dispositif transitoire est plutôt associé à une exposition aiguë, tandis qu'un dispositif de diffusion par capillarité peut induire une exposition chronique des occupants.

Ces travaux montrent que les grandeurs caractérisant le processus de diffusion des terpènes à partir d'huile essentielle dépend directement du volume de l'enceinte considérée.

En effet, la comparaison des résultats obtenus dans la pièce expérimentale de 40 m³ avec ceux rapportés précédemment (Chapitre 5) pour une chambre de 1 m³ montre que le volume d'enceinte impacte : (i) les niveaux de concentration des terpènes émis ; (ii) les profils temporels des taux d'émission, y compris la durée du processus d'émission ; (iii) la durée d'impact sur la qualité de l'air intérieur.

Par conséquent, pour une estimation précise de l'exposition individuelle aux espèces émises par la diffusion d'huiles essentielles et de leur impact sur la qualité de l'air intérieur, **les protocoles expérimentaux doivent préférentiellement être mis en œuvre dans des pièces à échelle réelle et dans des conditions réelles d'utilisation.** L'évaluation des émissions dans de petites chambres expérimentales peut néanmoins fournir des informations liées aux tendances générales, telles que les principaux terpènes émis. Cependant, la mise en œuvre de chambres d'essai d'émission de faible volume (1 m³) pourrait conduire à une sous-estimation de l'exposition individuelle allant de 30 à 75 %, selon le terpène considéré. Par conséquent, les caractérisations des processus d'émission liés à la diffusion des huiles essentielles doivent être renseignées à travers des scénarios définis à l'échelle 1:1. Cette approche permet de reproduire la mise en œuvre réelle par les consommateurs et de fournir une évaluation précise des taux d'émission.

7. Caractérisation des émissions de COV terpéniques et oxygénés légers lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage en chambre d'essai d'émission de 1 m³

7.1. Introduction

Parmi les milliers de produits de nettoyage disponibles et commercialisés, les consommateurs sont tentés d'utiliser des produits parfumés car une odeur agréable est associée à un environnement plus propre. Par conséquent, malgré tous les avantages offerts par les activités de nettoyage (amélioration de l'hygiène, de l'esthétique, préservation des matériaux, etc.) les risques d'exposition aux polluants chimiques et physiques posés par ces activités restent présents. Les émissions atmosphériques en COV par habitant provenant des produits nettoyants et des désodorisants contribuent le plus à la pollution intérieure par les COV, avec des valeurs allant de 200 à 230 mg par jour et par logement^{40, 41}. La fraction absorbée par les occupants peut être définie comme la masse de polluants inhalés par unité de masse de polluant émise⁴². La fraction d'absorption typique des émissions intérieures est de l'ordre de 10⁻³ à 10⁻¹, bien supérieure à celle des émissions extérieures qui est de l'ordre de 10⁻⁶ à 10⁻³⁴⁰.

Néanmoins, les principales sources intérieures en COV ne sont étonnamment pas les sources les mieux identifiées, ni les plus réglementées ou contrôlées. La nature des COV émis par les produits ménagers a

été associée à des risques pour la santé des occupants^{27, 43, 44}. Cependant, des informations très limitées sont disponibles sur la composition, la quantification et la dynamique des émissions associées aux activités d'entretien dans des environnements intérieurs. Les données scientifiques disponibles ne sont, dans la plupart des cas, pas comparables entre elles en raison d'une grande variabilité expérimentale et d'une trop forte hétérogénéité des méthodologies utilisées pour l'évaluation des émissions de polluants primaires et secondaires des produits ménagers¹².

Ces variations sont liées à deux paramètres clés :

- (i) Le protocole d'application (quantité, mode de fonctionnement),
- (ii) L'environnement de test (taux de renouvellement d'air (TRA), température, taille de la chambre expérimentale et humidité relative (HR))^{45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53}.

Par conséquent, comparer les résultats d'une étude à une autre peut être complexe voire inexact.

Les produits ménagers parfumés peuvent être formulés avec (i) des parfums synthétiques, (ii) des huiles essentielles pures ou (iii) des mélanges de parfums synthétiques et d'huiles essentielles pour réduire les coûts de production. Les huiles essentielles sont utilisées dans les produits de nettoyage « *naturellement* » formulés soit pour leur procurer une odeur agréable, voire pour masquer les odeurs d'autres composés dans la formulation, soit pour améliorer leurs performances antibactériennes.

Les huiles essentielles, substances naturelles, contiennent des terpènes : monoterpènes, sesquiterpènes, alcools terpéniques et terpénoïdes^{55, 56, 57}. L'odeur caractéristique d'une huile essentielle provient de ses principaux composants chimiques. Par conséquent, le « parfum » typique d'une huile essentielle dépend directement de sa composition chimique. En revanche, les mélanges de parfums combinent des composés d'origines différentes (synthétiques, naturelles ou extraits) pour reproduire un parfum dit « *naturellement identique* ».

Ce chapitre vise à caractériser l'impact des produits de nettoyage à base d'huiles essentielles sur la qualité de l'air intérieur (QAI) en examinant leurs émissions de façon réaliste. Les objectifs de cette étude sont de caractériser et d'évaluer les émissions dans une chambre expérimentale de 1 m³ via un scénario d'application réaliste et d'évaluer la corrélation entre les teneurs en COV terpéniques dans les produits de nettoyage et leur fraction volatilisable (protocoles et données décrits au Chapitre 4). Cette étude en chambre 1 m³ est complétée par une étude en pièce de 40 m³ dans le chapitre suivant. L'approche expérimentale proposée et les résultats fournis dans cette étude sont nécessaires (i) pour proposer des protocoles d'essai harmonisés et réalistes et (ii) pour définir des scénarios de risque et évaluer l'exposition individuelle aux COV terpéniques lors de l'utilisation de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles.

Cette section du projet ESSENTIEL a donné lieu à un article scientifique publié par le journal *Atmospheric Environment* (2021)⁵⁸:

	S.Angulo Milhem, M.Verrielle, M.Nicolas, F.Thevenet Indoor use of essential oil-based cleaning products: Emission rate and indoor air quality impact assessment based on a realistic application methodology. Atmospheric Environment, volume 246, 1 February 2021, 118060 https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118060
--	--

NB : Sur demande, les auteurs peuvent mettre ce document à disposition des lecteurs intéressés. Pour se faire, merci de contacter Frédéric THEVENET par courriel : frederic.thevenet@imt-nord-europe.fr

7.2. Matériels et méthodes

7.2.1. Sélection des produits de nettoyage d'intérêt pour l'étude

Sur la base des 108 produits ménagers à base d'huiles essentielles recensés sur le marché français et des huit produits de nettoyage retenus dans le cadre du projet ESSENTIEL (Chapitre 3, section 3.3), trois produits de nettoyage représentatifs ont été sélectionnés pour les essais d'émission en chambre d'un m³ : un dégraissant de cuisine, un nettoyeur multi-usages, et un nettoyeur de surface (désignés N2, N5 et N6). Cette sélection tient à nouveau compte (i) des diverses utilisations prévues pour évaluer l'effet de différentes formulations et solvants, (ii) de la variété de modes d'application et (iii) de la diversité d'huiles essentielles utilisées comme parfums naturels dans la formulation des produits de nettoyage. La caractérisation des teneurs en terpène dans les produits à l'état liquide (avant application) est disponible au Chapitre 4, section 4.2.3. De même, les résultats de la caractérisation de la fraction de terpènes volatilisable, réalisée en  chambre d'émission sont disponibles, à la section 4.3.2. Pour mémoire la

corrélation entre la teneur en terpène des produits liquides et de leur fraction volatilisable est discutée à la section 4.3.3. Le Tableau 14 détaille les caractéristiques des produits sélectionnés pour ce chapitre.

Tableau 14 : Caractéristiques des produits de nettoyage sélectionnés.

Produit	catégorie	Mode de diffusion	Parfum d'origine naturelle (huile essentielle)	Formulation générale («étiquette »)	CARACTERISATIONS		
					Composition liquide	Fraction volatilisable (g chambre)	Essais d'émissions (chambre d'essai 1 m³)
N2	Nettoyant cuisine	spray	Eucalyptus	< 5 % surfactant (nonanionic), essential oils (including eucalyptus oil²), water, alcohol², preservatives, acid correctors	x	x	x
N5	Multi-usage	liquide	Agrume	< 5 % surfactant (anionic and nonanionic), water, alcohol, citrus oil², citric acid	x	x	x
N6	Nettoyant surface	spray	lavande	70 % ethanol², < 1 % lavender oil², < 1 % sage oil², water	x	x	x

(*) : paramètres expérimentaux optimisés

Une description détaillée des caractéristiques techniques et des paramètres de fonctionnement de la chambre d'essai d'émission de 1 m³ est disponible au Chapitre 5, section 5.3.2. Le dispositif analytique associé à la chambre est décrit en détails au Chapitre 5, section 5.3.3. Le Tableau 15 reprend les paramètres principaux associés à prélèvement des COV lors des essais d'émission.

7.2.2. Essais d'émission : simulation d'un essai réaliste, méthodologie de corrélation entre la chambre d'essai d'émission de 1 m³ et une pièce de taille réelle

L'évaluation des émissions des COV terpéniques dans la chambre d'essai de 1 m³ a été principalement centrée sur des scénarios de nettoyage de surface. La procédure d'application du produit doit être basée sur le mode d'utilisation typique des consommateurs pour imiter une application réaliste. Les paramètres clés nécessaires pour définir une procédure d'application de produit spécifique et standardisée sont (i) la quantité de produit à appliquer et (ii) la surface à nettoyer. Ces paramètres ont été estimés à partir du facteur de charge et du rendement final d'application du produit de nettoyage après essuyage, appelé rendement du produit dans cette étude.

Tableau 15 : Paramètres d'application pour le scénario de nettoyage de surface: valeurs de référence de la pièce de 40 m³ pour le rendement du produit de nettoyage et le facteur de charge et quantités ultérieures de produits à appliquer dans les deux chambres de 40 m³ et 1 m³.

		Pièce IRINA (40 m³) REFERENCE	Chambre d'essai 1 m³
Surface à nettoyer		2 m²	0.05 m²
Facteur de charge (m²/m³)		0,05	0,05
Rendement du produit	N6	8,7 (g.m ⁻²)	
	N5	7,2 (g.m ⁻²)	
	N2	12,0 (g.m ⁻²)	
Masse appliquée	N6	18,0 g	3,2 g
	N5	15,0 g	4,4 g
	N2	24,0 g	2,7 g

Facteur de charge / Le facteur de charge est défini comme le rapport entre la surface émissive, c'est-à-dire la zone nettoyée, et le volume de la chambre. C'est le paramètre clé pour transférer le scénario d'application réel à l'échelle 1:1 vers la chambre d'essai de 1 m³. Il doit être constant entre les deux volumes, comme indiqué dans le Tableau 16. Classiquement, une pièce de référence est utilisée pour extrapoler les concentrations mesurées en COV dans les chambres d'essai de petits volumes lors de

l'évaluation de l'exposition individuelle. La pièce de référence considérée pour l'étude est la pièce expérimentale IRINA caractérisée par une surface au sol de 12 m², une hauteur sous plafond de 2,5 m et un volume de 40 m³ (Chapitre 6). Pour l'application du produit lors du nettoyage de surface, une surface de table typique de 2 m² a été considérée dans la pièce de référence. Il en résulte un facteur de charge de 0,05 m²/m³. Pour la corrélation entre la chambre d'essai d'émission de 1 m³ et la pièce de référence de 40 m³, le facteur de charge doit être identique (Tableau 16). Sur cette base, le scénario de nettoyage de surface est défini et la surface à nettoyer a été déterminée pour la chambre d'essai d'émission de 1 m³ comme indiqué dans le Tableau 16, ainsi que les masses correspondantes de produits de nettoyage.

Rendement du produit / Le rendement du produit est défini comme la masse effective de produit restant sur une surface de 1 m² ; il comprend la masse totale appliquée compensée par les pertes induites par essuyage. Ce paramètre a été estimé pour chaque produit de nettoyage sélectionné. Premièrement, la quantité moyenne de produit de nettoyage nécessaire pour nettoyer 1 m² de surface a été déterminée à partir du nettoyage d'une surface de 1 m² par dix opérateurs différents. Ensuite, la masse moyenne de chaque produit dispersé lors d'une seule pulvérisation a été déterminée parmi un ensemble de quinze pulvérisations successives effectuées par le même opérateur. Enfin, la masse de produit perdue sur les lingettes est déterminée par pesée. Cette procédure permet donc d'estimer la masse effective de produit restant sur une surface de 1 m². La masse de produit requise pour le scénario de nettoyage de surface dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³ est déterminée à partir du rendement de produit par proportionnalité.

Pour chaque expérience en chambre de 1 m³, la masse calculée de produit de nettoyage à appliquer a été uniformément distribuée sur une surface en acier inoxydable de 0,05 m² placée au centre de la chambre (par versage et non pulvérisation). Une fois la simulation de l'activité de nettoyage terminée, la chambre est fermée pendant tout le suivi des émissions. Pour chaque produit de nettoyage, un ensemble de trois expériences a été réalisé pour évaluer la répétabilité du protocole expérimental. Pour chaque expérience, t = 0 correspond au moment où l'application du produit de nettoyage est terminée à l'intérieur de la chambre.

7.3. Caractérisation des émissions des COV terpéniques par les produits de nettoyage appliqués en chambre d'essai d'émission de 1 m³

7.3.1. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques émis par les produits de nettoyage en chambre 1 m³

Pour évaluer les émissions de terpènes associées à l'application de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles, un produit représentatif de chaque catégorie a été sélectionné. La Figure 22 présente les profils temporels des COV terpéniques totaux pour les trois produits étudiés individuellement ainsi que les contributions des terpènes majoritairement émis pour chaque produit. En ce qui concerne la diversité des terpènes émis, 19 des 23 COV terpéniques contenus dans les trois nettoyants liquides ont été identifiés en phase gazeuse.

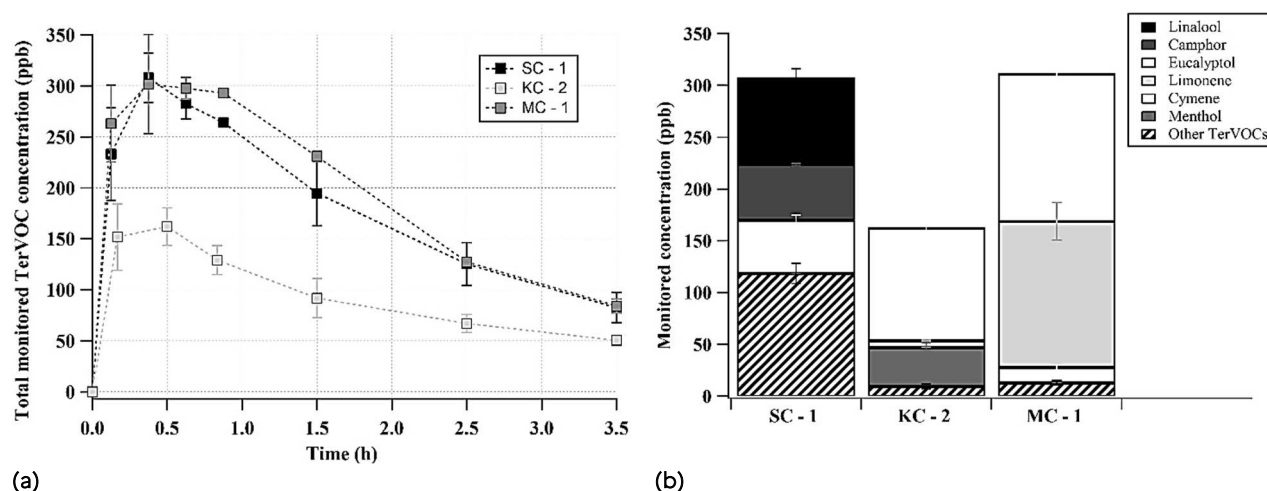


Figure 22 : a) Évolution temporelle de la concentration totale en COV terpéniques pendant la mise en œuvre des produits N6 (symboles noirs), N5 (symboles gris foncés) et N2 (symboles gris clairs) ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m³). (b) Concentration maximale en COV terpéniques totaux et contributions des terpènes prédominants après l'application de N6, N5 et N2.

Les profils temporels des concentrations totales en COV terpéniques émis par N6, N2 et N5, présentés sur la Figure 22, sont caractérisés par les trois phases typiques d'une émission transitoire : (i) une augmentation rapide de la concentration totale en terpènes, reflétant le transfert rapide des COV de la couche de produit de nettoyage appliquée vers la phase gazeuse jusqu'à un pic de concentration; (ii) une décroissance primaire des concentrations, correspondant à l'épuisement de la source de COV et à leur élimination de la chambre d'émission ; (iii) une diminution secondaire des concentrations exclusivement marquée par l'évacuation des terpènes liée au renouvellement d'air et au dépôt éventuel sur les parois internes de la chambre. Comme observé sur la Figure 22, N5 et N6 présentent des profils de concentrations similaires, compte tenu de leurs écarts types respectifs. Les concentrations maximales observées pour ces produits sont de 300 ppb en COV terpéniques totaux, une demi-heure après l'application des produits de nettoyage. La concentration maximale émise en terpènes totaux pour N2 (160 ppb) est inférieure à celle des deux autres produits de nettoyage, mais est atteinte à un temps analogue. Sur la base des caractérisations des terpènes en phase liquide, N2 présente la concentration massique la plus élevée de COV terpéniques (3200 ± 200 µg/g) parmi les trois nettoyeurs. Ces résultats confirment donc l'absence de corrélation entre la teneur liquide en terpènes et les concentrations résultantes en phase gazeuse dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³. **Sur la base des produits étudiés, la dynamique d'émission temporelle des produits de nettoyage à base d'huiles essentielles ne peut donc pas être directement prédite à partir de leur composition liquide, les essais d'émission sont nécessaires.**

En comparaison avec d'autres sources de terpènes en air intérieur, la concentration en COV terpéniques totaux associée aux activités de nettoyage dépasse largement, mais de façon transitoire, celle apportée par des matériaux à base de bois. Harb et al.⁵⁹ en 2018 ont montré une concentration maximale en COV terpéniques totaux de 31 ppb dans des conditions d'émission réalistes mimant un bâtiment neuf à structure en bois. Brown et al.⁶⁰ en 1999 rapporte des concentrations émises similaires en terpènes à partir de panneaux de particules de bois de résineux. Cependant, les émissions des produits de nettoyage sont caractérisées par une dynamique temporelle différente de celle des émissions de matériaux à base de bois en air intérieur ; les produits de nettoyage agissent principalement comme des sources ponctuelles ou transitoires de terpènes, les matériaux à base de bois comme des sources moins intenses, mais de plus long terme. L'exposition aux COV terpéniques émis par les produits de nettoyage est directement liée à la fréquence de nettoyage et aux habitudes de mise en œuvre. Ce comportement contraste avec les matériaux à base de bois, qui agissent principalement comme des sources d'émission continues.

Lors de la mise en œuvre de chacun des trois produits de nettoyage en chambre 1 m³, les émissions individuelles de neuf monoterpènes, sept alcools terpéniques, un terpène oxygéné et un sesquiterpène ont été quantifiées. Le produit N6 est caractérisé par la plus grande diversité de terpènes, il émet au total seize terpènes différents. La Figure 23 montre les profils individuels des COV terpéniques principalement émis par chacun des trois produits. Les profils individuels sont caractérisés par les trois mêmes phases observées sur les profils d'émission des COV terpéniques totaux (Figure 22). Néanmoins, certaines différences peuvent être observées entre les produits de nettoyage testés.

Les terpènes prédominants émis par le **nettoyant de surface N6** sont le linalol, l'eucalyptol et le cymène, avec des concentrations maximales respectives de 85 ± 10 ppb, 50 ± 5 ppb et 55 ± 5 ppb. Leurs concentrations cumulées représentent 47,6 % de la concentration totale maximale en COV terpéniques. En ce qui concerne la cinétique d'émission, bien que ces composés présentent des propriétés physico-chimiques contrastées, leurs concentrations maximales ont été atteintes à des temps équivalents, c'est-à-dire environ 25 minutes après la fin de l'activité de nettoyage (Figure 23). Cette observation suggère que des déterminants autres que les propriétés physico-chimiques des terpènes individuels sont impliqués dans le processus d'émission lors du nettoyage. Par exemple, dans la composition liquide du produit N6, une concentration significative d'éthanol de 70 % en masse a été détectée. En général, dans leurs formulations, les nettoyeurs de surface contiennent de l'eau et divers solvants miscibles à l'eau, c'est-à-dire des alcools et des glycols, qui sont présents pour (i) améliorer « l'effet de séchage rapide » et (ii) dissoudre la graisse sur la surface à nettoyer. L'éthanol, dans le nettoyant de surface N6 a probablement été intégré à la formulation à ces fins et peut accélérer la cinétique d'émission des terpènes en raison de la vitesse de séchage rapide. **Au-delà des propriétés intrinsèques des terpènes, leurs émissions sont donc possiblement impactées par la formulation du produit de nettoyage dans lequel ils sont dispersés.**

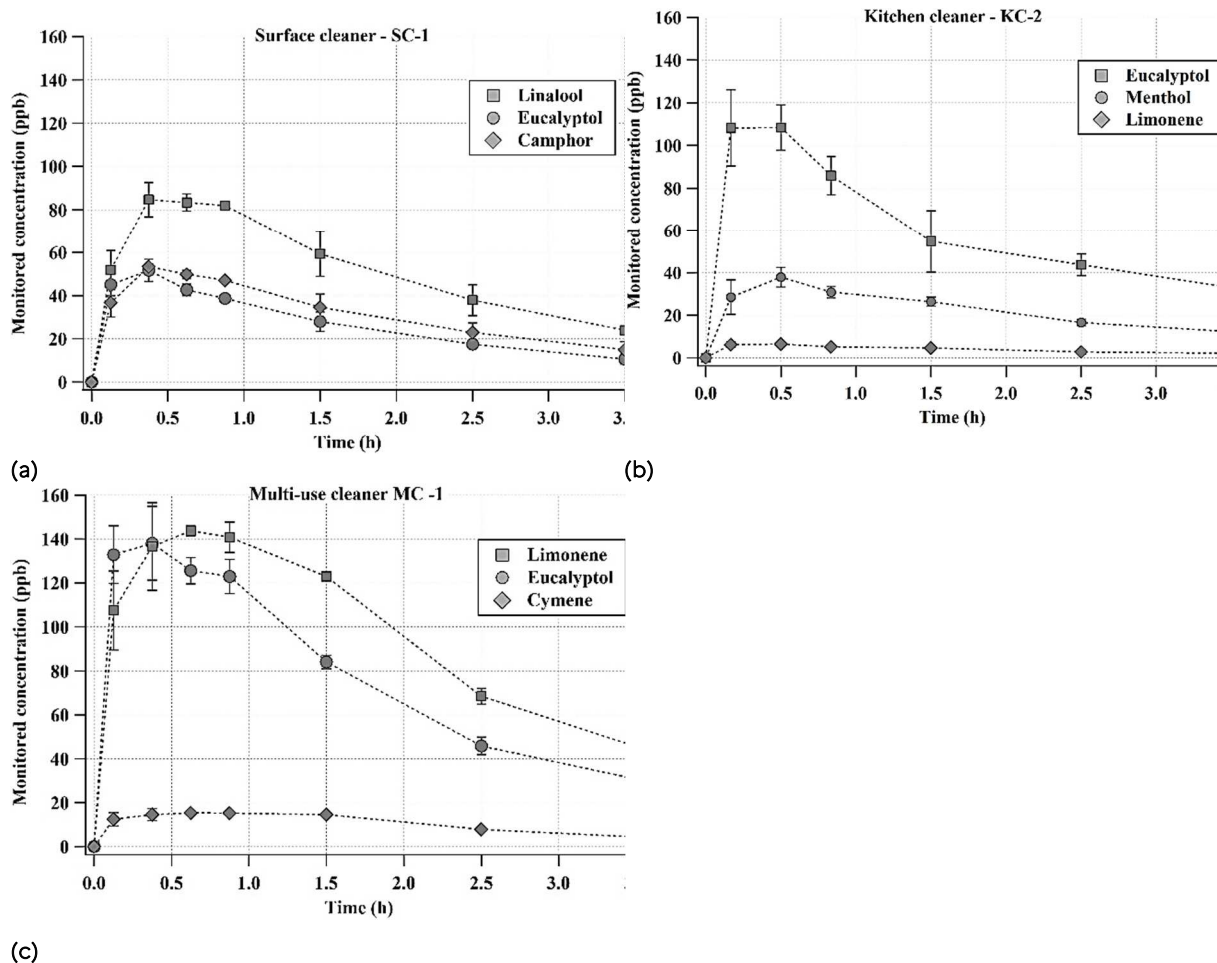


Figure 23 : Évolution temporelle des concentrations des principaux terpènes identifiés lors de la mise en œuvre des trois produits de nettoyage: (a) nettoyant de surface (N6), (b) nettoyant de cuisine (N2), et (c) nettoyant multi-usage (N5) ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air = $0,3\text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m^3).

Les principaux terpènes émis par le **nettoyant de cuisine N2** sont l'eucalyptol, le menthol et le limonène, comme indiqué sur la Figure 23. Leurs concentrations maximales respectives sont de $110 \pm 10\text{ ppb}$, $38 \pm 5\text{ ppb}$ et $7 \pm 1\text{ ppb}$, contribuant à 96 % en masse de la concentration maximale totale en COV terpéniques émis. Des durées analogues (ca. 15 minutes) ont été observées pour les concentrations maximales d'eucalyptol et de limonène (Figure 23). Le profil d'émission de l'eucalyptol est caractérisé par une forte augmentation de sa concentration après application et une concentration maximale clairement identifiable à environ 15 minutes. La cinétique d'émission de l'eucalyptol contraste avec celle du menthol, qui présente un pic de concentration 30 minutes après l'application du produit de nettoyage. La pression de vapeur plus faible du menthol (18 Pa) par rapport à l'eucalyptol peut expliquer cette dynamique d'émission différente.

Dans le cas du **nettoyant multi-usage N5**, le limonène, l'eucalyptol et le cymène sont les principaux terpènes identifiés en phase gazeuse. Comme le montre la Figure 23, le limonène et l'eucalyptol présentent des concentrations maximales d'environ 145 ppb. Cependant, malgré des pressions de vapeur similaires, plusieurs différences peuvent être notées dans les profils d'émission de ces deux terpènes. Le limonène et l'eucalyptol sont caractérisés par une forte augmentation après application jusqu'à leurs concentrations maximales (ca. 8 minutes). Cependant, 90 minutes après la fin de l'activité de nettoyage, leurs concentrations en phase gazeuse représentent encore plus de 60 % de leurs concentrations maximales. Ce comportement suggère qu'après l'émission intense dans les premières minutes suivant le nettoyage, leurs émissions peuvent se poursuivre sur une échelle de temps plus longue. Ce phénomène peut être évalué plus précisément par la détermination des taux d'émission massiques individuels des COV terpéniques en fonction du temps. En revanche, le cymène présente un profil de concentration caractérisé par un large pic d'émission intensité faible mais sur une échelle de temps longue.

En comparant la dynamique d'émission de l'eucalyptol (émis par tous les nettoyants), la cinétique d'émission la plus rapide est observée pour le produit N5, pour lequel la concentration maximale

d'eucalyptol est atteinte 8 minutes après application. La concentration maximale d'eucalyptol est également atteinte pour le produit N5 (140 ppb) ; pourtant, la forme liquide du produit N5 ne contenait que 424 $\mu\text{g/g}$ d'eucalyptol. Une dynamique d'émission de l'eucalyptol nettement plus lente est observée pour le produit N2. La concentration maximale est alors atteinte près de 23 minutes après l'application du nettoyant de cuisine. Notons que le produit N2 contient la teneur la plus élevée (2 230 $\mu\text{g/g}$) en eucalyptol dans son format liquide, alors que sa concentration maximale émise en phase gaz en chambre 1 m^3 n'est que de 110 ppb. **Ces observations confirment que la concentration en terpènes individuel dans le format liquide n'est pas le seul facteur régissant leur transfert de la phase liquide à la phase gazeuse.** Pour évaluer les émissions des COV terpéniques individuels de chaque produit de nettoyage, les taux d'émission ont été calculés à partir des profils de concentration et présentés dans la section suivante.

7.4. Caractérisation des taux d'émissions massiques des COV terpéniques par les produits d'entretien appliqués en chambre d'essai d'émission de 1 m^3

Dans cette section, le taux d'émission massique d'un produit de nettoyage est défini comme la masse de composé volatil émis par gramme de produit appliqué par unité de temps pendant une durée donnée à partir du début de l'émission. Le taux d'émission massique estimé d'une source est d'une importance majeure car (i) il fournit des informations clés pour comprendre et décrire les émissions d'une source intérieure de polluants ; (ii) il s'agit d'un paramètre représentatif extrapolable à des cas réalistes, permettant de prédire les émissions de polluants dans d'autres scénarios ; (iii) il est nécessaire pour l'évaluation de l'exposition individuelle et des technologies de contrôle de la qualité à l'intérieur.

7.4.1. Equation de conservation de la masse : des profils de concentration aux profils d'émission

Les concentrations des polluants en air intérieur sont régies par divers processus, tels que la ventilation, la perte, et la transformation des polluants. Les mêmes phénomènes peuvent être observés dans une chambre d'essai d'émission. Par conséquent, il est nécessaire de caractériser précisément le devenir des polluants en tenant compte de la contribution de chaque processus séparément. Dans un environnement intérieur type, la variation de la concentration d'un COV individuel est déterminée par l'équation de conservation de la masse indiquée dans l'Équation 1 (Chapitre 5).

La méthodologie complète basée sur la discussion de la contribution de chacun des termes de l'Équation 1 est décrite en détail au Chapitre 5, section 5.5.1. In fine, dans la chambre d'essais d'émission de 1 m^3 , le devenir des polluants émis est seulement contrôlé par : (i) un terme source (l'émission liée à l'application du produit d'entretien), et (ii) deux termes puits (le taux de renouvellement d'air k_{TRA} , fixé à $0,3\text{ h}^{-1}$, et le taux de dépôt au parois k_{D}).

Les taux de dépôt (k_{D}) des six COV terpéniques majoritairement émis ont été déterminés expérimentalement lors de l'application individuelle des produits N2, N5 et N6. Les valeurs de k_{D} obtenues sont rassemblées dans le Tableau 17, elles varient de 0,12 à 0,52. h^{-1} . Ces valeurs montrent clairement que les taux de dépôt des COV terpéniques sur les parois de la chambre doivent être déterminés pour interpréter les profils de concentration car ils ont un impact sur les concentrations résultantes du même ordre de grandeur que celui du renouvellement d'air ($0,3\text{ h}^{-1}$).

Tableau 16 : Comparaison du taux de dépôt k_{D} (h^{-1}) des terpènes prédominants émis par les trois produits de nettoyage sélectionnés :
(i) le nettoyant de surface N6, (ii) le nettoyant de cuisine N2, et (iii) le nettoyant multi-usage N5

Terpènes	Taux de dépôt k_{D} (h^{-1})		
	Produit de nettoyage		
	N6	N2	N5
β -Pinène	0.52	0.46	0.26
Limonène	0.12	0.11	0.24
Linalol	0.16	ND	ND
Eucalyptol	0.19	0.38	0.30
Cymène	Ø	0.22	0.31
Bergamol	0.12	Ø	Ø
Camphre	0.12	ND	Ø
Menthol	Ø	0.08	Ø

D'après le Tableau 16 les valeurs de k_{D} pour une même espèce peuvent différer d'un produit appliqué à un autre. Par exemple, le k_{D} de l' β -pinène est respectivement de 0,52, 0,46 et $0,26\text{ h}^{-1}$ pour N6, N2 et N5.

Il est suggéré que ces différences soient liées aux formulations du produit de nettoyage. Parmi les constituants du produit de nettoyage, l'eau peut être présente dans les formulations à des pourcentages massiques allant de 95 à 50 %. Lors du nettoyage, l'humidité relative au sein de la chambre peut alors augmenter. Springs et al. (2011) ont montré que le nombre de moles de terpènes adsorbés par unité de surface a tendance à diminuer avec l'augmentation de l'humidité relative, suggérant des interactions compétitives avec les molécules d'eau sur les parois. Par conséquent, le taux de dépôt (k_D) des terpènes sur les matériaux peuvent être impacté par deux facteurs principaux : (i) la compétition d'adsorption entre les terpènes et les autres constituants du produit de nettoyage et (ii) l'augmentation de l'humidité liée à la teneur en eau du nettoyant. Par conséquent, la valeur k_D pour un terpène donné peut différer selon la formulation du produit de nettoyage.

7.4.2. Détermination des profils temporels des taux d'émission massiques des terpènes émis par les produits de nettoyage en chambre de 1 m³

L'équation de conservation de la masse dans les conditions expérimentales de la chambre d'essai d'émission de 1 m³ pendant la mise en œuvre des produits nettoyants est décrite par l'Équation 10, où $[X]$ est la concentration de l'espèce X, m_p est la masse du produit de nettoyage appliqué, $V_{chambre}$ correspond au volume de la chambre (m³), et k_{TRA} et k_D sont les taux de perte (h⁻¹) de l'espèce X liés au renouvellement d'air et à son dépôt sur les parois de la chambre.

Équation 10

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{\tau(t) \times V_{chambre}}{m_p} - (k_{AER} + k_D) \times [X]$$

A partir de l'Équation 10, le taux d'émission d'un COV terpénique donné peut être déterminé à partir de son profil de concentration, corrigé par le taux de renouvellement d'air et par son taux de dépôt aux parois.

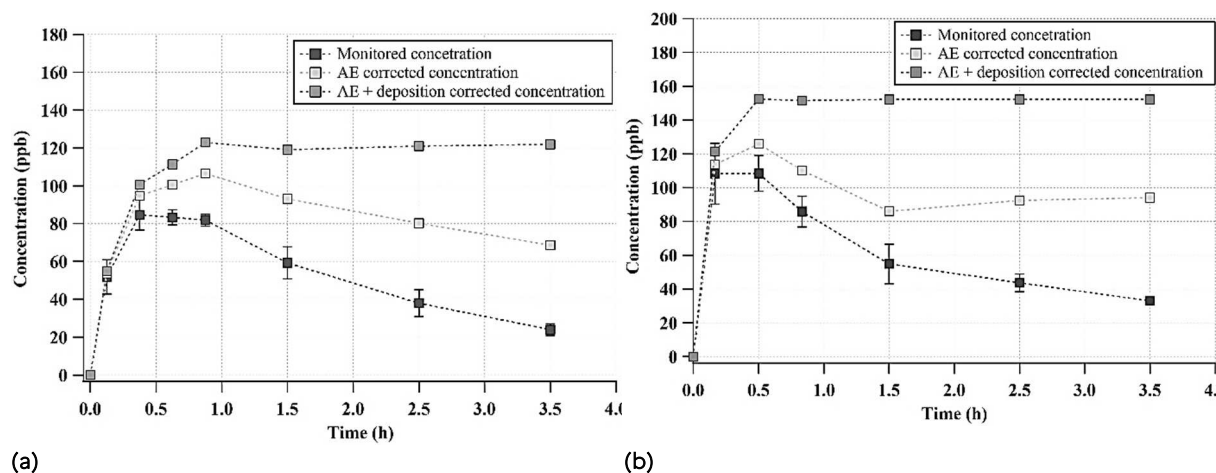


Figure 24 : (a) Évolution temporelle de (i) la concentration mesurée en chambre de 1 m³ (ppb), (ii) la concentration corrigée par le taux de renouvellement d'air de la chambre (ppb), et (iii) par le taux de renouvellement d'air de la chambre et le taux de dépôt aux parois (ppb) du linalol pendant la mise en œuvre du produit de nettoyage N6. (b) Évolution temporelle de (i) la concentration mesurée en chambre de 1 m³ (ppb), (ii) la concentration corrigée par le taux de renouvellement d'air de la chambre (ppb), et (iii) par le taux de renouvellement d'air de la chambre et le taux de dépôt au parois (ppb) de l'eucalyptol pendant la mise en œuvre du produit de nettoyage N2. (T = 23 °C, HR = 50 %, taux de renouvellement d'air = 0,3 h⁻¹, volume de la chambre = 1 m³).

La Figure 24 montre l'évolution temporelle (a) du linalol émis lors du nettoyage avec le produit N6 et (b) de l'eucalyptol émis lors du nettoyage avec le produit N2. Les concentrations en linalol et en eucalyptol directement mesurées dans la chambre de 1 m³ sont représentées sous forme de carrés noirs sur la Figure 24 a et b. Premièrement, le profil brut de concentration mesurée est corrigé par le taux de renouvellement d'air, ce qui donne accès aux profils de concentration en linalol et en eucalyptol qui auraient été enregistrés si aucun échange d'air ne s'était produit dans la chambre d'essai d'émission (carrés gris clair sur la Figure 24). Ensuite, ces profils ont été corrigés par le taux de dépôt spécifique de chaque terpène, produisant les profils finaux qui correspondent aux concentrations si aucune molécule de linalol et d'eucalyptol n'avaient été éliminées ni de la phase gazeuse, ni par sorption sur les parois de la chambre ni par échange d'air (cercles gris foncé sur la Figure 24). Les profils résultants rendent compte des profils d'émission du linalol et de l'eucalyptol par les produits N6 et N2. Par conséquent, les temps où ces

terpènes atteignent l'état stationnaire indiquent la fin de leur processus d'émission par leurs nettoyants respectifs. De plus, ce profil final peut être utilisé pour calculer le taux d'émission du linalol et de l'eucalyptol. Les mêmes calculs ont été effectués pour tous les terpènes détectés en phase gazeuse lors de l'utilisation des trois nettoyants mis en œuvre en chambre 1 m³. L'évolution temporelle des taux d'émission massiques a été calculée pour chaque produit de nettoyage et pour chaque terpène émis. La Figure 25 présente l'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois COV terpéniques prédominants mesurés lors de la mise en œuvre des produits (a) N6, (b) N2 et (c) N5. Les profils temporels des taux d'émission permettent la détermination (i) du temps nécessaire pour atteindre le taux d'émission maximal, (ii) de la valeur du taux d'émission maximal et (iii) du moment auquel la source d'émission est épuisée.

A partir de la Figure 25, quel que soit le produit de nettoyage, le temps nécessaire à un terpène donné pour atteindre le taux d'émission maximal est similaire pour tous les terpènes mesurés : 8 minutes après la fin du nettoyage. Cependant, la valeur du taux d'émission maximal des terpènes prédominants diffère clairement d'un produit de nettoyage à l'autre: (i) $710 \pm 15 \text{ } \mu\text{g/h}$ de linalol pour le produit N6, (ii) $1550 \pm 90 \text{ } \mu\text{g/h}$ d'eucalyptol pour le produit N5, et (iii) $5\,000 \pm 120 \text{ } \mu\text{g/h}$ d'eucalyptol pour le produit N2.

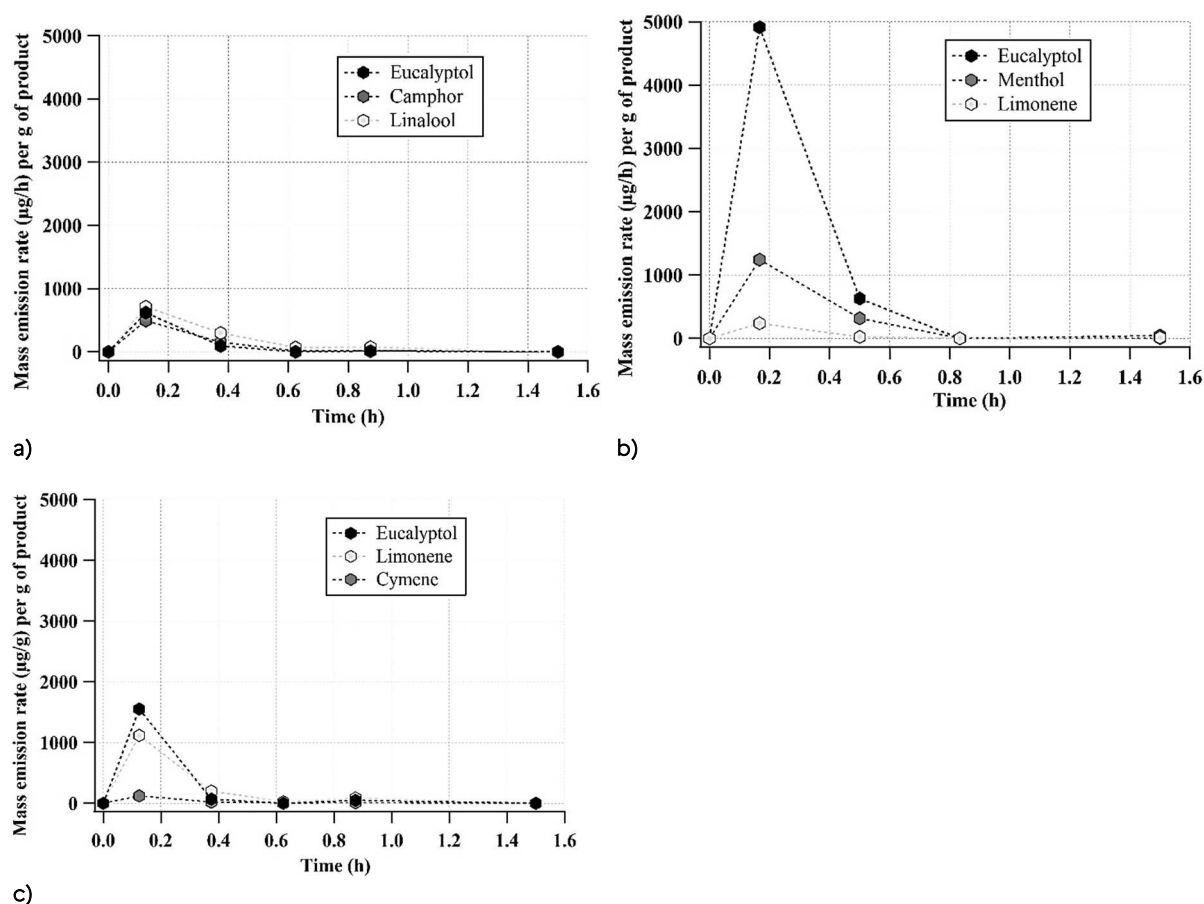


Figure 25 : Évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois terpènes prédominants détectés en phase gazeuse lors de l'utilisation (a) du nettoyant de surface SC-1, (b) du nettoyant de cuisine KC-2 et (c) du nettoyant multi-usage MC-1 appliqué dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³ ($T = 23 \text{ } ^\circ\text{C}$, $HR = 50 \text{ } \%$, taux de renouvellement d'air = $0,3 \text{ h}^{-1}$, volume de la chambre = 1 m³).

Il est à noter que les émissions de l'eucalyptol et de menthol du produit N2 sont épuisées en 50 minutes et au bout de 30 minutes seulement pour le limonène. Des trois produits sélectionnées, le produit N2 présente les taux d'émission les plus élevés. N6 et N5 montrent par ailleurs des durées d'émission plus courtes que N2. Leurs émissions en COV terpéniques sont épuisées en seulement 24 minutes, comme le montrent la Figure 25.

En ce qui concerne l'émission des terpènes individuels, l'eucalyptol est un terpène émis par les trois nettoyants testés. Cependant, son taux d'émission maximal varie considérablement d'un produit à l'autre, atteignant respectivement $620 \pm 20 \text{ } \mu\text{g/h}$, $4900 \pm 110 \text{ } \mu\text{g/h}$ et $1460 \pm 30 \text{ } \mu\text{g/h}$ pour les produits N6,

N2 et N5. Une variabilité similaire du taux d'émission a été observée pour le limonène émis par N2 ($240 \pm 30 \mu\text{g/h}$) et par N6 ($1100 \pm 80 \mu\text{g/h}$).

La détermination des taux d'émission confirme qu'en plus de la teneur des COV terpéniques en phase liquide dans le produit de nettoyage, la dynamique d'émission est également contrôlée par (i) la nature de la matrice de solvants dans laquelle les terpènes sont contenus, induisant des interactions spécifiques entre les espèces, retardant ou avançant potentiellement la cinétique d'émission, et (ii) la volatilité des terpènes individuels.

7.5. Profils d'émission des COV oxygénés contenus dans les produits de nettoyage mis en œuvre en chambre de 1 m³

Les composés carbonylés ont été mesurés au cours de chaque essai d'émission. Trois COV oxygénés cibles émis par les produits N2, N5 et N6 ont été identifiés et quantifiés : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Leurs concentrations individuelles maximales émises varient d'un produit de nettoyage à l'autre, allant de (i) 6 ± 1 à 18 ± 3 ppb pour le formaldéhyde, (ii) 22 ± 3 à 210 ± 20 ppb pour l'acétaldéhyde et (iii) de 18 ± 4 à 108 ± 15 ppb pour l'acétone. Parmi les COV identifiés, le formaldéhyde a été classé en 2016 par la Commission européenne comme cancérigène (groupe 1) et génotoxique (Centre international de recherche sur le cancer, 1979). De plus, la limite d'exposition à long terme a été établie à 9 ppb par l'Organisation mondiale de la santé (2010). Ainsi, dans le cadre de cette étude, le formaldéhyde présente un intérêt particulier en raison de sa toxicité.

Profils d'émission du formaldéhyde / La Figure 26 présente l'évolution temporelle de la concentration en formaldéhyde émise lors de la mise en œuvre des produits de nettoyage N6, N5 et N2. Contrairement aux profils d'émission des terpènes, l'évolution temporelle de la concentration en formaldéhyde sur la Figure 26 est caractérisée par deux phases : (i) une augmentation marquée confirmant le transfert rapide du formaldéhyde du produit vers la phase gazeuse pendant les 50 premières minutes d'émission et (ii) soit une lente augmentation pour les produits N6 et N5, soit un état d'équilibre pour le produit N2. Contrairement aux profils de concentration en terpène, les profils d'émission de formaldéhyde ne suivent pas un processus d'émission transitoire typique. Comme observé sur la Figure 26 a), la concentration maximale émise de formaldéhyde est de 9 ppb pour N6 et de 16 ppb pour N5. Ces valeurs ont été observées 3,5 heures après la fin du nettoyage. Pour le nettoyant de cuisine N2, la concentration de formaldéhyde atteint 6 ppb à 0,8 heure puis reste constante pendant au moins 3,5 heures après l'application du produit. Ces observations suggèrent que même après 3,5 h, la source d'émission de formaldéhyde n'a pas été épuisée, ce qui reflète une cinétique d'émission retardée qui peut ne pas être uniquement liée à une émission primaire liée au séchage du produit appliqué. En accord avec nos constatations, Solal et al. en 2014 ⁵² ont évalué les émissions de formaldéhyde de 35 produits de consommation dans différentes catégories appliquées dans des conditions réalistes dans la maison expérimentale MARIA. Parmi les produits évalués, les utilisations de deux désodorisants, deux nettoyants pour tapis, trois nettoyants pour toilettes, quatre nettoyants pour vitres et deux cires pour meubles ont été associées à des accroissements de la concentration de formaldéhyde dans la maison expérimentale. Les profils de concentrations observées ont été décrits par les deux mêmes phases montrées par la Figure 26 a) : (i) une forte augmentation de la concentration de HCHO confirmant le transfert rapide de formaldéhyde du produit vers la phase gazeuse et (ii) une augmentation plus lente ou un état de quasi-équilibre. Les concentrations maximales observées résultant de l'émission variaient de 6 à 16 ppb, selon la catégorie de produit appliqué. Ces valeurs ont été observées 120 minutes après la fin du nettoyage.

Afin d'approfondir ces observations, les profils d'émission du formaldéhyde ont été corrigés par le taux de renouvellement d'air dans la chambre expérimentale, soit un kTRA de $0,3 \text{ h}^{-1}$. Le profil corrigé est présenté sur la Figure 26 b), qui représente l'évolution temporelle de la concentration en formaldéhyde qui aurait été mesurée si aucun échange d'air ne s'était produit dans la chambre d'essai d'émission au cours du processus d'émission. La variation de concentration résulte donc uniquement du transfert de formaldéhyde vers la phase gazeuse et de l'éventuelle sorption d'une fraction du formaldéhyde sur les parois internes de la chambre de 1 m³. Cependant, le taux d'émission massique de formaldéhyde ne peut pas être calculé par la méthode décrite plus haut car la source d'émission ne peut pas être considérée comme épuisée et donc le taux de dépôt (k_0) ne peut pas être déterminé. Comme le montre la Figure 26 b), les profils corrigés des émissions de formaldéhyde des produits N6, N5 et N2 sont caractérisés par deux phases principales : (i) une augmentation primaire de la concentration en formaldéhyde, suggérant une émission liée au transfert en phase gazeuse du formaldéhyde potentiellement contenu dans le produit de nettoyage, puis (ii) une croissance linéaire de la concentration en formaldéhyde.

La pente de la croissance linéaire de la concentration corrigée de formaldéhyde varie en fonction du produit de nettoyage considéré. Par conséquent, l'évolution temporelle de la concentration corrigée de formaldéhyde, présentée sur la Figure 26 b), ne correspond pas à un profil d'émission transitoire mais suggère la présence de composés libérateurs de formaldéhyde dans la formulation des produits de nettoyage. Dans ce cas, la concentration en formaldéhyde pourrait être contribué par un processus d'émission secondaire.

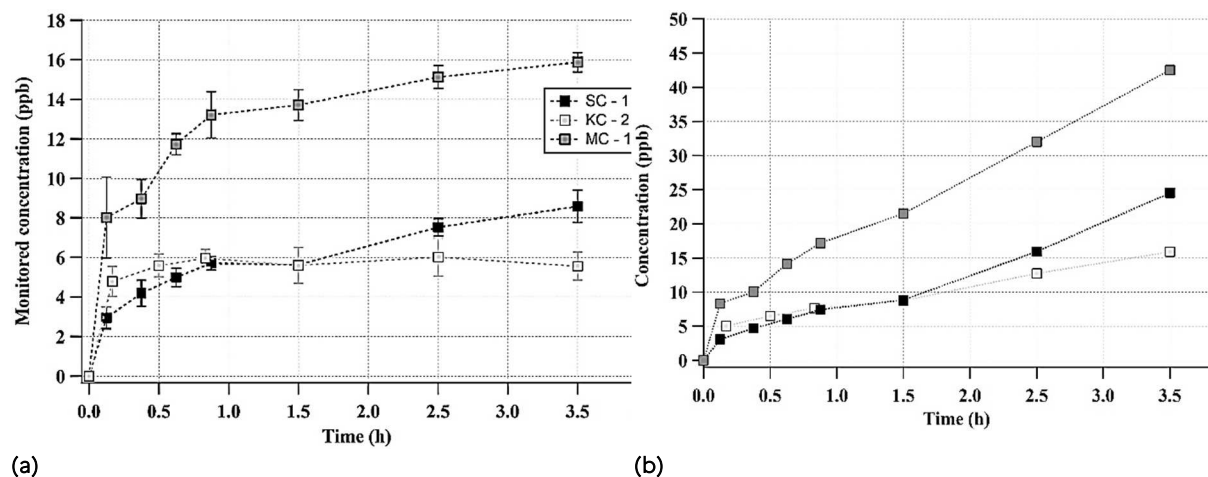


Figure 26 : (a) Évolution temporelle de la concentration de formaldéhyde (ppb) lors de la mise en œuvre des trois produits de nettoyage: (i) nettoyeur de surface (N6), (ii) nettoyeur de cuisine (N2) et (iii) nettoyeur multi-usage (N5) ($T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 50\%$, $\text{TRA} = 0,3\text{ h}^{-1}$). (b) Évolution temporelle de la concentration en formaldéhyde corrigée par le taux de renouvellement d'air (ppb) en fonction du temps lors de la mise en œuvre des trois produits de nettoyage : (i) N6, (ii) N2 et (iii) N5 ($T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 50\%$, $\text{TRA} = 0,3\text{ h}^{-1}$).

La dynamique de concentration spécifique associée à l'émission de formaldéhyde est potentiellement liée à deux mécanismes : (i) l'émission directe (ou primaire) du formaldéhyde contenu dans le produit de nettoyage et (ii) l'émission de formaldéhyde à partir de molécules libérant du formaldéhyde, présentes dans la formulation du produit de nettoyage (Pastor-Nieto et al.⁶¹, 2017). Les libérateurs de formaldéhyde sont définis comme des composés chimiques qui se décomposent progressivement pour libérer du formaldéhyde lorsqu'ils sont dissous dans des solvants aqueux (De Groot et al.⁶², 2009; Flyvholm et Andersen⁶³, 1993; Kajimura et al.⁶⁴, 2008). Ce processus est caractérisé par une dégradation in-situ des composés libérant du formaldéhyde. En général, ces produits chimiques sont utilisés dans les produits de consommation comme conservateurs, antiseptiques ou pour améliorer leurs performances désinfectantes. La concentration de composés libérant du formaldéhyde, ajoutés dans les formulations de produits, peut dépendre de leur objectif d'utilisation et des choix du fabricant. Selon la Base de données nationale des produits et compositions en France (BNPC), les libérateurs de formaldéhyde sont inclus dans les formulations de 78 % des produits ménagers en tant qu'agents conservateurs, correspondant à une concentration massique allant de 0,2 % à 0,3 % en masse.

La question des libérateurs de formaldéhyde / De Groot et al. (2009)⁶² ont étudié les composés libérateurs de formaldéhyde ainsi que le formaldéhyde contenu dans les produits de consommation de diverses catégories en examinant la base de données du registre danois des produits (PROBAS). Leurs résultats révèlent que les catégories de produits contenant du formaldéhyde ou un libérateur de formaldéhyde sont principalement (i) les biocides ou les pesticides ; (ii) les peintures, laques et vernis ; (iii) les agents de nettoyage et de lavage.

Parmi les agents de nettoyage et de lavage, neuf composés différents libérant du formaldéhyde ont été identifiés. Le Bronopol® (2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol) est le libérateur de formaldéhyde le plus fréquemment utilisé, il est identifié dans la composition de 124 des 275 produits de nettoyage ou agents de lavage. Cependant, les auteurs indiquent qu'au total, 19 des 42 composés libérant du formaldéhyde qu'ils ont détecté, n'ont pas été recensés dans PROBAS. Le BNPC en France a signalé la présence de libérateurs de formaldéhyde dans 236 produits de nettoyage sur 692 sur le marché européen. De plus, le BNPC a publié et identifié une liste de 24 composés confirmés comme libérant du formaldéhyde, y compris le Bronopol® et la méthénamine, identifiés comme les plus fréquemment utilisés parmi les produits ménagers.

Kajimura et al. (2008)⁶⁴ ont étudié la formation de formaldéhyde à partir du Bronopol® contenu dans un produit cosmétique, fait maison, préparé avec 0,1 % vol. de cette molécule. Cette étude visait à corrélér

la présence de Bronopol® et la formation de formaldéhyde par analyse de l'espace de tête. Leurs résultats ont montré une augmentation de la concentration de formaldéhyde au fil du temps, atteignant 20 ppm après 10 jours, et ce niveau a été observé comme constant sur 50 jours. Notons que cette concentration ne peut pas être comparée à nos résultats en raison des différences majeures dans le protocole expérimental et l'objectif.

Concernant les trois produits de nettoyage évalués dans notre étude, la présence de Bronopol® a été répertoriée par les fabricants uniquement pour le nettoyant N6. Sa présence peut expliquer le profil d'émission de formaldéhyde spécifique observé pour ce produit. Cependant, conformément à la législation européenne pour l'industrie des produits de nettoyage, de nombreux agents libérateurs de formaldéhyde ne sont pas tenus de figurer dans la liste des ingrédients du produit. Face à ce manque d'information, la corrélation entre le profil d'émission de formaldéhyde observé pour les produits de nettoyage testés et la présence de libérateurs de formaldéhyde dans leur composition est suggérée mais n'a pas été confirmée. Par conséquent, l'utilisation de produits de nettoyage pourrait générer une concentration en formaldéhyde dans l'air intérieur avec une croissance continue à long terme. Les niveaux maximums émis semblent pouvoir alors persister dans l'environnement intérieur pendant plusieurs heures après la fin du nettoyage sans une aération spécifique des locaux. Les libérateurs de formaldéhyde présents dans les produits de consommation représentent une source cachée de formaldéhyde, prolongeant l'impact des produits de nettoyage sur la QAI à hauteur de plusieurs dizaines de ppb de formaldéhyde, pendant plusieurs heures après la fin de l'activité domestique.

7.6. Conclusions sur l'étude de l'émission de COV lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage en chambre d'essai d'émission de 1m³

Cette étude montre que les sources majeures de terpènes en air intérieur ne sont pas seulement les sources reconnues, réglementées et contrôlées, à savoir les matériaux de construction, mais aussi les produits de nettoyage, et particulièrement ceux incluant des huiles essentielles dans leur formulation. Ces derniers peuvent être considérés comme des sources à fort impact. L'activité de ménage, incluant l'utilisation de ces produits de nettoyage, peut libérer des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines à quelques centaines de ppb de COV terpéniques, dépassant ainsi les limites d'exposition établies par l'Union européenne et les États-Unis. En ce qui concerne les émissions de formaldéhyde, cette étude a confirmé que l'utilisation de ces produits pourrait représenter une source sous-estimée et mal renseignée de formaldéhyde dans les environnements intérieurs. En effet, la concentration en formaldéhyde à l'intérieur des bâtiments pourrait être augmentée de plusieurs ppb suite aux activités de nettoyage en raison de la présence de composés libérant du formaldéhyde, non réglementés, contenus dans les nettoyants.

Plusieurs facteurs sont identifiés comme déterminants dans le transfert de masse des terpènes depuis la phase liquide des produits de nettoyage appliqués, vers la phase gazeuse :

- ➔ La concentration massique des terpènes individuels dans la phase liquide des produits. Une corrélation entre les principaux terpènes présents dans des formats liquides et les terpènes majoritairement émis est observée pour les produits de nettoyage testés ;
- ➔ La formulation du produit de nettoyage, dont les solvants peuvent induire des interactions entre les terpènes et les constituants du nettoyant, avec un impact certain sur la dynamique des émissions ;
- ➔ La volatilité propre à chaque terpène.

Les essais en micro-chambre ne peuvent pas remplacer ceux réalisés en chambres d'essai d'émission, mais constituent un outil complémentaire qui permet d'évaluer les concentrations transférables dans le gazeux et de cribler rapidement les COV terpéniques potentiellement émis par les produits de nettoyage à base d'huiles essentielles. Les essais en micro-chambre sont donc plutôt préalables à une caractérisation détaillée des émissions du produit. Ces expériences doivent être accompagnées d'une évaluation des émissions effectives dans des conditions réalistes en chambre d'essai d'émission afin d'estimer avec plus de précision l'exposition individuelle aux constituants du produit de nettoyage dans les scénarios d'application représentatifs.

Les essais en chambre d'essai d'émission de 1 m³ imposent des limites quant au processus d'application. En raison du manque d'espace, les habitudes d'utilisation réelles des consommateurs lors de l'exécution de l'activité de nettoyage ne peuvent pas être complètement reproduites. Par exemple, les produits en spray sont directement déposés à l'état liquide, non pulvérisés et non essuyés, dans la chambre. Ce biais expérimental peut avoir un impact direct sur la morphologie du film liquide déposé et donc sur les

processus de séchage produits et ainsi sur le transfert des COV en phase gazeuse. Par conséquent, des évaluations plus réalistes des émissions de COV terpéniques issus des produits de nettoyage à base d'huiles essentielles dans des conditions d'utilisation réelles doivent être conduites dans une pièce échelle 1:1 autorisant une mise en œuvre des produits sans aucun compromis expérimental.

8. Caractérisation des émissions de COV terpéniques lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage en pièce expérimentale IRINA de 40 m³

8.1. Introduction

Cette section du projet ESSENTIEL vise à :

- (i) Caractériser l'impact des produits de nettoyage à base d'huiles essentielles sur la qualité de l'air intérieur (QAI) à travers l'étude de leurs émissions et de leur devenir au travers des modes d'utilisation réels dans une pièce expérimentale à échelle 1:1,
- (ii) Evaluer l'impact du mode d'application sur la dynamique d'émission des COV terpéniques,
- (iii) Comparer l'évaluation des émissions à l'aide de chambres expérimentales de volumes différents (40 m³ vs. 1 m³). Les résultats associés à l'émission de terpènes provenant de l'utilisation de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³ sont présentés et détaillés précédemment au Chapitre 7.

Les résultats présentés dans ce chapitre font l'objet d'un article en cours d'évaluation dans le Journal Indoor Air :



publications

S.Angulo Milhem, M.Verrielle, M.Nicolas, F.Thevenet

Real consumer use patterns of essential-oil-based household products: Emission rate assessment in a real-scale 40 m³ room and impact on indoor air quality

Indoor Air, (under review)

8.2. Matériels et méthodes

8.2.1. Sélection des produits nettoyeurs d'intérêt à base d'huile essentielle

Sur la base des 108 produits ménagers à base d'huiles essentielles identifiés sur le marché, six produits représentatifs à base d'huiles essentielles ont été évalués à différentes échelles (i) composition liquide (Chapitre 4, section 4.2), (ii) 2-chambre (Chapitre 4, section 4.3), et (iii) chambre d'essai d'émission de 1 m³ (Chapitre 7). Sur la base de ces résultats, seuls deux produits de nettoyage sur les six ont été sélectionnés pour l'évaluation des émissions en COV terpéniques dans la pièce expérimentale de 40 m³ IRINA. Cette sélection a été effectuée en tenant compte (i) de la catégorie de produits, pour permettre l'évaluation de différents modes d'utilisation, c'est-à-dire des nettoyeurs de surface et de sol ; (ii) la diversité des huiles essentielles utilisées dans la formulation du produit de nettoyage ; (iii) les profils de taux d'émission déterminés à partir des résultats obtenus en chambre d'essai d'émission de 1 m³ (Chapitre 7).

Les deux produits retenus sont (i) un nettoyeur de surface parfumé à l'huile de lavande (N6) et (ii) un nettoyeur multi-usage parfumé aux huiles d'agrumes (N5). Le nettoyeur multi-usage a été appliqué de deux façons différentes, comme indiqué dans les instructions du fabricant : nettoyage des sols Et nettoyage des surfaces. Les informations détaillées sur les deux produits de nettoyage sélectionnés sont présentées dans le Tableau 18.

8.2.2. Dispositif expérimental : pièce IRINA 40 m³ et stratégie analytique

L'ensemble des essais présentés dans ce Chapitre ont été réalisés au sein de la pièce expérimentale IRINA. Une description détaillée de cette enceinte de volume réel est disponible au Chapitre 6, section 6.2. Les dispositifs analytiques associés à la pièce expérimentale sont renseignés aussi au Chapitre 6 section 6.2.

8.2.3. Protocoles d'application des produits d'entretien sélectionnés

Tableau 17 : Informations détaillées sur les produits de nettoyage à base d'huiles essentielles sélectionnés.

Produit	Mode de d'application	Huile essentielle	Concentration totale en COV terpéniques (moyenne $\pm$ σ) ($\mu\text{g/g}$)	Indications du fabricant	Masse de produit appliquée (moyenne $\pm$ σ) (g)
N5	Liquide	Agrumes	1682,8 $\pm$ 131,3	Nettoyant sol: diluer 1 à 2 doses dans 5 L d'eau, appliquer sur le sol à l'aide d'une serpillière	Dilué: 176,8 $\pm$ 9,0 Pure: 3,2 $\pm$ 0,1
				Nettoyant surface: Appliquer directement sur la surface à nettoyer	Produit pur : 13,3 $\pm$ 1,5
N6	Spray	Lavande	1453,7 $\pm$ 22,6		Produit pur : 15,3 $\pm$ 0,6

Pour le produit de nettoyage N6, à appliquer en spray, une masse définie est pulvérisée sur une table en verre de 2 m² et essuyée uniformément selon les instructions du fabricant. En revanche, pour le produit N5 utilisé comme nettoyant de surface liquide, donc non dilué, une masse spécifique est pesée à l'extérieur de la salle expérimentale, puis uniformément appliquée et essuyée sur la table en verre de 2 m². Le chiffon d'essuyage, initialement propre, est pesé avant et après l'application pour estimer la masse réelle de produit appliqué sur la surface en verre. Une fois l'activité de nettoyage terminée, la salle expérimentale est fermée pendant toute la mesure des émissions. Au cours des expériences d'émission, Le temps zéro correspond au moment où le processus d'application du produit de nettoyage est terminé.

Pour le nettoyage des sols, deux bouchons doseurs entièrement remplis du produit N5 (équivalant à 60 g) sont dilués dans 5 L d'eau à l'extérieur de la salle d'expérimentation. La solution est appliquée sur le sol carrelé d'une superficie de 14,27 m² en utilisant une serpillière en textile microfibres d'une taille de 10,5 x 33 cm. Quatre allers et retours sont effectués pour appliquer la solution à la serpillière sur une superficie de 0,36 m² (soit quatre carreaux). La serpillière est à nouveau immergée dans la solution puis essorée, et le processus de nettoyage est répété sur une nouvelle surface de 0,36 m² jusqu'à avoir nettoyé la totalité des 14,27 m² de la pièce expérimentale. Le seau contenant la solution de nettoyage et la serpillière en microfibre sont pesés avant et après le processus d'application de la solution sur la totalité du sol de la pièce pour déterminer la quantité de solution appliquée lors du processus de nettoyage. Le processus de nettoyage du sol dure de 5 à 6 minutes avant de retirer tous les produits de nettoyage de la pièce. Le temps zéro des expériences correspond au moment où le processus de nettoyage est terminé et où tous les produits sont retirés de la pièce IRINA.

8.3. Caractérisation des émissions de terpènes lors de la mise en œuvre des produits de nettoyage N5 et N6 en pièce expérimentale IRINA de 40 m³

8.3.1. Profils temporels en COV terpéniques totaux

Les dynamiques temporelles des concentrations en COV terpéniques totaux émis par les deux produits de nettoyage évalués sont présentées Figure 27. Du point de vue de la diversité des terpènes présents sous forme liquide, les produits N6 et N5 contiennent respectivement chacun un total de vingt et de onze COV terpéniques. Néanmoins, seuls respectivement huit et six terpènes ont été observés en phase gazeuse dans la pièce expérimentale IRINA à des concentrations dépassant les limites de détection du C-GC lors des activités de nettoyage en conditions réelles. Chaque action de nettoyage a été réalisée trois fois dans des conditions identiques. Les résultats présentés correspondent à la moyenne de ces trois essais réalisés pour chaque produit de nettoyage. Les coefficients de variation des concentrations en terpènes mesurées au cours des essais varient de 2,5% à 17,1% en fonction du COV terpénique considéré. La concentration maximale en COV terpéniques mesurée dans la chambre de 40 m³ après les activités de nettoyage est de 43 $\pm$ 2 ppb, 70 $\pm$ 2 ppb et 75 $\pm$ 3 ppb respectivement pour le produit N6, le produit N5 utilisé comme nettoyant de surface et comme nettoyant pour sols.

Comparaison des produits de nettoyage N5 et N6 utilisés dans leur format pur / Les niveaux de terpènes émis sont très contrastés entre les deux produits de nettoyage avec un rapport de concentration entre N5 et N6 de près d'un facteur 2. Pourtant, leurs concentrations massiques totales en terpènes sous format liquide étaient équivalentes (ca. 1500 $\mu\text{g/g}$). Par ailleurs, des masses identiques de N5 et N6 sont appliquées lors de l'action de nettoyage de la surface. Par conséquent, ces différences entre les concentrations maximales de COV terpéniques issues de l'utilisation des produits non dilués sont liées (i) aux propriétés physico-chimiques intrinsèques des terpènes contenus dans les deux

nettoyants et (ii) à l'impact d'autres produits chimiques présents dans la formulation sur le processus de volatilisation : exemple des alcools à séchage rapide vs. des éthers de glycol faiblement volatils.

Comparaison des deux modes d'utilisation du produit de nettoyage N5 / Le produit N5 a été mis en œuvre suivant ses deux protocoles d'application possibles : (i) nettoyage du sol avec une solution aqueuse diluée ; (ii) nettoyage de surface avec le produit non dilué. Les deux pratiques de nettoyage montrent (i) une dynamique temporelle d'émission analogue et, (ii) de manière inattendue, des niveaux totaux de terpènes similaires. Les profils correspondants sont reportés sur la Figure 27. Les profils sont tous deux caractérisés par trois phases principales associées au processus d'émission : (i) une forte augmentation des concentrations totales de terpènes attribuée à leur vaporisation rapide jusqu'à atteindre des concentrations maximales, (ii) une tendance à la décroissance contribué par l'épuisement progressive de la source de COV et l'élimination des COV de la pièce, et (iii) une dernière étape de décroissance attribuée à l'évacuation des terpènes émis par renouvellement d'air ainsi que leur éventuel dépôt sur les parois de la pièce.

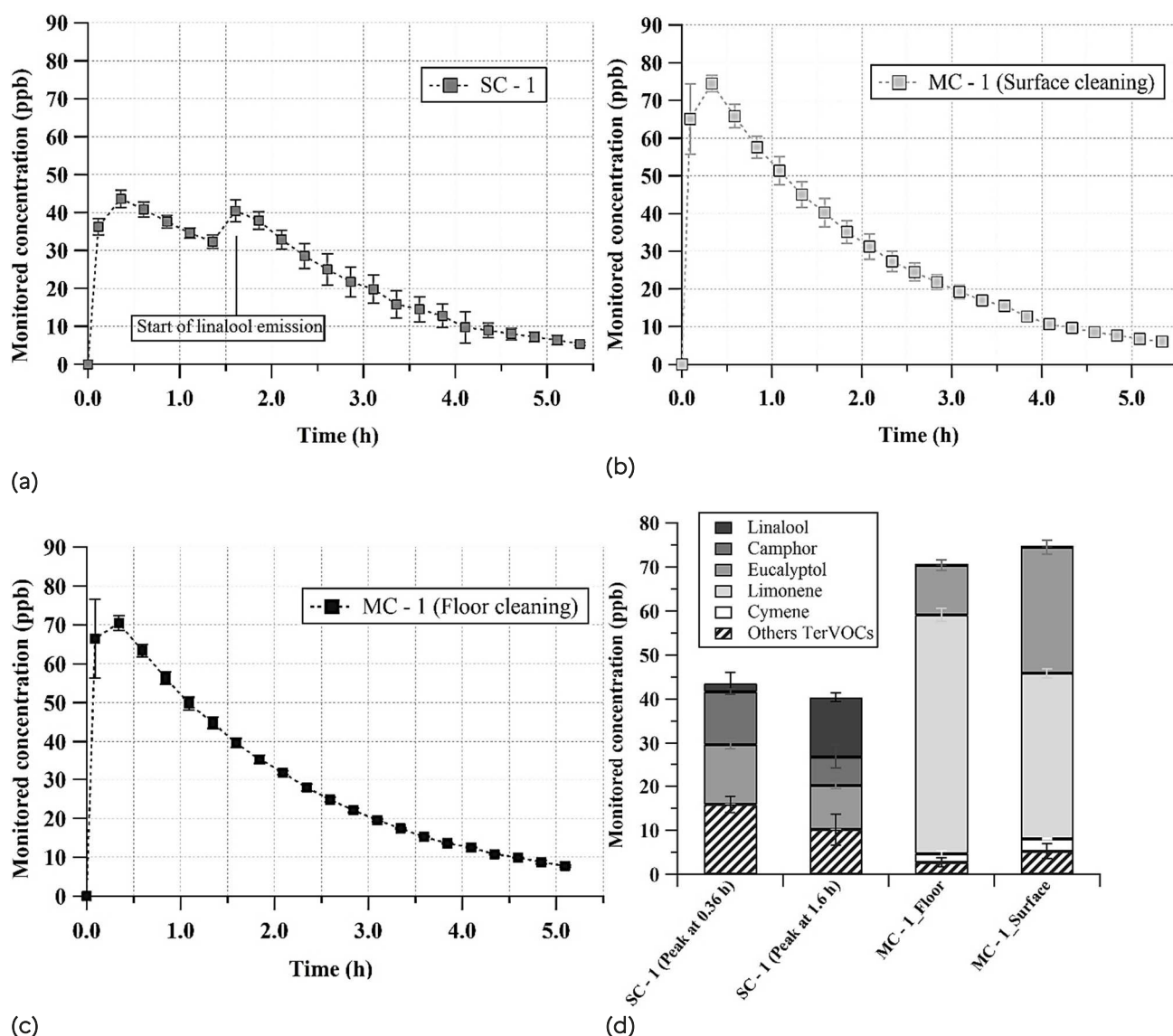


Figure 27 : Évolution de la concentration totale en COV terpéniques en fonction du temps pendant le nettoyage avec (a) le produit N6 (carrés gris foncé), (b) le produit N5 appliqué comme nettoyant de surface (carrés gris clair) et (c) le produit N5 appliqué comme nettoyant de sol (carrés noirs) ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$ et $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$). (d) Concentrations maximales mesurées en COV totaux et contribution des 3 terpènes prédominants après l'application des produits N6 et N5 nettoyant de surface et nettoyant de sol.

Bien que les concentrations totales en terpènes soient similaires lors de la mise en œuvre du produit de nettoyage N5 suivant ses deux modes d'application, la masse de produit pur appliquée est d'un ordre de grandeur plus élevée pour le nettoyage de surface (13,3 g) que pour le nettoyage des sols (3,2 g). Ce

comportement peut être relié à des facteurs de charge de produit plus élevés pour le nettoyage du sol que pour le nettoyage de surface (m^2/m^3). Ainsi, même si la quantité de produit pur appliquée est plus faible pour le nettoyage des sols que pour la surface, sa surface émissive est près de 7 fois plus élevée. De plus, comme le produit est dilué dans l'eau, plusieurs propriétés physiques de la solution appliquée, dont la viscosité et la densité, diminuent. Enfin, comme la solution pour le sol est appliquée sur une plus grande surface que pour le nettoyage de la plaque en verre de 2 m^2 , le film de solution déposé est plus mince. Par conséquent, la vitesse de séchage est plus élevée sur le sol, augmentant le transfert en phase gaz des terpènes. Ainsi, au-delà du produit de nettoyage lui-même, la méthode d'application, et donc le « *facteur humain* », ont une influence significative sur le niveau des émissions en COV terpéniques. **Les résultats obtenus en pièce expérimentale IRINA mettent clairement en évidence que le mode d'application du produit représente un facteur clé concernant l'exposition aux terpènes contenus dans les produits de nettoyage.**

On peut observer sur les Figure 27 b) et c) que la concentration maximale en COV terpéniques après l'application du produit N5 est de 70 ppb, quel que soit son protocole d'application. Néanmoins, les contributions individuelles des terpènes individuels à la concentration totale en COV terpéniques diffèrent entre le nettoyage des sols et le nettoyage des surfaces (Figure 27 d). On peut voir que la contribution de l'eucalyptol est 2,6 fois plus faible lorsque le produit est dilué que lorsqu'il est appliqué pur. Singer et al.⁶⁵ ont évalué l'impact de différentes méthodes d'application de nettoyeurs sur la QAI dans des conditions réalistes. Leurs résultats montrent que les concentrations émises en alcools terpéniques étaient plus faibles lorsque le produit était dilué que lorsqu'il était appliqué pur. Les auteurs ont attribué ce comportement à une volatilisation lente des alcools lors de l'application pure du nettoyeur et à une plus grande solubilisation des alcools dans l'eau lors du lavage et du rinçage.

Un profil temporel particulier est observé lors de la mise en œuvre du produit N6, comme le montre la Figure 27 a). En effet, le profil des COV terpéniques totaux est caractérisé par deux pics analogues de concentration atteignant jusqu'à 40 ppb à 0,36 heure ainsi qu'à 1,6 heure. Une fois le deuxième pic de concentration atteint, le profil d'émission présente les deux phases de décroissance classiquement observées. En ce qui concerne le niveau maximal de concentration atteint à 1,6 heure, on peut remarquer que le linalol contribue à hauteur de 35 % de la concentration totale en terpènes. Ce comportement particulier nécessite d'analyser les profils individuels des terpènes émis.

8.3.2. Profils temporels des concentrations en COV terpéniques individuels

Au-delà des profils généraux des concentrations totales en terpènes, les émissions individuelles des COV terpéniques lors de l'application des produits de nettoyage N5 et N6 ont été quantifiées en phase gazeuse dans la pièce IRINA. La Figure 28 présente les profils temporels des concentrations des trois COV terpéniques majoritairement émis pour chaque configuration de nettoyage étudiée.

Pour le nettoyeur de surface N6 / Les principaux terpènes émis sont le linalol, l'eucalyptol et le camphre. Leurs concentrations maximales sont respectivement de $14,2 \pm 0,5$ ppb, $15,2 \pm 0,9$ ppb et $12,0 \pm 0,9$ ppb. Comme observé sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** a), le processus d'émission du linalol est retardé, commençant 1,5 heure après la fin du nettoyage. Il est suggéré que ce comportement soit lié à la formulation du produit. Plusieurs technologies, telles que la nano-encapsulation de produits chimiques parfumés, sont utilisées en agro-alimentaire, et parfumerie, cosmétique et production de produits ménagers. L'encapsulation de substances odorants dans un mélange de lipides, de phospholipides ou de matrices polymères permet de contrôler la libération d'un parfum. L'enveloppe d'une capsule peut agir comme une barrière de diffusion et améliorer la rétention du parfum, retardant sa dynamique d'émission. La libération du parfum, qui donne aux consommateurs la perception d'un environnement plus propre, est ainsi prolongé en utilisant ce type de technologie.

Même si l'eucalyptol et le camphre présentent des pressions de vapeur très différentes, respectivement 260 Pa et 28 Pa, leurs concentrations maximales observées sont toutes deux atteintes vingt minutes après la fin du nettoyage (Figure 28 a). Cette observation peut s'expliquer par le fait que le produit N6 contient des concentrations significatives d'alcools, environ 73 % d'éthanol en masse, utilisé comme solvant et comme agent antimicrobien. Les alcools sont des COV très volatils, présentant une température d'ébullition d'environ 80 °C. Par conséquent, la teneur en éthanol très élevée dans la formulation du produit pourrait améliorer le processus de séchage de la couche de produit appliquée sur la surface, entraînant une accélération du processus d'émission des terpènes.

Pour le nettoyeur multi-usage N5 dans ses deux modes d'application / Les terpènes principalement identifiés en phase gazeuse sont le limonène, l'eucalyptol et le cymène (Figure 28 b et c), leurs concentrations maximales sont respectivement de $54,4 \pm 2,3$ ppb, $11,3 \pm 0,3$ ppb, et $2,0 \pm 0,1$ ppb pour le nettoyage des sols, et de $37,8 \pm 1,4$ ppb, $28,6 \pm 0,3$ ppb et $2,7 \pm 0,2$ ppb pour le nettoyage de surface. Les profils de concentration du limonène et de l'eucalyptol sont caractérisés par une forte augmentation dans les 10 minutes qui suivent le processus de nettoyage, et ce, pour les deux protocoles d'application.

Néanmoins, plusieurs différences liées à la concentration maximale des terpènes individuels sont observées entre le nettoyage des sols et le nettoyage des surfaces. En effet, les concentrations maximales d'eucalyptol sont caractérisées par un rapport de 2,5 lorsque le nettoyage est effectué avec le produit pur, tandis que pour le limonène, des concentrations maximales similaires sont observées pour les deux pratiques de nettoyage. Ces différences de comportement entre terpènes individuels pourraient s'expliquer par le fait que certains constituants hydrosolubles, tels que les alcools, sont mieux retenus dans la solution aqueuse utilisée lors du lavage et du rinçage. En effet, Singer et al.⁶⁵ ont observé que lors d'une action de nettoyage des sols avec un produit de nettoyage dilué, un contraste fort est observé entre les profils d'émission des hydrocarbures terpéniques par rapport aux alcools terpéniques. Les auteurs attribuent ce comportement aux coefficients de partage des alcools terpéniques dans l'eau, plus élevés que ceux des hydrocarbures terpéniques. Par conséquent, les concentrations d'alcools terpéniques émis par les activités de nettoyage, devraient être relativement modérées lorsque l'application fait intervenir l'eau.

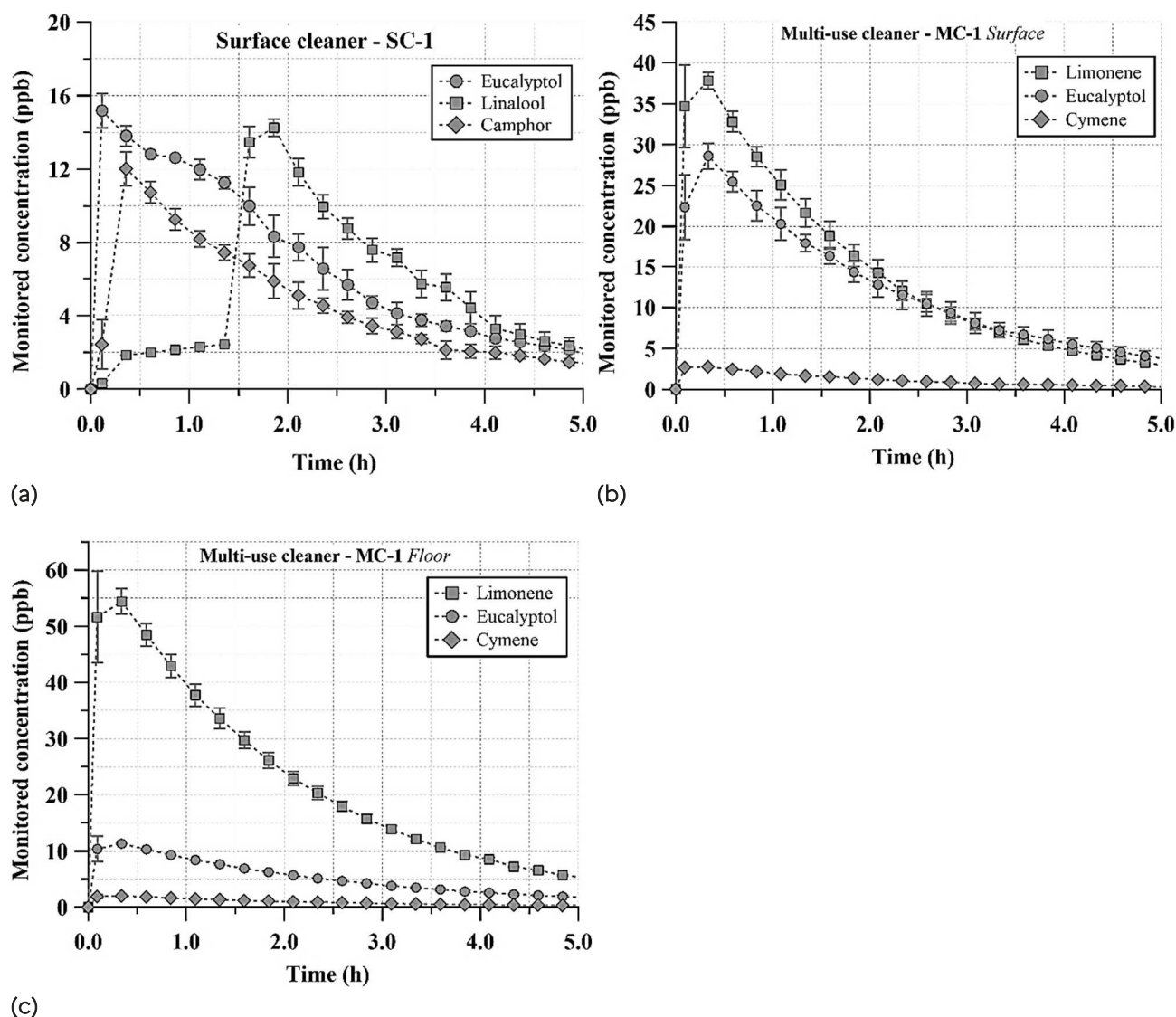


Figure 28 : Évolution temporelle des concentrations des principaux terpènes identifiés lors de l'utilisation des produits de nettoyage sélectionnés: (a) nettoyeur de surface (N6), (b) nettoyeur multi-usage pour le nettoyage de surface (N5), et (c) nettoyeur multi-usage (N5) pour le nettoyage des sols ($T = 23^\circ\text{C}$, $HR = 50\%$, $TRA = 0,3\text{ h}^{-1}$ et volume de la pièce = 40 m^3).

Pour tous les produits de nettoyage testés, on observe que les concentrations maximales émises en terpènes individuels sont évacuées de la pièce expérimentale environ 4 heures après la fin de l'activité de nettoyage, à l'exception du linalol. En fonction de la formulation du produit de nettoyage et de l'utilisation de technologies pour retarder la libération de composés odorants, la dynamique des émissions pourrait être retardée. Par conséquent, les pratiques de nettoyage peuvent avoir un impact sur la QAI en augmentant la concentration de molécules odorantes plusieurs heures après la fin du nettoyage, si les produits contiennent dans leur formulation des technologies permettant de retarder la libération de certains terpènes. La durée d'impact s'en trouverait alors augmentée.

8.3.3. Correction des profils temporels de concentrations en terpène : la question des taux de perte aux parois

Les taux d'émission massiques des terpènes individuels associés à l'utilisation des produits de nettoyage ont été estimés à partir de leurs profils de concentration. La méthode de calcul utilisée pour la détermination des taux d'émission massiques liés à l'utilisation de produits ménagers a été décrite par Angulo et al.²², et détaillée au Chapitre 5 de ce rapport. La Figure 29 présente le profil temporel des concentrations mesurées, ainsi que les profils de concentration corrigés par le taux de renouvellement d'air, ainsi que conjointement par le taux de renouvellement d'air et le taux de perte au parois du terpène considéré. Les profils de la Figure 29 sont ceux spécifiquement obtenus pour : (i) l'eucalyptol émis lors du nettoyage du sol le produit N6, et (ii) le limonène émis lors du nettoyage de surface avec le produit N5. Comme le montre la Figure 29, la fin du processus d'émission est identifiée lorsque les terpènes atteignent des concentrations stationnaires après les corrections par le taux de renouvellement d'air et par le taux de dépôt aux parois.

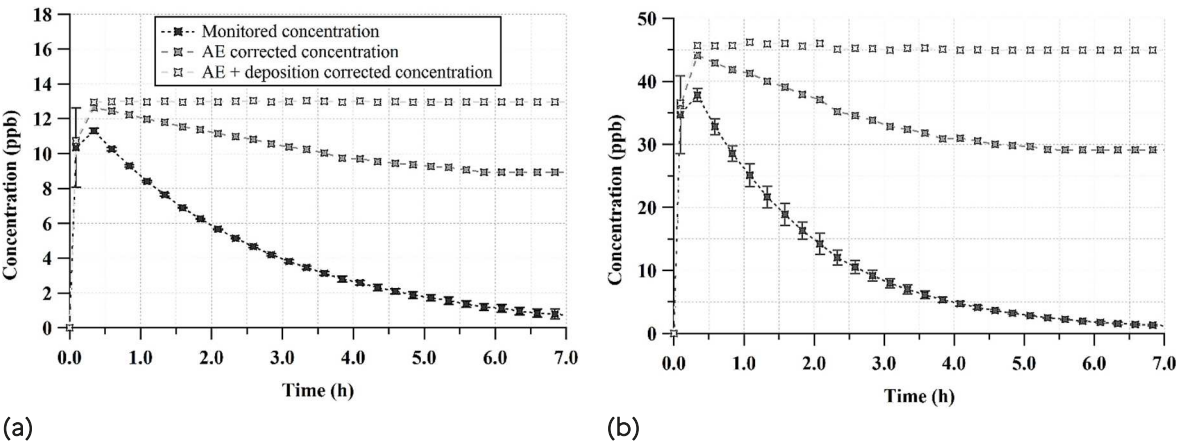


Figure 29 : (a) Évolution temporelle des concentrations en eucalyptol directement mesurées dans la pièce de 40 m³ (ppb), concentrations corrigées par le taux renouvellement d'air (TRA) (ppb) et concentrations corrigées par le taux renouvellement et le taux de dépôt sur les parois de la pièce (ppb) pendant le nettoyage des sols avec le produit N5. b) Évolution temporelle des concentrations en limonène directement mesurées (ppb), concentrations corrigées par le taux renouvellement d'air (TRA) (ppb) et concentrations corrigées par le taux renouvellement et le taux de dépôt sur les parois de la pièce (ppb) pendant le nettoyage des sols avec le produit N6. (T = 23 °C, HR = 50 %, TRA = 0,3 h⁻¹ et volume de la pièce = 40 m³).

Tableau 18 : Comparaison des valeurs de taux de dépôt kD (h-1) des terpènes individuels émis par les deux produits de nettoyage testés: (i) le nettoyant de surface N6, (ii) le nettoyant multi-usage N5 pour le nettoyage des sols, et (iii) le nettoyant multi-usage N5 pour le nettoyage des surfaces.

Terpènes	Produit de nettoyage		
	N6	N5 nettoyant surface	N5 nettoyant sol
limonène	∅	0.18 ± 0.01	0.10 ± 0.02
linalool	0.20 ± 0.04	∅	∅
eucalyptol	0.11 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.010 ± 0.002
cymène	∅	0.10 ± 0.02	ND
camphor	0.04 ± 0.01	∅	∅

∅ = terpene non identifié dans la composition du produit en format liquide
ND: pas de dépôt observé ou proche de zéro

Le Tableau 19 présente les valeurs de taux de dépôt (k_D) déterminés expérimentalement pour les trois terpènes prédominants dans les produits N5 et N6. Pour un produit de nettoyage donné, les taux de dépôt des terpènes majoritairement émis varient de 0,04 à 0,20 h⁻¹. Ces valeurs confirment clairement le fait que les taux de dépôt des COV terpéniques sur les parois de la chambre doivent être déterminés pour interpréter les profils de concentration car ils ont un impact sur les concentrations résultantes du même ordre de grandeur que le TRA (0,3 h⁻¹).

Fait notable, selon le produit de nettoyage utilisé et la méthode d'application, le même terpène peut présenter des valeurs de k_D différentes. Ainsi, pour l'eucalyptol, les valeurs de k_D varient de 0,01 h⁻¹ à 0,11 h⁻¹ en fonction du produit utilisé. Un comportement similaire a été observé pour le limonène, qui présente des taux de dépôt allant de 0,10 h⁻¹ à 0,18 h⁻¹ pour le même nettoyant (N5) mais avec différents modes d'application. Ces comportements confirment les observations faites au Chapitre 6 et au Chapitre 7. Ceci tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle ce comportement est associé à la formulation et à la méthode d'application du produit de nettoyage. Pour le nettoyage des sols, comme le produit est dilué dans l'eau, on a observé que l'humidité relative dans la pièce expérimentale passe de 50 à 70 %. Or, le nombre de moles de terpènes par unité de surface a tendance à diminuer avec l'augmentation de l'humidité, accentuant le caractère hydrophile des parois et induisant des compétitions d'accès aux parois entre les molécules d'eau et les terpènes. En cohérence avec cette analyse, les taux de dépôt des trois terpènes prédominants émis lors de l'utilisation du N5 diminuent lorsque le produit est appliqué sous sa forme diluée dans l'eau par rapport à son utilisation pure pour une application en surface. Par ailleurs, les différences de taux de dépôt entre les produits N5 et N6 tous deux utilisés comme nettoyant de surface, peuvent aussi être reliées à la formulation du produit. En effet, la teneur en eau dans la composition d'un produit de nettoyage est spécifique à la formulation et peut donc varier. Les différences de k_D observées entre N5 et N6 peuvent aussi être attribuées aux teneurs en eau différentes entre ces deux produits, même purs.

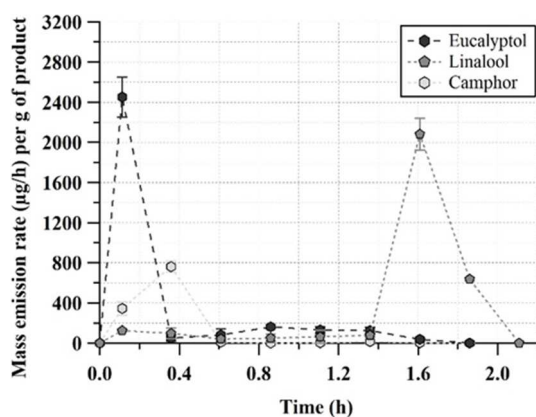
Par conséquent, ces résultats montrent que le processus de dépôt au parois des terpènes émis dans la pièce expérimentale est directement dépendant : (i) de la structure moléculaire de l'espèce considérée, (ii) des propriétés physiques et chimiques de la surface disponible pour l'adsorption, (iii) de la formulation du produit de nettoyage et de sa méthode d'application, qui pourraient générer des interactions compétitives au niveau des sites d'adsorption, particulièrement avec l'eau, et (iv) des conditions environnementales, à savoir, la température et l'humidité.

8.3.4. Profils temporels des taux d'émission massiques des terpènes en pièce IRINA

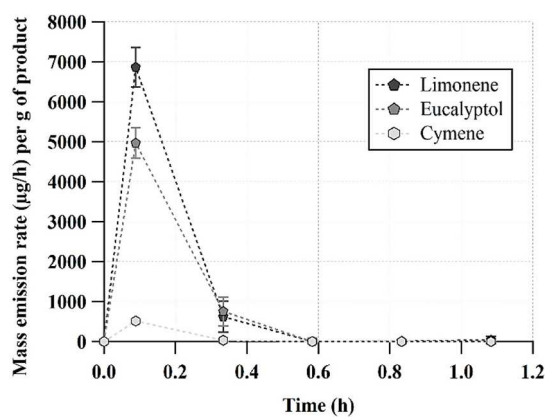
L'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois terpènes prédominants émis lors de l'utilisation de chacun des produits de nettoyage N6 et N5 (nettoyage des surfaces et des sols) en pièce 40 m³ sont présentée sur la Figure 30.

Comparaison des modes d'application pour le produit N5 / Les valeurs maximales des taux d'émission sont atteintes à des temps équivalents, i.e. dans les sept minutes qui suivent le nettoyage, pour tous les terpènes détectés. De même, comme le montrent les Figure 30 b) et c), on observe que les processus d'émission sont complètement terminés après 36 minutes pour tous les COV terpéniques émis par le produit N5. Cependant, malgré des dynamiques temporelles similaires, les taux d'émission massiques varient fortement pour le même produit N5 suivant qu'il est mis en œuvre pour le nettoyage des sols (Figure 30 c) ou le nettoyage des surfaces (Figure 30 b).

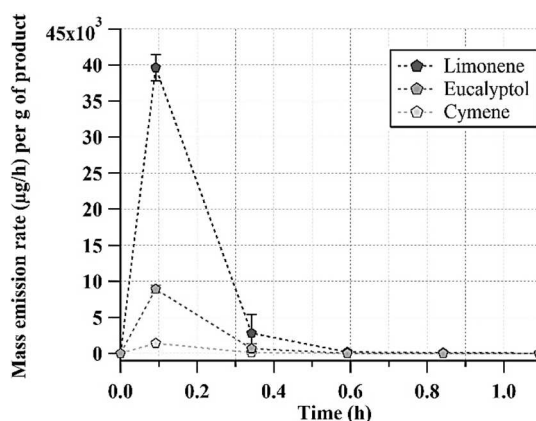
Pour le nettoyant de surface N6 / le processus d'émission de l'eucalyptol, du camphre et du linalol est respectivement terminé 24, 36 et 126 minutes après application du produit. Leurs valeurs maximales de taux d'émission massique respectifs sont atteintes en 6, 24 et 96 minutes. Une dynamique particulière est observée pour l'émission du linalol par le produit N6. Le processus d'émission du linalol est fortement retardé par rapport aux autres terpènes puisqu'il commence 72 minutes après l'application du produit. Comme suggéré à la section 8.3.2., ce comportement peut être induit par la mise en œuvre de technologies d'encapsulation pour ce composé. Le taux d'émission massique de l'eucalyptol est caractérisé par une forte augmentation au cours des 2 premières minutes. Ce comportement était attendu, car l'eucalyptol présente une pression de vapeur élevée, 260 Pa, par rapport à d'autres terpènes émis comme le camphre.



(a)



(b)



(c)

Figure 30 : Évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois terpènes prédominants détectés en phase gazeuse lors de la mise en œuvre (a) du produit nettoyant N6, (b) du nettoyant multi-usage N5 pour le nettoyage de surface et (c) pour le nettoyage des sols ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $HR = 50\%$, taux de renouvellement d'air $= 0,3\text{ h}^{-1}$ et volume de la pièce $= 40\text{ m}^3$).

En conclusion, ces résultats montrent que le transfert des terpènes de la phase liquide des produits de nettoyage vers la phase gazeuse d'une pièce de taille réelle n'est pas exclusivement régi par leur concentration massique sous forme liquide, mais est aussi fortement influencé par plusieurs facteurs clés.

Ces facteurs sont :

- (i) La formulation (composition) du produit de nettoyage, qui peut induire des interactions physiques et chimiques entre les espèces, modifiant leur cinétique d'émission ;
- (ii) L'utilisation de technologies visant à retarder ou prolonger l'émission de certaines espèces ;
- (iii) Le protocole d'application, c'est-à-dire la procédure de rinçage, la dilution du produit, la quantité de produit appliquée ;
- (iv) Les paramètres environnementaux à l'intérieur de la salle, notamment l'humidité relative.

8.4. Comparaison des taux d'émission massiques des terpènes par les produits de nettoyage déterminés en chambre d'essai d'émission 1 m^3 et en pièce expérimentale IRINA 40 m^3

Cette section vise à discuter spécifiquement l'impact potentiel du volume de la chambre expérimentale utilisée dans l'évaluation des émissions. Elle complète la comparaison faite au Chapitre 6 sur l'impact du volume de l'enceinte expérimentale quant aux taux d'émission des terpènes par la diffusion d'huiles essentielles. Elle permet d'élargir les conclusions à une autre typologie de produits : les produits de nettoyage. Les travaux présentés au Chapitre 7 ont permis d'évaluer les émissions des terpènes des mêmes produits de nettoyage (N5 et N6) selon des mode d'utilisation réalistes dans une chambre d'essai d'émission de 1 m^3 . Une partie de ces résultats sont repris dans ce chapitre pour comparer les taux d'émission massiques associés à l'utilisation de produits de nettoyage dans des chambres expérimentales de différents volumes, c'est-à-dire 1 m^3 et 40 m^3 .

8.4.1. Influence du volume d'enceinte sur les émissions du produit de nettoyage N6

La Figure 31 compare les taux d'émission massiques des trois terpènes principalement émis par le produit N6, à la fois dans la chambre expérimentale de 1 m³ et dans la pièce expérimentale de 40 m³. Comme le montre la Figure 31, plusieurs différences sont observées pour tous les terpènes détectés. Elles sont principalement liées : (i) aux valeurs maximales des taux d'émission et (ii) à l'évolution temporelle des taux d'émission massiques, c'est-à-dire le positionnement temporel des maximum et les temps de fin des processus d'émission.

Des taux d'émission maximum contrastés / Pour un terpène donné, le taux d'émission maximum est nettement plus élevé lors des expériences réalisées dans la pièce de taille réelle (40 m³) par rapport aux essais d'émission dans l'enceinte de plus petit volume (1 m³). Lorsque le produit N6 de nettoyage est appliqué par pulvérisation et essuyage, comme le permet la pièce de volume réelle, les taux d'émission maximum des trois terpènes prédominants sont (i) 4 fois plus élevés, à $2400 \pm 150 \text{ } \mu\text{g/h}$, pour l'eucalyptol, (ii) 3 fois plus élevé, à $2080 \pm 80 \text{ } \mu\text{g/h}$, pour le linalol, et (iii) 2 fois plus élevé, à $760 \pm 90 \text{ } \mu\text{g/h}$, pour le camphre, par rapport aux valeurs déterminées dans la petite enceinte (Figure 31).

Ces différences s'expliquent par la contribution de deux facteurs corrélés: (i) l'impact du processus « d'essuyage » permis dans la pièce de taille réelle, impossible techniquement dans l'enceinte de 1 m³, et (ii) l'intensité du flux de transfert de masse pour atteindre l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse associé au volume d'air dans l'enceinte.

Premièrement, après avoir effectué une activité de nettoyage, l'un des principaux facteurs influençant la volatilisation des composés contenus dans le nettoyant est « l'effet séchant » du produit lui-même. En général, les fabricants incluent des solvants légers dans leurs formulations, typiquement l'éthanol, pour améliorer la vitesse de séchage sans laisser de tâches, de traces ou de stries sur la surface nettoyée. Lorsque l'application d'un produit de nettoyage est suivie d'un essuyage, la couche de produit est uniformément distribuée sur toute la surface. Par conséquent, le film de produit est plus mince que sans essuyage, et la vitesse de séchage du produit peut être accélérée, augmentant le flux de transfert de masse des constituants du film liquide vers la phase gazeuse. L'évaluation des émissions des produits de nettoyage dans de petites chambres expérimentales pourrait présenter plusieurs limitations liées au processus d'application, puisqu'aucune procédure d'essuyage ne peut être effectuée en raison de la restriction de volume et de la nécessité de fermer au plus vite la chambre pour minimiser les pertes de produit. Dans le cas de l'enceinte 1 m³, la masse calculée de produit est directement déposée dans la chambre sous la forme d'une couche plus hétérogène et plus épaisse que si une pulvérisation et un essuyage étaient effectués. Ce point peut être directement impactant sur le séchage du produit et donc sur les dynamiques d'émission.

Deuxièmement, lors du processus d'émission du polluant X, un équilibre tend à être atteint entre la phase liquide source et la phase gazeuse (air ambiant). Cet équilibre se caractérise par le coefficient de partage liquide-air ($k_{L-A/X}$). Ce coefficient est un paramètre physique dépendant de la température. Il permet de prédire le comportement du polluant X et est décrit comme le rapport entre la concentration d'équilibre en phase gazeuse exprimée en $\mu\text{g/m}^3$ et la concentration d'équilibre en phase liquide exprimée en $\mu\text{g/m}^3$. Indépendamment du volume de la chambre, la concentration liquide du terpène X dilué dans un produit nettoyant donné n'est pas équivalente à celle de la phase gazeuse au temps $t = 0$. Au début du processus d'émission, l'équilibre n'est pas encore atteint, et il peut être décrit comme un processus transitoire. Dans ces conditions transitoires, hors équilibre, un flux de transfert de masse de la phase liquide vers la phase gazeuse s'établit. Lorsque le processus d'émission a lieu dans l'enceinte de 1 m³, le gradient de concentration dans la phase gazeuse au temps t et la concentration à l'équilibre sont plus faibles, puisque le volume d'air à équilibrer est limité. Ainsi, l'équilibre a tendance à être atteint plus rapidement que dans la pièce de taille réelle. En revanche, dans la pièce expérimentale de 40 m³, le gradient de concentration en phase gazeuse au temps t est plus important en raison du volume d'air supérieur. Par conséquent, le flux de transfert de masse liquide-air augmente pour équilibrer les 40 m³ d'air dans la pièce. **Cette variabilité de l'intensité du flux de transfert de masse pendant le processus d'émission dans des chambres de volumes différents est donc suggérée pour expliquer les différents taux d'émission massiques des terpènes entre les deux enceintes utilisées.**

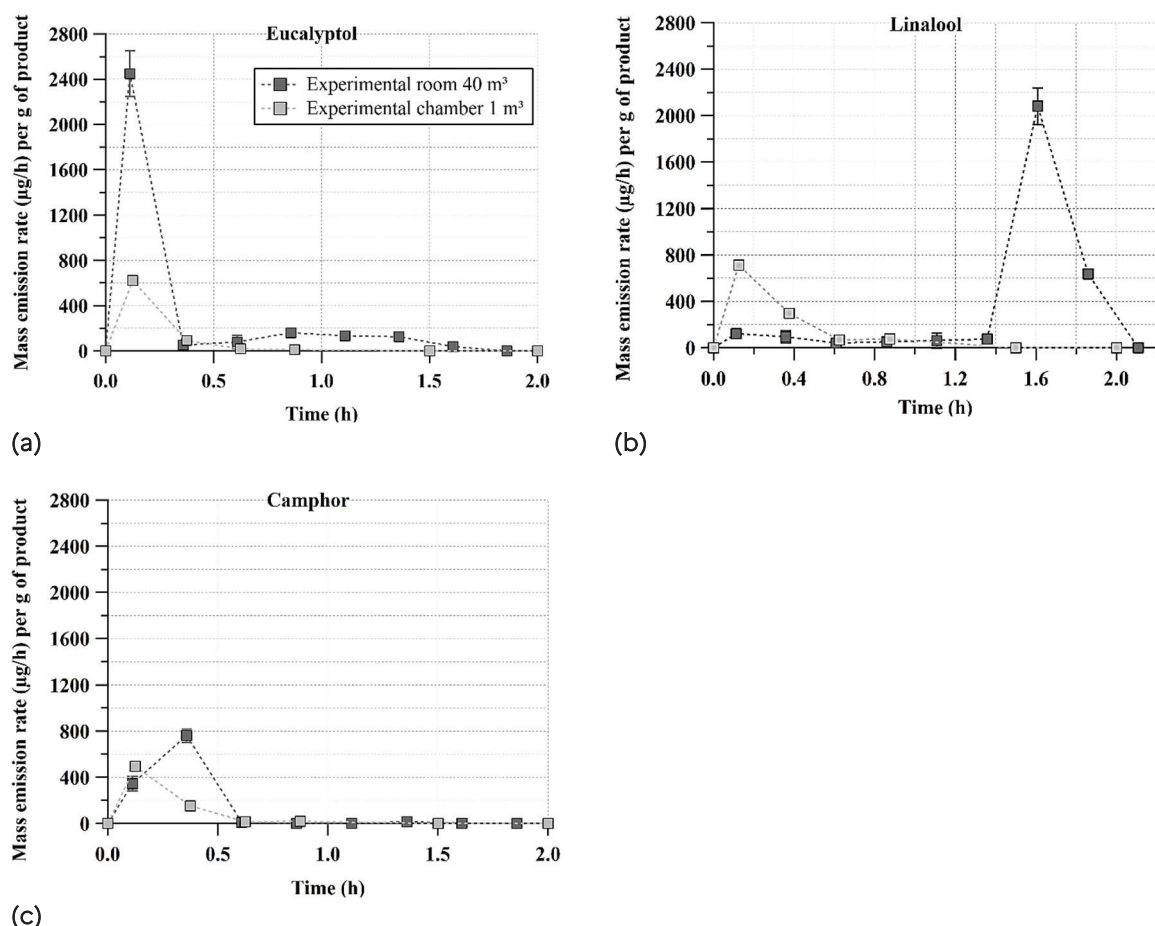


Figure 31 : Comparaison de l'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois principaux terpènes émis et en pièce expérimentale (40 m³) et en chambre d'essai d'émission (1 m³) lors de la mise en œuvre du nettoyant de surface (N6) (T = 23 °C, HR = 50 % et taux de renouvellement d'air = 0,3 h⁻¹)

Variations de la dynamique temporelle du processus d'émission entre les deux enceintes / Comme le montre la Figure 31 a), les profils temporels des taux d'émission dans les deux chambres expérimentales sont les mêmes pour l'eucalyptol. En effet, pour les deux chambres expérimentales, l'eucalyptol est rapidement volatilisé, il montre dans ces deux enceintes des temps d'émission maximum et des temps d'épuisement analogues. Cette observation est en lien avec la volatilité marquée de l'eucalyptol. En revanche, pour le camphre, des différences sont observées sur les profils de taux d'émission déterminés entre les deux chambres. Dans la chambre expérimentale de 40 m³, le taux d'émission maximum est atteint en 22 minutes après l'application du produit de nettoyage N6, tandis que dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³, le taux d'émission maximal est atteint en seulement 8 minutes. Cependant, le temps d'épuisement reste identique dans les deux chambres expérimentales.

En revanche les profils de taux d'émission massique observés pour le linalol entre les chambres expérimentales de 1 m³ et 40 m³ sont très différents (Figure 31). Dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³, le profil de taux d'émission est concomitant avec les profils des autres terpènes. Dans la pièce expérimentale de 40 m³, une émission retardée du linalol est observée. Dans ce cas, le processus d'émission du linalol ne commence que 1,5 heure après l'application du produit N6. S'il est proposé que ce retard soit dû à la mise en œuvre de technologies d'encapsulation dans les formulations de produits, il est possible de s'interroger sur le fait de ne pas observer ce phénomène dans l'enceinte de 1 m³. Cette différence de comportement du linalol entre les deux chambres peut être liée au processus de séchage. En effet, Berger et al.⁶⁶ ont montré que le temps de libération des composés encapsulés dans les produits de consommation est fortement impacté par la vitesse de séchage. Par conséquent, compte tenu des différences expérimentales dans le protocole d'application entre les deux chambres expérimentales, on peut suggérer que les différences sur les profils de taux d'émission du linalol entre les deux enceintes sont liées au « processus d'essuyage », qui impacte la vitesse de séchage du produit de nettoyage et le processus de libération des espèces encapsulées.

8.4.2. Influence du volume d'enceinte sur les émissions du produit de nettoyage N5

La Figure 32 compare les taux d'émission massiques des trois terpènes principalement émis par le produit N5 pur utilisé pour le nettoyage de surface, entre la chambre d'essai d'émission de 1 m³ et la pièce expérimentale de 40 m³. Comme observé sur la Figure 32, des évolutions temporelles analogues des taux d'émission massiques sont observées pour tous les terpènes émis. Quel que soit le volume de l'enceinte, pour un terpène donné, le taux d'émission maximal est atteint de 5 à 7 minutes après l'action de nettoyage, et le processus d'émission est terminé 24 minutes après l'application du produit. Néanmoins, des disparités importantes sont observables concernant les valeurs maximales des taux d'émission massiques. En effet, les taux d'émission dans la pièce de taille réelle sont plus élevés que dans la chambre d'essai d'émission de 1 m³ d'un facteur : (i) 7 pour le limonène, avec 6860 ± 250 µg/h; (ii) 3 pour l'eucalyptol, avec 5000 ± 310 µg/h; et (iii) 5 pour le cymène, avec 510 ± 35 µg/h. Ces observations peuvent être expliquées, comme précédemment pour le produit N6, par la contribution des facteurs clés suivants: (i) l'impact du processus « d'essuyage » qui est absent en chambre de 1 m³ et (ii) l'intensité du flux de transfert de masse pour atteindre l'équilibre entre le liquide phase et la phase gazeuse qui est accentué en pièce de 40 m³.

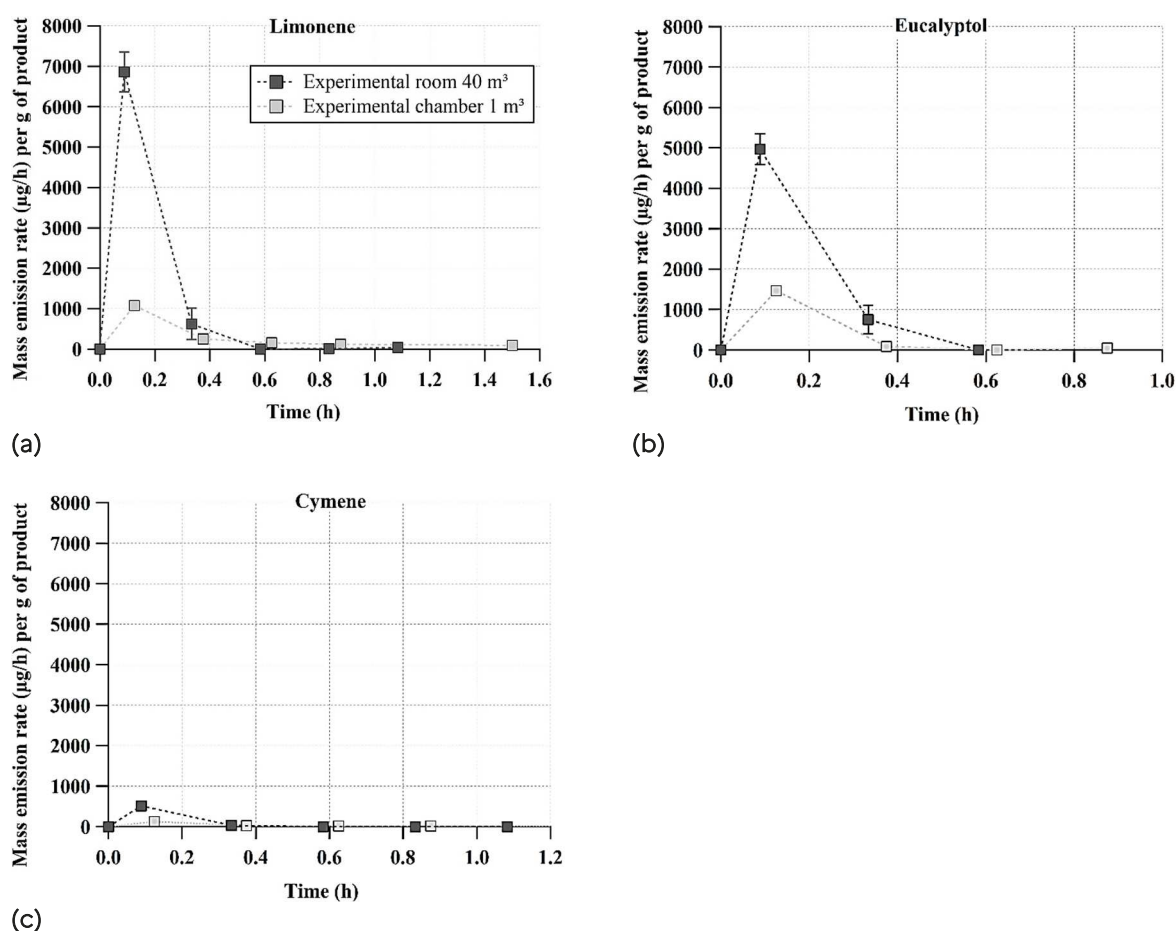


Figure 32 : Comparaison de l'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois principaux terpènes émis et en pièce expérimentale (40 m³) et en chambre d'essai d'émission (1 m³) lors de la mise en œuvre du nettoyant de surface (N5) ($T = 23$ °C, HR = 50 % et taux de renouvellement d'air = 0,3 h⁻¹)

Le processus d'émission résultant de l'application de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles est fortement impacté par le volume de la chambre expérimentale utilisée. En effet, les études concernant des émissions de terpènes en air intérieur, associées à la mise en œuvre de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles, pourraient présenter des limitations fortes, voire des biais expérimentaux, si les émissions de ces produits sont évaluées dans des enceintes de volume faible. Ces limitations sont principalement liées aux conditions d'application, car les petites chambres ne peuvent pas accueillir des scénarios d'utilisation réels et représentatifs de l'activité de ménage, intégrant les processus de rinçage, d'essuyage. Ces limites expérimentales peuvent impacter l'état physique du produit appliqué et, par conséquent, les processus d'émission. Il apparaît donc important de recourir

préférentiellement à des enceintes expérimentales de volume réaliste (40 m³) pour assurer la pertinence et la représentativité des données expérimentales extraites des essais d'émission.

8.5. Conclusions sur l'étude de l'émission de terpènes lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage en pièce expérimentale IRINA de 40 m³

Ces travaux montrent clairement que les produits de nettoyage à base d'huiles essentielles, en tant que mélanges complexes de terpènes, sont une source intérieure importante de COV. Les propriétés physiques et chimiques intrinsèques des terpènes conduisent à leur transfert direct de la phase liquide des produits de nettoyage vers la phase gazeuse, augmentant l'exposition par inhalation des occupants.

La caractérisation des émissions des COV terpéniques via des essais en micro-chambre constitue un outil qui permet (i) l'évaluation des concentrations transférées dans le gaz, (ii) le criblage général des émissions pour évaluer les composés potentiellement émis et (iii) la discrimination préliminaire des produits les uns des autres. Les essais en micro-chambre représentent donc un **outil préliminaire** qui ne peut se substituer à une évaluation des émissions dans des enceintes permettant la volatilisation non forcée des terpènes.

L'évaluation des émissions en COV terpéniques des produits de nettoyage dans des chambres d'essai de petits volumes fournit des informations qualitatives clés concernant les tendances générales des principaux terpènes émis. **Pour garantir une évaluation pertinente de l'impact des produits de nettoyage sur la QAI et sur l'exposition individuelle aux COV émis, la caractérisation des émissions doit préférentiellement être effectuée dans une chambre à échelle réelle et intégrant des protocoles d'application réels et représentatifs de l'activité de ménage dans son intégralité.** En effet, le transfert des COV terpéniques de la phase liquide des produits de nettoyage vers la phase gazeuse est contrôlé par plusieurs facteurs clés identifiés dans cette étude.

Ces facteurs sont :

- (i) La formulation du produit de nettoyage qui pourrait induire des interactions physiques et chimiques entre espèces, modifiant leur cinétique d'émission ;
- (ii) L'utilisation de technologies destinées à prolonger / retarder les émissions de composés ciblés ;
- (iii) Le protocole d'application, c'est-à-dire la procédure de rinçage, la dilution du produit, la quantité de produit appliquée ;
- (iv) Les paramètres environnementaux à l'intérieur de la pièce de volume réel, notamment l'humidité relative.

Si ces travaux montrent que le recours à des pièces expérimentales de volume réel permet de fournir des données pertinentes et représentatives, il apparaît aussi que la contribution des parois de l'enceinte doit être caractérisée avec précision pour fournir des taux d'émission justes. Les taux de dépôt sur les parois représentent un puits en COV terpéniques presque équivalent au renouvellement d'air de la pièce. Ces données soulignent la nécessité de mieux comprendre le devenir des terpènes émis en air intérieur. Il apparaît donc nécessaire de caractériser les interactions des COV terpéniques avec les différents matériaux classiquement présents dans les espaces intérieurs. C'est l'objet du chapitre 9.

9. Le devenir des terpènes en air intérieur : étude des processus de dépôts à la surface des matériaux

Cette section du projet ESSENTIEL a donné lieu à un article scientifique publié dans le journal *Building and Environment* en 2021⁶⁷:



publications

F. Thevenet, M. Verrielle, P. Harb, S. Thlajeh, R. Brun, M. Nicolas, S. Angulo, The indoor fate of terpenes: Quantification of the limonene uptake by materials, *Building and Environment*, Vol 188, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107433>

9.1. Interaction COV-surface en air intérieur : problématique

Les concentrations en COV en air intérieur sont influencées par plusieurs phénomènes : (i) le taux de renouvellement d'air, (ii) les émissions par les matériaux présents dans l'environnement intérieur ou les activités de leurs occupants, (iii) les processus réactifs homogènes et hétérogènes qui peuvent conduire à une transformation des COV, (iv) les processus de dépôt à la surface des matériaux. Parmi ces phénomènes, les interactions entre COV et matériaux, dont les processus de sorption et de diffusion au sein du matériau, peuvent jouer un rôle important dans les variations des concentrations en COV en air intérieur. Actuellement, les connaissances relatives à ces phénomènes de puits aux interfaces sont limitées. Cependant, la contribution de ces processus hétérogènes est suggérée par plusieurs auteurs comme un déterminant clé. Ainsi, Weschler⁶⁸ en 2011 précise que les phénomènes d'interaction entre les COV et la surface des matériaux ont un impact plus important que les processus de réactivité en phase gazeuse sur les concentrations en COV dans l'air intérieur.

S'ils sont généralement considérés comme des sources, de nombreux matériaux présents en air intérieur peuvent donc être aussi envisagés comme des puits. A ce titre plusieurs études ont caractérisé les interactions entre COV et matériaux de construction, particulièrement le plâtre (Gunschera et al ⁶⁹). L'étude des processus d'interaction entre COV et matériaux nécessite la conception de dispositifs expérimentaux spécifiques et adaptables à la grande diversité de matériaux présents en air intérieur.

La caractérisation des échanges entre COV et matériau nécessite la définition préalable des concepts physico-chimiques mis en jeu. Trois processus contribuent à l'interaction entre COV et matériau en air intérieur ⁷⁰ (Figure 35) : (i) le transport des COV en phase gazeuse à travers la couche limite, (ii) l'adsorption et/ou la désorption des COV à la surface du matériau, (iii) la diffusion des COV au sein du matériau.

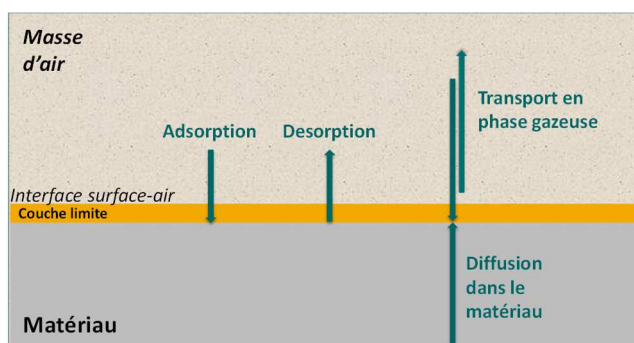


Figure 33 : Schéma des phénomènes impliqués dans l'interaction COV - matériau

Transport des COV en phase gazeuse / Le transport des COV en phase gazeuse dépend de la concentration en COV et des champs de vitesse dans l'air de la pièce⁷¹. Pour une surface plane dans un environnement intérieur, on note la formation d'une couche limite. Cette couche limite correspond à un film d'air séparant la surface d'un matériau de la masse d'air, elle est caractérisée par un gradient de concentration en COV. Pour qu'un COV en phase gazeuse interagisse avec un matériau, il doit traverser la couche limite. Cette étape de transfert à travers la couche limite est valable à la fois lorsque le matériau se comporte comme une source ou comme un puits de COV.

Phénomènes de sorption à la surface du matériau / Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont définis par le sens du gradient de concentration en COV dans la couche limite. L'adsorption est un phénomène correspondant au transfert de COV vers la surface du matériau. L'interaction qui en résulte donne lieu à des liaisons plus ou moins intenses entre le COV et la surface. On distingue deux types d'adsorption.

Le premier est l'adsorption chimique ou chimisorption, qui met en jeu des forces de liaisons de grande intensité du type liaison covalente entre les molécules et le solide adsorbant, conduisant généralement à une adsorption irréversible. Ce processus peut induire des modifications structurales dans le COV. Si celui-ci est réémis, il est généralement différent du COV qui a été initialement adsorbé⁷². En revanche le deuxième, l'adsorption physique ou physisorption, met en jeu des liaisons électrostatiques de faible intensité de type Van Der Waals ou hydrogène, conduisant généralement à une adsorption réversible. Ce processus n'induit pas de modification structurale dans le COV Erreur ! Signet non défini., mais peut conduire sous certaines conditions environnementales (augmentation de température, pic d'humidité relative ou baisse des concentrations en COV), à la réémission des espèces piégées par les matériaux.

Modèle de Langmuir / Le modèle de Langmuir permet de décrire le processus de physisorption des COV à la surface des matériaux. Il repose sur l'hypothèse d'une adsorption monocouche de COV à la surface d'un matériau en considérant une uniformité des propriétés d'adsorption des sites actifs. La probabilité de fixation d'une molécule gazeuse sur un site actif est par ailleurs supposée indépendante de l'état d'occupation des sites avoisinants. L'isotherme de Langmuir est l'isotherme d'adsorption la plus communément utilisée, elle propose généralement le tracé de la quantité de COV adsorbée à la surface d'un matériau en fonction de la concentration en COV en phase gazeuse. Le modèle présente une première phase qui admet une linéarité aux faibles concentrations, soit pour des concentrations en COV inférieures à la ppm. Dans les conditions typiques de l'air intérieur, c'est-à-dire pour des concentrations en COV variant de quelques ppb à la centaine de ppb, la quantité de COV adsorbée à la surface du matériau varie donc linéairement avec la concentration en COV. La valeur de la pente de la droite obtenue, nommée coefficient de partition (K), traduit la capacité de piégeage d'un matériau pour un COV donné.

Diffusion des COV au sein d'un matériau / Le phénomène de diffusion correspond à une migration de matière dans un milieu, en l'occurrence il s'agit ici de la migration des COV dans un matériau de construction. Ce phénomène est d'autant plus important que le matériau est massif et que le COV considéré présente un coefficient de diffusion élevé dans le matériau. La diffusion est caractérisée par la loi de Fick qui propose une relation linéaire entre le flux de diffusion et le gradient de concentration. La diffusion d'un COV au sein d'un matériau donné est déterminée par les propriétés suivantes : la porosité, la surface spécifique du matériau, la connectivité, la tortuosité et la répartition de la porosité, l'affinité chimique du COV pour le matériau, les propriétés hygroscopiques du couple COV-matériau considéré. Concernant le plâtre, un des matériaux majeurs pour le bâti, Blondeau et al ⁷³ et Meininghaus et al ⁷⁴ mettent en évidence une diffusion plus élevée des COV dans le plâtre que dans d'autres matériaux, suggérant que le plâtre constitue un puits d'importance.

Réversibilité du piégeage des COV sous conditions environnementales / Par opposition aux matériaux émissifs, ou matériaux sources, les matériaux « puits » sont capables de stocker des COV. Cependant, il est possible que des COV piégés soient réémis dans l'air ambiant en fonction des conditions environnementales qui peuvent varier en air intérieur (température, humidité relative, concentration du COV). Ce phénomène peut être observé notamment lorsque la concentration en COV dans l'air ambiant chute du fait d'un renouvellement d'air accru. Cette situation induit un déplacement de l'équilibre de sorption, c'est-à-dire un changement de sens du gradient de concentration, vers une désorption des COV les plus faiblement liés au matériau depuis la surface du matériau vers l'air ambiant. On parle alors de réversibilité du piégeage et ce phénomène doit être nécessairement caractérisé car il est à même d'impacter la qualité de l'air intérieur. A ce jour, peu d'études caractérisent précisément la réversibilité du piégeage de COV. Thevenet et al. en 2018 ⁷⁵ proposent une quantification de ce phénomène pour le formaldéhyde et le toluène en interaction avec des plâtres.

9.2. Le limonène : terpène modèle des produits ménagers à base d'huiles essentielles

La Figure 34 indique la fréquence de présence des seize terpènes majoritaires identifiés dans la composition liquide de 450 produits ménagers. Ces données, tirées du projet ADOQ¹⁹ mettent en évidence la forte occurrence des composés terpéniques dans les produits étudiés. Ces COV sont intégrés aux formulations des produits d'entretien pour leurs propriétés odorantes. Les pourcentages de présence de ces seize terpènes varient de 9 %, pour la fréquence de présence la plus faible, à 43 %, pour la plus élevée. C'est le limonène qui présente le taux de présence le plus élevé dans les produits ménagers renseignés par le projet ADOQ. Par ailleurs, la mise en œuvre des produits ménagers retenus dans le cadre

du projet ADOQ au sein de la maison MARIA du CSTB a permis de mettre en évidence que ces produits pouvaient induire des concentrations en limonène dépassant 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dans le cadre du présent projet, le limonène, (i) par son occurrence élevée dans la formulation des produits ménagers étudiés et (ii) du fait sa transférabilité forte en phase gazeuse, constitue un COV terpénique modèle d'intérêt, représentatif des terpènes.

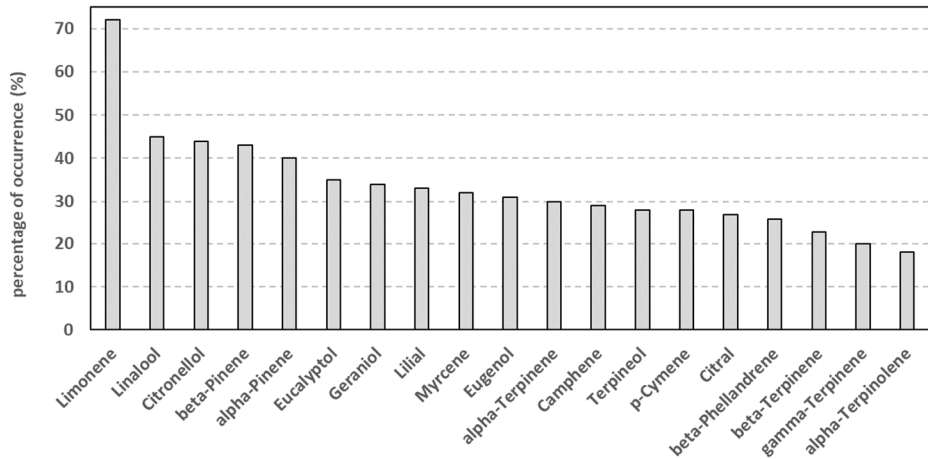


Figure 34 : Fréquences de présence des seize COV terpéniques majoritaires identifiés dans la composition liquide de 450 produits ménagers (d’après Angulo Milhem et al¹²)

9.3. Matériaux d'intérêt en air intérieur

Outre la caractérisation des émissions en terpènes suite à l'utilisation de produits ménagers à base d'huiles essentielles, le projet prévoit de caractériser le devenir de ces COV, et en l'occurrence leurs interactions avec les surfaces du bâti et certains éléments de décoration. Cinq types de matériaux des environnements intérieurs susceptibles donc d'interagir avec les polluants de l'air ont été identifiés. Ces matériaux sont les plus représentés dans les habitats : plâtres en panneau, peintures, vitrages, textiles et bois. Pour chacun de ces matériaux, exceptés pour le vitrage, deux (voire trois) options sont envisagées, représentant ainsi la diversité du marché (Tableau 19). Au total, dix matériaux individuels sont sélectionnés pour le projet.

Tableau 19 : Sélection et caractéristiques des matériaux/surfaces

Catégorie		Matériaux	Caractéristiques	Surface spécifique (m²/g)
vitrage	1	Vitre	Vitrage d'habitation sans traitement de surface spécifique	n.d.
matériaux de construction	2	Plaque de plâtre classique	13 mm d'épaisseur, sans additif	3 ± 0.5
	3	Plaque de plâtre modifiée	13 mm d'épaisseur, plâtre additivé d'un adsorbant physique	40 ± 3
textiles	4	Textile coton	Couleur beige, fibre naturelle 100 % coton biologique	63 ± 2
	5	Textile polyester	Couleur blanche, fibre naturelle 100 % polyester	3.5 ± 0.5
peintures	6	Acrylique	Peinture murale pour l'intérieur, couleur blanche, soluble dans l'eau, classe d'émission A+	< 0.1
	7	Glycérophthalique	Peinture murale pour l'intérieur, couleur blanche, soluble dans des solvants organiques, classe d'émission A+	< 0.1
matériaux bois	8	Panneau de particules	Particules des bois (mm) compactées dans une résine urée-formal, 2,5 cm d'épaisseur	n.d.
	9	OSB (Oriented Strand Board)	Particules de bois (cm range) compactées dans une résine phénolique, 2,5 cm d'épaisseur	n.d.
	10	Planche de pin	Planche de pin brute, 1,5 cm d'épaisseur	n.d.

9.4. Protocole expérimental pour la caractérisation des interactions COV - matériaux

Afin de déterminer l'efficacité de piégeage du limonène par chacun des matériaux sélectionnés, le protocole décrit par la Figure 35 est proposé. Ce protocole repose sur la mise en œuvre d'une cellule FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) utilisée comme réacteur de percée. La concentration en limonène injectée dans la cellule est mesurée à la sortie du réacteur en présence et en absence du matériau étudié. Le suivi temporel de la concentration en limonène est réalisé avec un pas de temps de l'ordre de la seconde à l'aide d'un spectromètre de masse de type SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass spectrometer).

Phase d'adsorption ① : détermination de la courbe de mélange / Dans un premier temps, il est nécessaire d'obtenir une référence afin de caractériser le profil de concentration du limonène au sein de la FLEC vide, en absence de matériau. Cette étape permet de prendre en compte le débit total du gaz et les effets de parois potentiels du dispositif expérimental. Pour cela, à t_0 une concentration en limonène C_1 est générée et envoyée dans la FLEC vide, sans matériau. La concentration en limonène en sortie de réacteur est mesurée au cours du temps, le profil théorique obtenu est représenté par la courbe en pointillés (Figure 35). On observe alors une augmentation rapide de la concentration en COV en sortie de FLEC, jusqu'à atteindre un palier qui correspond à la concentration en entrée de cellule. La même procédure est répétée avec une concentration en entrée C_2 , puis C_3 , telles que $C_1 < C_2 < C_3$.

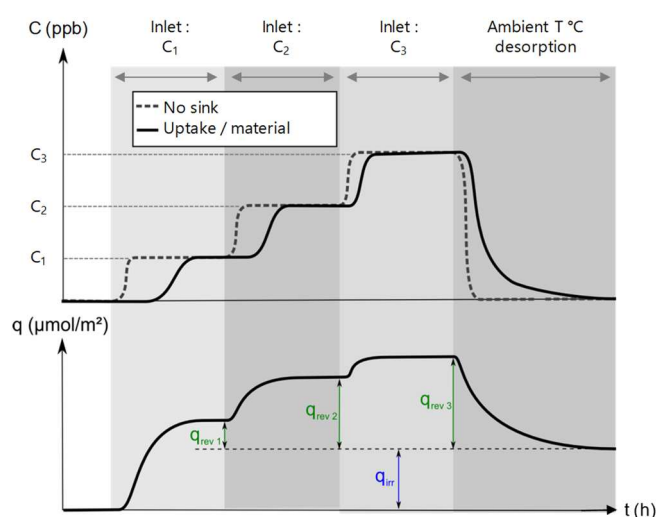


Figure 35 : (a) Profil temporel théorique de la concentration en limonène en sortie de réacteur (cellule FLEC) en présence ou en absence de matériau inséré dans la FLEC ; et (b) profil temporel de la quantité de limonène piégée à la surface du matériau (en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) pour les différentes étapes de la caractérisation du matériau.

Phase d'adsorption ② : détermination de la courbe de percée / Après avoir déterminé la courbe de mélange, le matériau à tester est placé dans le réacteur, puis une concentration C_1 est générée de la même manière. La concentration en COV en sortie de réacteur est mesurée au cours du temps, elle est représentée par la courbe pleine (Figure 35). Dans le cas où le matériau étudié adsorbe le limonène, un décalage temporel est observé par rapport à la courbe de mélange. A l'issue d'une durée variable, la concentration d'entrée en limonène est enfin atteinte en sortie de réacteur. Dans ce cas, l'équilibre entre limonène en phase gazeuse et limonène piégé par le matériau est atteint. Une intégration de l'écart temporel permet de calculer l'aire entre les deux courbes, après traitement des données et selon les paramètres du réacteur et du COV adsorbé, la quantité de limonène piégée à la surface du matériau en fonction du temps peut être déterminée. D'après la Figure 35, l'augmentation de la quantité adsorbée est observée jusqu'à atteindre un palier qui correspond à la quantité maximale adsorbée q_1 pour la concentration générée C_1 . Il est ensuite possible de réaliser une multi-percée, c'est-à-dire augmenter successivement la concentration générée après avoir atteint l'état d'équilibre, ceci est réalisé pour des concentrations C_2 , puis C_3 , telles que $C_1 < C_2 < C_3$. Les quantités adsorbées q_2 et q_3 peuvent ainsi être déterminées.

Détermination du coefficient de partition K / En se basant sur l'isotherme de Langmuir, l'affinité du COV considéré pour un matériau testé peut être déterminée. Les quantités maximales adsorbées calculées peuvent être tracées en fonction des concentrations générées, i.e. $q_i = f(C_i)$. Pour $C_i < 1\text{ppm}$, l'isotherme de Langmuir admet une zone de linéarité. Une régression linéaire est alors réalisée afin d'obtenir le coefficient directeur correspondant. Il s'agit du coefficient de partition K qui traduit l'affinité du COV considéré pour le matériau testé tel que : $q_i = K \times C_i$.

Désorption des COV piégés à température ambiante / Après avoir atteint l'équilibre de sorption, la génération en COV est arrêtée et la FLEC est balayée par de l'air zéro tout en conservant les mêmes conditions expérimentales. La désorption à température ambiante permet de simuler un abaissement du niveau de concentration en COV, dû par exemple à un renouvellement d'air dans l'espace intérieur. Ainsi, une diminution de la concentration en COV en sortie de réacteur est observée avec ou sans matériau, jusqu'à ne plus observer de COV en sortie de réacteur (Figure 35). Cependant, un décalage entre les deux courbes est potentiellement observé. La présence de ce décalage signifie que des COV piégés sont désorbés à température ambiante. En parallèle, une diminution de la quantité de COV accumulée sur le matériau est observée (Figure 35). La quantité de COV désorbée dans ces conditions correspond à la fraction piégée de manière réversible qu'év. Quand bien même la concentration en COV en sortie de FLEC peut devenir nulle à l'issue de cette étape, une fraction des COV initialement piégés peut rester en interaction avec le matériau (Figure 35), cette quantité restante correspond à la fraction irréversible de limonène piégée par le matériau, c'est-à-dire, piégée de manière permanente. Cette étape du protocole expérimental renseigne donc sur l'intensité de l'interaction entre le COV et le matériau, et permet donc d'évaluer si les COV piégés sont susceptibles de constituer ultérieurement une source secondaire.

9.5. Dispositif expérimental pour la caractérisation des interactions limonène - matériaux

Introduction / Le dispositif expérimental permettant la caractérisation de l'interaction COV - matériaux comporte trois parties : (i) le système de préparation du mélange gazeux d'intérêt, (ii) la cellule FLEC accueillant le matériau étudié et (iii) le dispositif analytique assurant le suivi du COV modèle, le limonène (Figure 36).

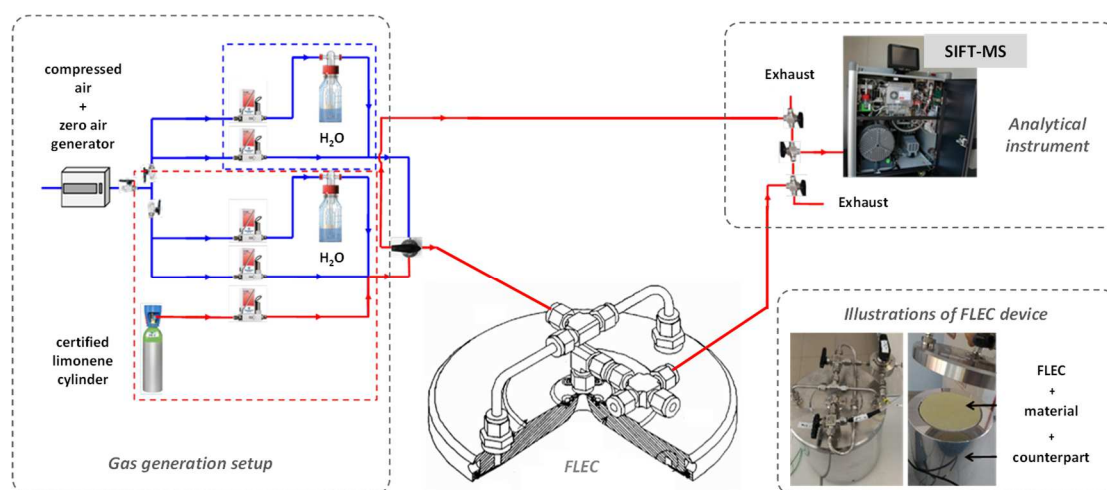


Figure 36 : Dispositif expérimental pour la caractérisation de l'interaction entre COV et matériaux

Système de génération du mélange gazeux / Le limonène est obtenu à partir d'une bouteille certifiée contenant 25 ppm de limonène dilué dans l'azote. Un flux de limonène sec issu de la bouteille est dilué par de l'air zéro produit à partir d'un générateur catalytique d'air zéro assurant une teneur résiduelle en COV inférieure à 100 ppt. Le ratio entre le débit de limonène et le débit d'air zéro de dilution permet d'ajuster la concentration en limonène. En parallèle, un même flux d'air zéro est humidifié jusqu'à saturation. Le mélange de deux lignes de gaz permet d'obtenir un flux constant de limonène à la concentration désirée, dilué dans l'air zéro et présentant une humidité relative de 50 ± 2 %. La concentration en limonène peut être ajustée entre 50 et 900 ppb.

Cellule FLEC / Le montage comporte la cellule FLEC comme élément central. Ce dispositif associe une cellule FLEC et une éprouvette. Le matériau à tester est placé dans l'éprouvette permettant d'assurer le confinement du matériau et ainsi d'éviter les pertes de limonène par diffusion dans le matériau. La cellule FLEC est placée au-dessus de l'éprouvette, l'entrée du flux gazeux se fait par les deux extrémités de la FLEC. Le matériau peut être exposé au mélange gazeux contenant le limonène ou à de l'air zéro présentant la même humidité relative.

Dispositif analytique / Un spectromètre de masse SIFT (SIFT-MS, *selected ion flow tube mass spectrometer*) est placé en sortie de FLEC afin de mesurer la concentration en COV en sortie de réacteur. Ce dispositif analytique possède l'avantage de pouvoir réaliser un suivi en temps réel de la concentration en COV en sortie de réacteur. Cette méthode analytique repose sur le principe d'une ionisation chimique des molécules par réaction avec un ion choisi. Une décharge plasma dans de l'air humide (O_2 , N_2 , H_2O) permet de générer une grande diversité d'ions. Un premier quadripôle permet de sélectionner certains de ses ions précurseurs (H_3O^+ , NO^+ , O_2^+). Dans un tube à écoulement les ions sélectionnés réagissent potentiellement avec les analytes sous flux d'hélium. Différentes réactions peuvent se produire selon le précurseur choisi comme des réactions d'addition, de transfert de charge ou de fragmentation. Un second quadripôle sépare les molécules ionisées obtenues, elles sont ensuite comptées par un détecteur. La fréquence de mesure du SIFT-MS est de l'ordre de la seconde et les limites de détection des COV sont comprises entre 1 et 10 ppb selon le COV considéré.

9.6. Caractérisation du dépôt du limonène par les matériaux

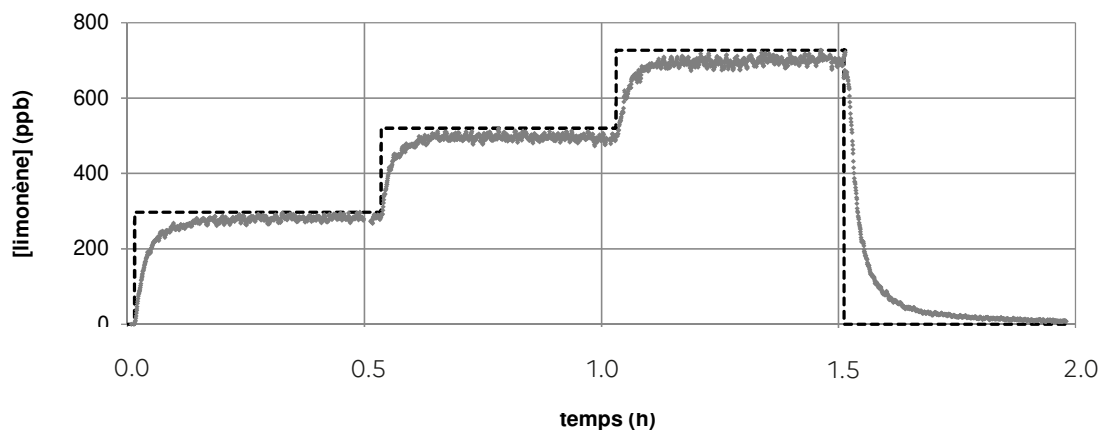
L'interaction du limonène avec les surfaces de 10 matériaux sélectionnés a été renseignée. Afin d'illustrer le type de résultats expérimentaux obtenus de façon détaillée, le système *limonène + bois naturel* est présenté dans le détail. Ensuite, les différentes valeurs du paramètre K, coefficient de partition, du limonène à la surface des matériaux d'intérêt, sont comparées et discutées.

Le cas du système *limonène + bois naturel* / La Figure 37 rassemble l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour le système *limonène + bois naturel*. La Figure 37 a présente le profil temporel en limonène mesuré par SIFT-MS en sortie de cellule FLEC lorsque le panneau de bois naturel est successivement exposé à 300, 500 puis 700 ppb de limonène. Cette figure montre que, pour chaque palier de concentration, un écart est observé entre la courbe de mélange représentée en pointillés et la courbe de percée, en présence du bois naturel, représentée en trait plein. Cet écart traduit le fait que, pour chaque palier de concentration une fraction du limonène introduit est piégé par le bois naturel. Pour chaque palier de concentration on observe, après un temps d'exposition variable, une concordance entre la concentration en limonène en entrée et en sortie de cellule FLEC. Cet état traduit l'établissement d'un équilibre d'adsorption entre le matériau et la phase gazeuse pour la concentration considérée. Cet équilibre est déplacé lorsque la concentration en limonène est augmentée en entrée de cellule FLEC.

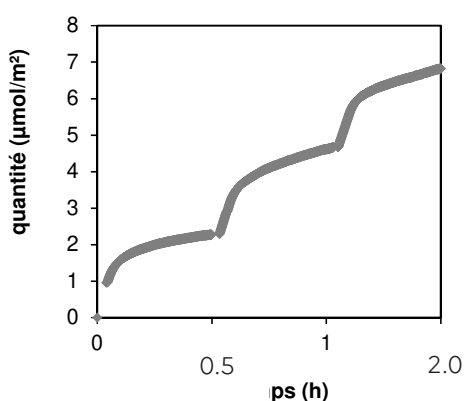
L'intégration continue de l'écart entre les courbes de mélange et de percée permet de déterminer pour chaque pas de temps l'évolution de la quantité de limonène piégée par le bois. Ces données sont représentées sur la Figure 37 b). Lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, il est possible de tracer l'évolution de la quantité de limonène piégée par le bois naturel, exprimée en μmol de limonène par unité de surface macroscopique du panneau de bois ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), en fonction de la concentration appliquée en limonène. Ce tracé est reporté sur la Figure 37 c). Cette figure montre une relation linéaire entre ces deux grandeurs, correspondant à la zone linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du limonène sur le bois naturel. La pente de la droite observée sur la Figure 37 c) correspond au coefficient de partition du limonène sur le bois naturel : $K = 0,18 \text{ m}$.

Sur la Figure 37 a), au-delà de 1,5 h d'exposition au limonène, la génération en limonène est coupée et le bois naturel est alors uniquement exposé à de l'air zéro. Il s'agit donc de la phase de désorption à température ambiante. Le décalage temporel entre les courbes de mélange et de percée au cours de cette phase expérimentale traduit la désorption, i.e. l'émission, de limonène préalablement piégé par le matériau. Cette fraction de limonène réémise peut être quantifiée par intégration de l'écart entre les deux courbes, elle correspond au limonène réversiblement piégé par le matériau, c'est-à-dire faiblement lié à la surface. Cette fraction représente, dans le cas du système *limonène + bois naturel* 40 % du limonène initialement piégé. En contre point, 60 % du limonène piégé par le bois naturel est impliqué dans une interaction irréversible avec le bois naturel à température ambiante et n'est donc pas réémis en phase gazeuse lorsque la concentration en limonène devient très faible.

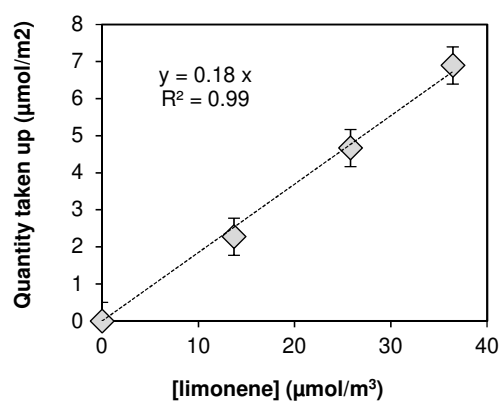
Comparaison des coefficients de partition du limonène sur les matériaux d'intérêt / Le protocole expérimental détaillé précédemment a été mis en œuvre pour déterminer les valeurs K du limonène pour chaque matériau sélectionné. L'adsorption de limonène est observée sur chaque matériau mais avec des valeurs très différentes. Les coefficients de partition K du limonène les matériaux d'intérêt sont présentés sur la Figure 39. Cette figure met clairement en évidence des interactions différenciées puisque les comportements les plus extrêmes diffèrent de 5 ordres de grandeur: les coefficients de partition varient de $0,010 \pm 0,001 \text{ m}$ pour le verre à $1\,000 \pm 50 \text{ m}$ pour la plaque de plâtre modifiée.



a/



b/



c/

Figure 37 : Caractérisation de l'interaction entre le limonène et le bois naturel (pin massif) dans des conditions typiques de l'air intérieur
($T = 23 \pm 1$ °C, $RH = 50 \pm 2$ %)

a/ Profil temporel de l'adsorption du limonène à la surface du bois naturel pour trois concentrations en limonène 300, 500 et 700 ppb. b/ Evolution de la quantité de limonène piégé par le bois en fonction du temps pour trois concentrations en limonène 300, 500 et 700 ppb. c/ Evolution de la quantité de limonène piégé par unité de surface macroscopique du bois naturel en fonction de la concentration en limonène.

Sur la base des valeurs de K déterminées expérimentalement, il est proposé de classer les 10 matériaux étudiés en trois groupes:

Puits mineurs / Les matériaux présentant une capacité d'adsorption limitée du limonène, caractérisés par un coefficient de partition inférieur à 0,1 m, comprennent : le verre, la peinture acrylique, le panneau de particules, l'OSB et le textile de polyester. Le verre, la peinture acrylique et le polyester sont les trois matériaux avec les surfaces spécifiques les plus basses. Cette caractéristique se traduit par une quantité limitée de limonène adsorbée sur ces matériaux. La faible contribution à l'absorption du limonène du tissu polyester et de l'OSB peut être liée à la chimie de surface de ces matériaux. Une autre hypothèse repose sur le fait que les matériaux polymères tels que le nylon et la résine phénolique empêchent la diffusion du limonène dans la majeure partie de ces matériaux. Dans tous les cas, on peut supposer que ce groupe de matériaux a un impact modeste sur le devenir hétérogène des COV terpéniques dans les environnements intérieurs, ce sont donc des puits mineurs.

Puits modérés / Les matériaux présentant une capacité d'adsorption modérée du limonène, caractérisés par un coefficient de partage allant de 0,1 à 0,5 m, comprennent : la peinture glycérophtalique, les lames de pin naturel, le textile de coton et les plaques de plâtre classiques. Les plaques de plâtre classiques et le textile de coton présentent les valeurs K les plus élevées de ce groupe, et les surfaces spécifiques les plus élevées. Ce groupe de matériaux présente un impact modéré ou temporaire sur la concentration en terpène. Néanmoins, leurs impacts peuvent être renforcés par leurs facteurs de charge respectifs dans un environnement intérieur donné.

Puits majeur / Un matériau se caractérise par une capacité d'adsorption particulièrement élevée du limonène avec un coefficient de partage de $1\,000 \pm 50$: le panneau de plâtre modifié. Il se comporte clairement comme un puits majeur parmi les 9 matériaux avec un coefficient de partage supérieur de plus de 4 ordres de grandeur. Le comportement de ce matériau montre que la surface spécifique n'est pas le seul déterminant de la valeur K. En effet, avec la même matrice inorganique et une surface spécifique seulement 14 fois plus élevée, la valeur de K du panneau de gypse modifié dépasse celle du panneau de gypse classique d'un facteur 2 000. Un impact similaire a été rapporté par Thévenet et al.⁷⁵ pour le formaldéhyde, dont le coefficient de partage a augmenté de 2 ordres de grandeur par un adsorbant physique introduit dans une matrice à base de gypse. Ce type de matériau peut être considéré comme un puits de COV terpéniques majeur dans les environnements intérieurs. NB : ce résultat est obtenu sur un panneau de plâtre non recouvert, ni par de la peinture, ni par du papier peint collé à sa surface. Les données sont présentées sont obtenues sur des matériaux bruts, non mis en œuvre de façon complète typiques d'un aménagement intérieur. Il serait nécessaire de réaliser des mesures complémentaires pour pouvoir évaluer le coefficient de partition K du plâtre recouvert et ainsi renseigner la contribution du revêtement sur les propriétés de piégeage.

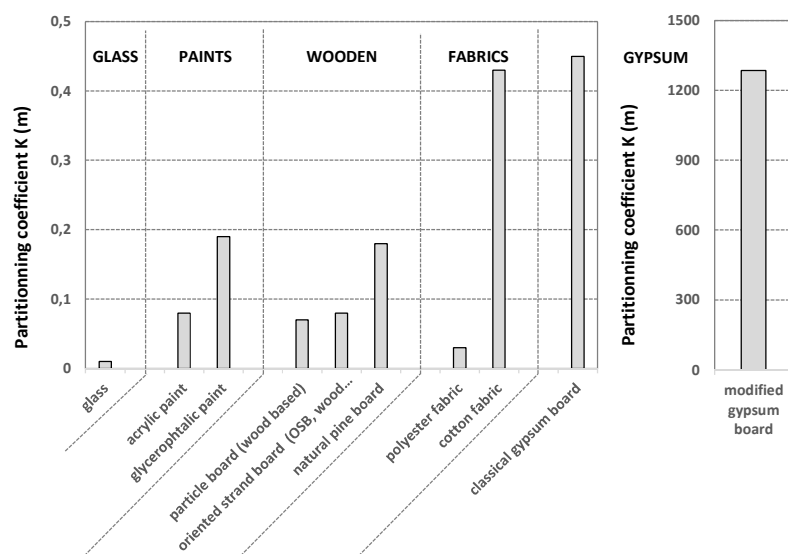


Figure 38 : Coefficients de partition K (m) du limonène en interaction avec les matériaux d'intérêt sélectionnés et typiques des environnements intérieurs.

Les matériaux sélectionnés présentent des comportements d'adsorption très différenciés, et le panneau de gypse modifié est identifié comme le puits de limonène prédominant dans les environnements intérieurs. Au-delà du coefficient de partition, le caractère réversible ou irréversible du processus d'absorption des COV est le deuxième descripteur principal des puits de COV intérieurs.

9.7. Réversibilité du dépôt du limonène sur les matériaux

Dans cette section, les cinq matériaux les plus adsorbants, classés dans les puits modérés et majeurs, sont étudiés car ils affectent potentiellement le devenir du limonène en air intérieur. La Figure 39 montre les contributions des fractions de limonène adsorbées de manière réversible et irréversible dans des conditions intérieures typiques, pour une humidité relative de 50 % et une température de 23 ± 1 °C.

Comme le montre la Figure 39, le textile en coton et les plaques de plâtre ne sont pas seulement caractérisés par les quantités adsorbées les plus élevées, mais aussi par des fractions irréversibles très significatives. En effet, plus de 85 % des molécules de limonène absorbées sur le plâtre classique restent sur la surface de ce matériau lorsque le flux de limonène est coupé. En comparant les échantillons de plaques de plâtre classiques et modifiés, il est clair que la présence d'un adsorbant physique dans la matrice de plâtre augmente non seulement la quantité de limonène adsorbé de trois ordres de grandeur (Figure 39), mais améliore également la force des interactions, augmentant ainsi la fraction irréversible du limonène de 85 % à 99 %. De même, le textile en coton fournit au limonène une surface d'adsorption propice puisque près de 98 % du limonène reste adsorbé sous le flux d'air zéro. Le caractère très nettement irréversible du processus d'adsorption du limonène sur les échantillons de coton et de plaques de plâtre classe clairement ces matériaux comme des réservoirs de limonène en air intérieur, offrant ainsi la possibilité de réactions hétérogènes entre le limonène adsorbé et avec les oxydants de l'air intérieur.

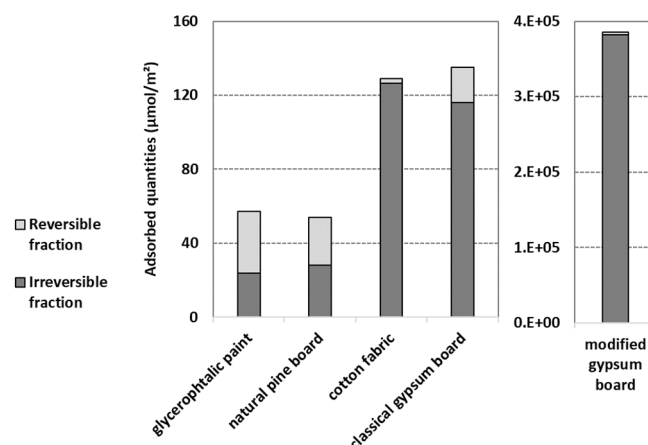


Figure 39 : Fractions réversibles et irréversibles du limonène piégé par les quatre matériaux présentant les coefficients de partition les plus élevés.

En revanche, 48 % et 58 % du limonène est absorbé de manière réversible par la lame de pin naturel et la peinture glycérophthalique (Figure 39). Ce résultat met en évidence le fait que ces matériaux peuvent agir comme des sources secondaires transitoires, via la désorption du limonène de leurs surfaces. Les matériaux caractérisés par un comportement similaire à celui du panneau de pin naturel et de la peinture glycérophthalique peuvent être considérés comme des tampons de terpènes gazeux en air intérieur. En effet, leurs comportements mixtes « source et puits » peuvent induire une concentration en terpène plus stable à moyen terme. Ce comportement spécifique doit être renseigné davantage dans une perspective expérimentale à échelle réelle ainsi que dans une perspective de modélisation.

9.8. Conclusions sur le phénomène de dépôt du limonène à la surface des matériaux en environnement intérieur

La détermination du coefficient de partition du limonène pour une sélection de matériaux typiques des environnements intérieurs permet un classement quantitatif des principaux puits de terpènes. Même si tous les matériaux présentent des relations linéaires entre la quantité de limonène adsorbée et la gamme des concentrations intérieures étudiée, les résultats révèlent des contributions très différentes entre les matériaux sélectionnés en termes de quantité de limonène piégée. En effet, les coefficients de partition varient de $0,010 \pm 0,001$ m pour le verre à plus de 1200 ± 50 m pour la plaque de plâtre modifiée.

En termes d'applicabilité des résultats, les coefficients de partition sont calculés sur une base de 1 m^2 de chaque matériau considéré. Les échantillons de verre et de polyester sont classés comme des puits mineurs, tandis que le coton et les plaques de plâtre, sont clairement identifiés comme des puits majeurs. Ces derniers affectent potentiellement la concentration en phase gazeuse du limonène. En outre, l'étude de la réversibilité de la fraction absorbée fournit des informations sur les processus consécutifs à la sorption. Fait intéressant, les matériaux classés comme puits modérés présentent des comportements mixtes de puits et de source en fonction de la concentration en phase gazeuse. Il est suggéré que ces matériaux peuvent agir comme des tampons de la concentration en terpène en air intérieur. Les principaux puits de limonène s'avèrent être des puits principalement irréversibles, ce qui implique qu'ils constituent des réservoirs surfaciques de terpènes dans les environnements intérieurs. Ces terpènes restent éventuellement disponibles pour des réactions de surface.

Ce travail met en évidence le fait qu'au-delà des sources d'émission, une description et une modélisation précises de la concentration des COV en air intérieur doit intégrer les phénomènes d'adsorption, l'émission secondaire et les éventuelles réactions ultérieures. À cet égard, ce travail fournit des données quantitatives pour améliorer la description du comportement hétérogène des surfaces intérieures, qui vise à leur intégration dans les modèles physico-chimiques dédiés à l'air intérieur pour améliorer la représentativité du modèle et notre compréhension du devenir des COV, notamment terpéniques.

10. Le devenir des terpènes en air intérieur : étude de la réactivité initiée par l’ozone en environnement intérieur

10.1. Introduction

Les processus réactifs impliquant des COV terpéniques et des espèces oxydantes, notamment l’ozone, sont largement étudiés dans la littérature dans un contexte « air extérieur ».

Les quelques études qui portent sur ces processus réactifs en environnement intérieur sont généralement réalisées dans des conditions expérimentales simplifiées : chambre expérimentale de faible volume, mono-composé ou mélange gazeux non représentatif. Aucune étude ne rapporte à ce jour des essais de réactivité associant une pièce expérimentale échelle 1:1, représentative de la réalité des environnements intérieurs, associée à un dispositif commercial de diffusion d’huile essentielle.

Ce dernier chapitre vise à renseigner le devenir des COV terpéniques en présence d’espèces oxydantes dans des conditions représentatives de l’air intérieur à travers : (i) l’établissement d’un scénario et d’un protocole expérimental réaliste pour caractériser ces processus réactifs, (ii) le suivi de la consommation des COV terpéniques individuels au cours du processus et (iii) l’identification et la quantification des sous-produits gazeux et particuliers formés.

10.2. Matériels & méthodes

10.2.1. Sélection des dispositifs expérimentaux pour la génération de terpènes

L’huile essentielle d’arbre à thé a été sélectionnée sur la base de l’article de synthèse de la littérature publié en 2020 par Angulo Milhem et al.²². Le choix de cette huile essentielle est explicité dans la section 5.2.1 soulignant principalement son utilisation répandue et sa composition chimique dont les terpènes majoritaires sont connus pour être très réactifs vis-à-vis des espèces oxydantes typiques de l’air intérieur. Les espèces majoritaires de l’huile essentielle d’arbre à thé sont suivies au cours des essais, à savoir : 4-terpinéol, α -terpinène, terpinolène, p-cymène, eucalyptol, α -pinène et γ -terpinène.

Le diffuseur capillaire, décrit dans la section 5.2.2, a été sélectionné en raison de son mécanisme de diffusion permettant une diffusion stable et sur le long-terme des composés terpéniques du flacon d’huile essentielle vers la phase gazeuse de la pièce. Ce processus de diffusion reflète la mise en œuvre de diffuseurs continus d’huiles essentielles et de parfum dans les environnements intérieurs. Le principal avantage expérimental de ce mode de diffusion est de permettre, après une mise en régime, de maintenir un équilibre entre le diffuseur et la phase gazeuse qui se traduit par un niveau de concentration constant en terpènes durant plusieurs dizaines d’heures.

10.2.2. Sélection du dispositif expérimental pour la génération d’ozone

La génération d’ozone est réalisée à partir d’un générateur C-Lasky modèle C-L010-DS. Ce générateur présente un débit de génération nominal de 10 g.h⁻¹ d’ozone pour une alimentation en O₂ de 6 L.min⁻¹ et de 2 g.h⁻¹ d’ozone pour une alimentation en air de 10 L.min⁻¹.

Le gaz vecteur, l’air ou l’oxygène, est ionisé par une décharge électrique à haute tension de type décharge corona. Une différence de potentiel alternatif est appliquée entre deux électrodes, ici deux tubes en quartz, entre lesquelles le gaz vecteur circule. Suite à cette décharge, l’énergie acquise par les électrons est suffisante pour dissocier l’oxygène en radicaux et initier la formation d’ozone par recombinaison avec les molécules d’oxygène.

La production d’ozone dépend de : (i) la composition du gaz utilisé, (ii) la tension et la fréquence du courant, (iii) la température et la pression du gaz utilisé ainsi que (iv) la géométrie du système dans lequel est produit l’ozone. Durant les essais expérimentaux de ce travail, tous ces paramètres sont maintenus constants. Seule la durée de la génération d’ozone permet de faire varier la quantité d’ozone injectée durant les essais expérimentaux. Dans ce cas, le générateur est alimenté par 200 mL.min⁻¹ d’oxygène à partir d’une bouteille certifiée.

10.2.3. Pièce expérimentale IRINA de 40 m³ pour l'étude de la réactivité homogène en air intérieur

Les essais ayant pour objectif d'évaluer les processus de réactivité homogène sur la qualité de l'air intérieur lors de la diffusion d'huiles essentielles dans des conditions d'utilisation réelles sont menées dans la pièce expérimentale de 40 m³ IRINA. La description de la pièce, son fonctionnement ainsi que sa validation expérimentale sont détaillés dans la section 6.2.2 de ce rapport. L'ensemble des essais présentés dans ce chapitre sont réalisés dans des conditions réalistes typiques de l'air intérieur : à une température de 23 ± 1 °C, une humidité relative de 45 ± 5 % et un taux de renouvellement d'air moyen (TRA) de $0,3 \pm 0,1$ h⁻¹. A noter que tous les essais sont réalisés dans l'obscurité totale afin de s'affranchir de l'influence de la lumière et des processus potentiels de photolyse pouvant se produire.

10.2.4. Stratégie analytique et dispositifs de mesures

La stratégie analytique déployée repose sur une approche multi-instrumentale dans le but de suivre les concentrations de l'ensemble des espèces d'intérêt au cours du temps. Les espèces suivies sont aussi bien des réactifs, les terpènes et l'ozone, que des espèces susceptibles d'être formées, d'après la littérature, au cours du processus de réactivité, telles que le formaldéhyde, l'acétone ou les particules ⁷⁶.

Les mesures off-line.

Les mesures off-line ont été effectuées à l'aide de cartouches Tenax TA® et de cartouches Supelco de silice imprégnées de 2-4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) selon les normes ISO 16000-3 et 16000-6. Les caractéristiques techniques des cartouches de prélèvement et leur méthode d'analyse respective sont détaillées dans la section 5.3.3 de ce rapport alors que les paramètres d'échantillonnage utilisés, qui ont été préalablement optimisés, sont rapportés dans le Tableau 7 de la section 5.3.1. Les prélèvements sur cartouches ont principalement été réalisés pour (i) l'identification de sous-produits de réaction et (ii) la quantification des espèces d'intérêt en vue de l'étalonnage d'appareils analytiques.

Les mesures on-line.

Compact-GC-FID / Les mesures on-line sont tout d'abord effectuées avec un système de chromatographie en phase gazeuse compact (C-GC-FID) dont le modèle et les caractéristiques sont décrites dans la section 5.3.3. Pour ces essais expérimentaux, les conditions d'échantillonnage ont été adaptées. Le système d'échantillonnage automatisé de l'air est fixé à un débit de 0,025 L.min⁻¹ pendant 2 min toutes les 20 minutes. L'étalonnage de cet appareil est réalisé par inter-comparaison avec un TD-GC-FID/MS selon le protocole détaillé dans la section 5.3.4. A noter que les limites de détection typiques de cet instrument pour les COV terpéniques avec les conditions d'échantillonnage mentionnées sont de 0,1 ppb.

Analyseur d'ozone O₃ / La concentration en ozone est suivie au cours du temps à partir d'un analyseur d'ozone ENVEA O342M utilisant une technique de photométrie UV. Cet instrument de mesure utilise le principe de détection par absorption UV de l'ozone à l'aide d'une lampe dont la longueur d'onde de travail est fixée à 253,7 nm correspondant à la longueur d'onde à laquelle l'absorption de l'ozone est maximale. Les mesures s'effectuent dans une chambre selon un cycle reproduit approximativement toutes les 10 secondes. Ce cycle comporte, d'une part une mesure de référence dans la chambre de mesures à vide sans ozone, d'autre part une mesure de l'échantillon prélevé, à un débit de 1 L.min⁻¹, traversant cette même chambre. Le ratio des énergies UV de référence et mesurée est ensuite calculé et converti en valeur de concentration en ozone exprimée en ppb. A noter que la limite de détection de cet instrument analytique est de 0,1 ppb. L'analyseur d'ozone a été étalonné, selon une gamme de concentration en ozone allant de 0 à 1 ppm, à l'aide d'un générateur d'ozone connecté en direct.

SIFT-MS / Le suivi temporel de la concentration en COV est réalisé avec une fréquence de mesure de l'ordre de la seconde à l'aide d'un spectromètre de masse de type SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometer). Le principe de fonctionnement de l'appareil analytique est présenté dans la section 9.5. Les limites de détection des COV sont comprises entre 1 et 10 ppb selon le COV considéré. L'instrument est auto-étalonné quotidiennement masse m/z via un standard interne. Néanmoins, un étalonnage annuel est réalisé à partir d'un mélange gazeux étalon issu d'un cylindre pressurisé sous des conditions d'humidité relative et de température données. Par ailleurs, puisque le principe du spectromètre de masse est de séparer les composés selon leur ratio masse sur charge (m/z), la résolution de 1 a.m.u du SIFT-MS ne permet pas de discriminer les différents composés terpéniques suivis. Ainsi, la concentration mesurée par SIFT-MS correspond à la concentration totale des COV terpéniques du mélange gazeux analysé.

MiniWras / Le MiniWRAS (Mini Wide Range Aerosol Spectrometer) 1.371 combine la technologie d'un spectromètre optique d'aérosols et celle d'un spectromètre de mobilité électrique couplé à un électromètre à coupe de Faraday pour le suivi en continu des particules de PM₁₀ à PM_{0.1}. Le MiniWRAS est pourvu d'une canne prélèvement dont le débit est fixé à 1,2 L.min⁻¹. Sa gamme globale de travail en termes de masse se situe entre 0,0001 et 100 mg.m⁻³. Le spectromètre optique et le spectromètre à mobilité électrique présentent des gammes de fonctionnement respectives, en termes de nombre de particules, de 1 à 3 000 000 particules/L et de 3 000 à 1 000 000 000 particules/cm³.

Le spectromètre optique de longueur d'onde 660 nm utilise la diffusion de la lumière à travers les particules prélevées à l'aide d'une diode laser. Un détecteur optique est ensuite placé en aval afin de capter la lumière résultante et de la retranscrire en signal électrique pour chaque taille de particule. Cette technologie permet de détecter des tailles de particules comprises entre 0,253 et 35,15 μ m à travers 31 canaux de taille variable.

Le spectromètre de mobilité électrique couplé à un électromètre à coupe de Faraday consiste à produire des ions en phase gazeuse à partir d'une décharge électrique qui sont ensuite utilisés pour charger les particules de l'échantillon collecté. Les particules chargées sont ensuite transportées vers une section dans laquelle se trouvent des électrodes fonctionnant à différentes tensions. Les particules vont ainsi se déplacer à différentes vitesses selon leur « mobilité électrique » qui est fonction du diamètre de la particule, de sa charge, du débit de l'aérosol et des caractéristiques de l'électrode. Les particules chargées sont ensuite collectées dans une coupe à Faraday et le courant électrique produit par l'interaction entre la particule chargée et la surface métallique de la coupe est mesurée par un électromètre. Cette technologie permet de détecter des tailles de particules comprises entre 10 et 193 nm à travers 10 canaux de taille variable.

10.2.5. Protocole expérimental

Préalablement à la séquence expérimentale visant à évaluer la réactivité homogène des terpènes, des essais préliminaires sont requis afin de caractériser (i) le profil d'injection d'ozone et sa reproductibilité en l'absence de terpènes et (ii) le profil de concentration des espèces d'intérêt, notamment les terpènes, ainsi que le niveau de concentration en régime permanent atteint au cours de la diffusion d'huile essentielle en l'absence d'ozone. Ces profils temporels sont utilisés en tant que profils de référence pour les espèces d'intérêt et permettent de déterminer les quantités consommées ou produites des différentes espèces suivies par comparaison entre le profil de référence et le profil expérimental.

Le diffuseur capillaire d'huile essentielle est placé au centre de la pièce expérimentale IRINA selon les instructions du fabricant. Le début de l'expérience correspond au moment où le diffuseur capillaire est déposé à l'intérieur de la pièce expérimentale. La pièce reste fermée tout au long de la séquence expérimentale. La Figure 40 présente le protocole de la séquence expérimentale mise en place pour l'évaluation de la réactivité homogène en pièce expérimentale IRINA. La séquence expérimentale se déroule sur 4 jours :

- Jour n°1 : le premier jour consiste dans un à s'assurer de la stabilité des conditions environnementales (Température et Humidité Relative) et de déterminer les niveaux de fond des différentes espèces d'intérêt suivies de la pièce. Puis, le diffuseur capillaire d'huile essentielle est placé à l'intérieur de la pièce expérimentale et l'établissement d'un régime permanent, correspondant à l'équilibre de concentration en COV terpéniques entre le diffuseur et la phase gazeuse, est suivi au cours du temps et vérifié.
- Jour n°2 à 4 : les 3 jours suivants sont consacrés à l'évaluation de la réactivité homogène des terpènes vis-à-vis de l'ozone selon 3 essais consistant à varier la quantité d'ozone injectée. Une première phase consiste à déterminer les niveaux de concentration en espèces d'intérêt et de s'assurer que le régime permanent de concentration soit atteint. Une fois le régime permanent atteint durant au moins 1 h, une quantité d'ozone est injectée à un instant donné durant une durée préalablement définie. La durée d'injection définit la quantité d'ozone introduite. Cette apport d'ozone simule la pénétration d'ozone depuis l'environnement extérieur vers l'environnement intérieur. L'introduction d'ozone dans la pièce où les concentrations en terpène sont stabilisées est l'élément perturbateur susceptible d'induire le processus réactif. Les durées d'injection sont de 60 ; 40 et 20 secondes respectivement pour les jours n° 2 ; 3 et 4 (Figure 40). Après injection d'ozone, l'évolution des niveaux de concentrations des espèces d'intérêt est suivie au cours du temps jusqu'au retour de l'ensemble des espèces suivi à un état équivalent à celui préalable à l'introduction d'ozone.

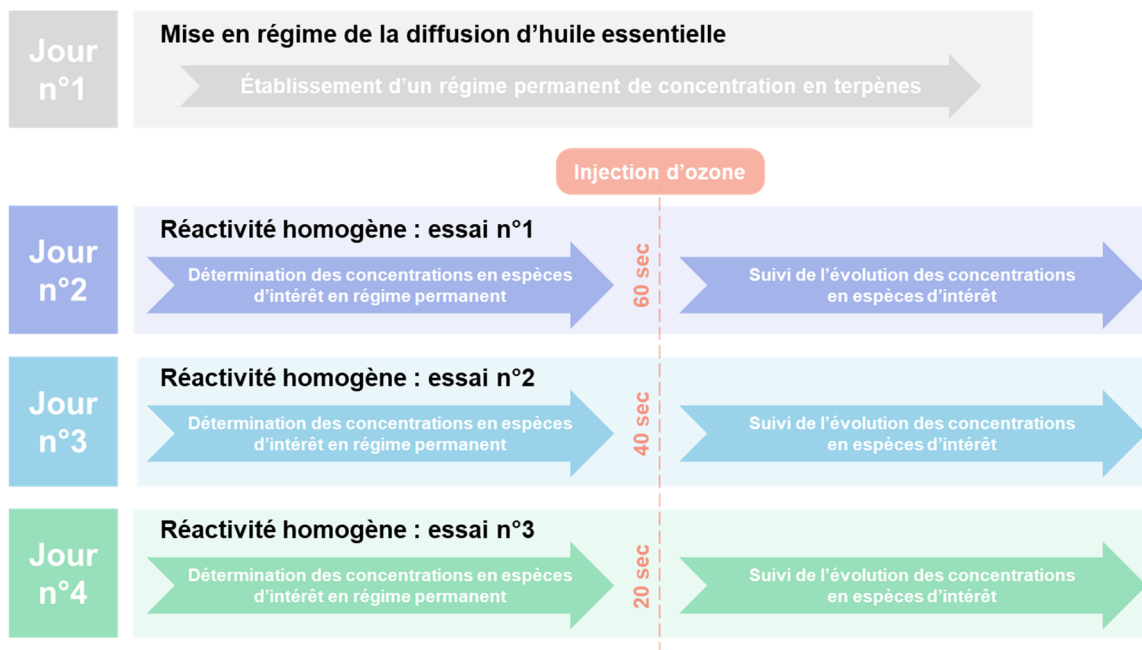


Figure 40 : séquence expérimentale mise en place pour l'évaluation de la réactivité des terpènes en pièce expérimentale IRINA sur 4 jours

(i) mise en régime de la diffusion d'huile essentielle, (ii) réactivité avec une injection d'ozone de 60 s, (iii) réactivité avec une injection d'ozone de 40 s et (iv) réactivité avec une injection d'ozone de 20 s.

10.3. Réactivité des terpènes en pièce expérimentale de 40 m³

Les différents essais expérimentaux décrits dans ce chapitre ont été réalisés pour toutes les durées d'injection indiquées dans le protocole expérimental de la section 10.2.5. Toutefois, seuls les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais correspondant à une durée d'injection de 40 s sont détaillés dans cette section afin d'assurer la clarté de présentation et de faciliter la compréhension des résultats. NB : quelle que soit la durée d'injection d'ozone, les tendances observées en termes de réactivité des terpènes sont identiques, seule l'intensité des phénomènes varie, elle croît avec la quantité d'ozone introduite.

10.3.1. Génération contrôlée des réactifs : terpènes et ozone

Génération des terpènes / Lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur continu, par capillarité, dans la pièce expérimentale IRINA de 40 m³, les sept terpènes majoritaires, cités dans la section 10.2.1, sont identifiés et quantifiés. Dans un premier temps, la génération des COV terpéniques à partir du diffuseur d'huile essentielle est contrôlée et suivie au cours du temps. Les profils temporels de concentration en terpènes totaux et terpènes individuels sont reportés dans la Figure 41 et la Figure 42.

Comme indiqué dans la section 6.4.1, tous les profils de concentration illustrés par les figures 2 et 3 peuvent être décrit par deux phases : (i) une augmentation progressive de la concentration en phase gazeuse et (ii) un régime permanent de concentration en terpènes atteint. L'établissement du régime stationnaire se traduit par un équilibre de concentration atteint entre les sources et les puits de COV terpéniques dans la pièce de 40 m³.

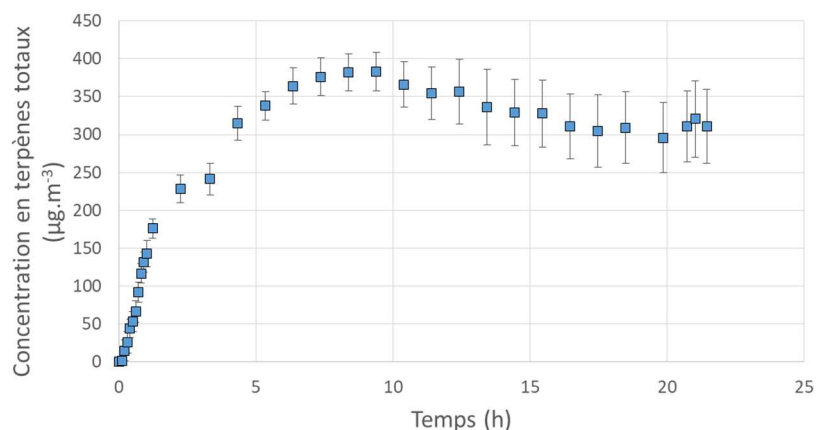


Figure 41 : profil de concentration en terpènes totaux ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en fonction du temps (h) résultant du processus de diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé dans la pièce IRINA à partir du diffuseur capillaire. Les incertitudes correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées.

La diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé par le diffuseur par capillarité engendre dans la pièce IRINA des concentrations en terpènes totaux de $310 \pm 50 \mu\text{g.m}^{-3}$ une fois le régime stationnaire atteint (Figure 41). Les incertitudes, indiquées par la Figure 41 et associées à chaque point de mesure de concentration en terpènes totaux, correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées sur la durée de l'analyse.

Parmi les COV terpéniques majoritaires, la concentration individuelle en régime permanent est de $96 \pm 10 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le 4-terpinéol, $55 \pm 8 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le γ -terpinène, $13 \pm 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l' α -pinène, $10 \pm 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le p-cymène, $10 \pm 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'eucalyptol, $12 \pm 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l' α -terpinène et $6 \pm 1 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le terpinolène (Figure 41). A noter que l'établissement du régime stationnaire de concentration en terpènes requiert au moins 15 h de diffusion pour l'ensemble des COV terpéniques suivis.

Ces différents profils temporels de concentration en COV terpéniques permettent d'illustrer la maîtrise de la source de terpènes, donc de la génération en COV terpéniques dans la pièce expérimentale de 40 m^3 . Comme l'illustre la Figure 41, l'utilisation du diffuseur par capillarité permet de maintenir une concentration en COV terpéniques stabilisée et connue durant plusieurs heures, voire plusieurs jours.

Génération d'ozone / Après s'être assuré de la maîtrise de la source de COV terpéniques, il est essentiel de s'assurer du contrôle et de la reproductibilité de la génération du second réactif : l'ozone. Comme indiqué dans le protocole expérimental décrit dans la section 10.2.5, la génération d'ozone dans la pièce expérimentale de 40 m^3 à vide a été reproduite 5 fois pour chaque durée d'injection (60 ; 40 et 20 sec), soit 15 injections de référence. Les profils de génération d'ozone de chaque réplique sont reportés dans la figure 4a pour une durée d'injection de 40 sec.

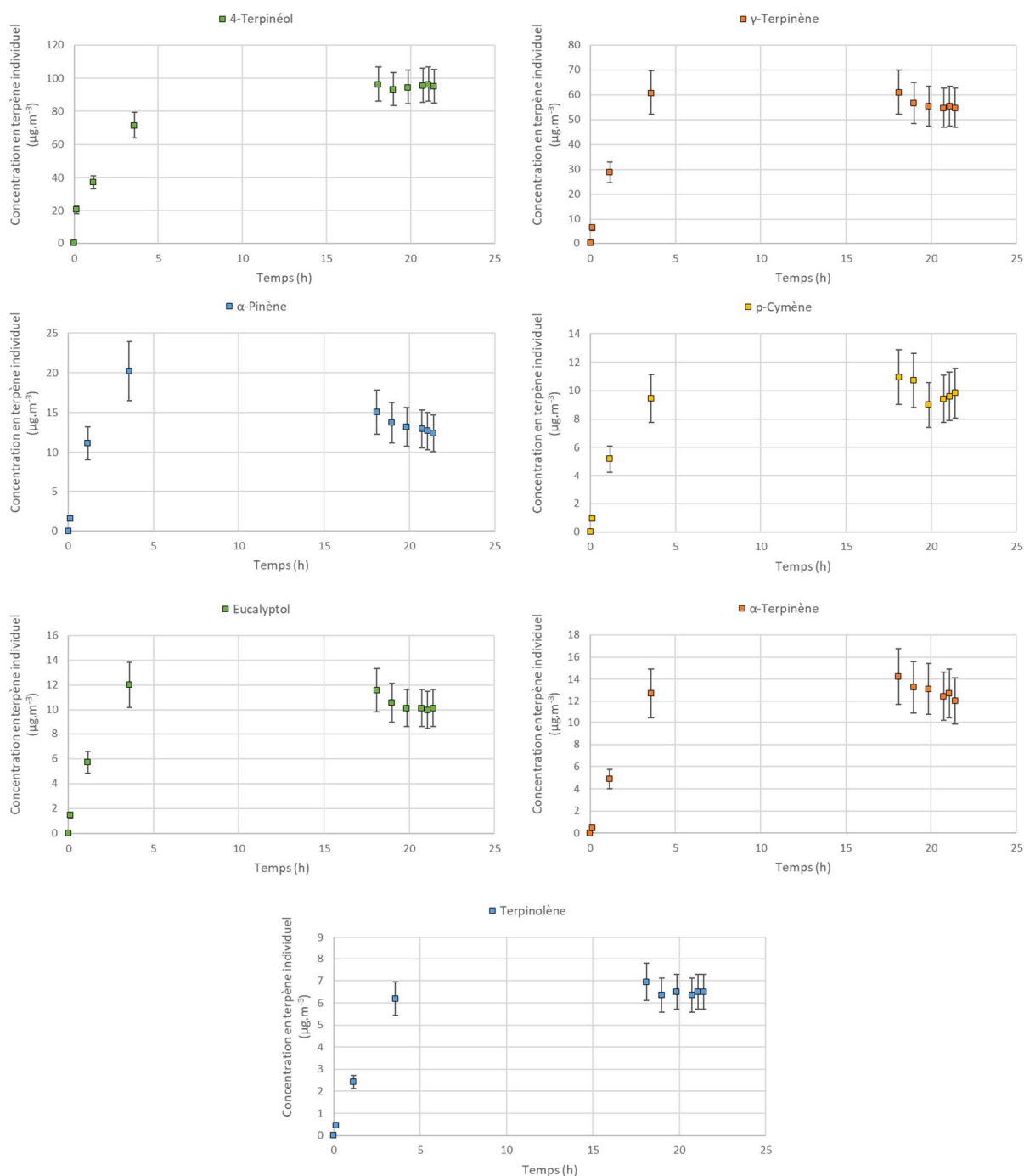


Figure 42 : profils de concentration en terpène individuel ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en fonction du temps (h) pour le 4-terpinéol, le γ -terpinène, l' α -pinène, le p-cymène, l'eucalyptol, l' α -terpinène et le terpinolène résultant du processus de diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé dans la pièce IRINA à partir du diffuseur capillaire. Les incertitudes correspondent à l'incertitude analytique moyenne respective de chaque terpène individuel obtenue à partir du compact-GC utilisé.

D'après la Figure 43a), le profil de génération d'ozone présente deux phases : (i) une phase d'augmentation de quelques minutes de la concentration d'ozone en phase gazeuse associée l'injection et (ii) d'une phase de décroissance de plusieurs heures de la concentration en ozone au cours du temps. Après injection d'ozone, la concentration en ozone des différents réplicas augmente brutalement jusqu'à une valeur maximale comprise entre 100 et 140 ppb, puis décroît progressivement jusqu'à un niveau de concentration proche de 0. A noter que pour chaque réplica réalisé, la décroissance de la concentration en ozone est contribué exclusivement par le renouvellement d'air de la pièce qui peut légèrement différer d'un réplica à l'autre. Par conséquent, ces essais montrent que, quelle que soit la quantité d'ozone introduite dans la pièce IRINA, les pertes d'ozone aux parois de la pièce expérimentale sont négligeables.

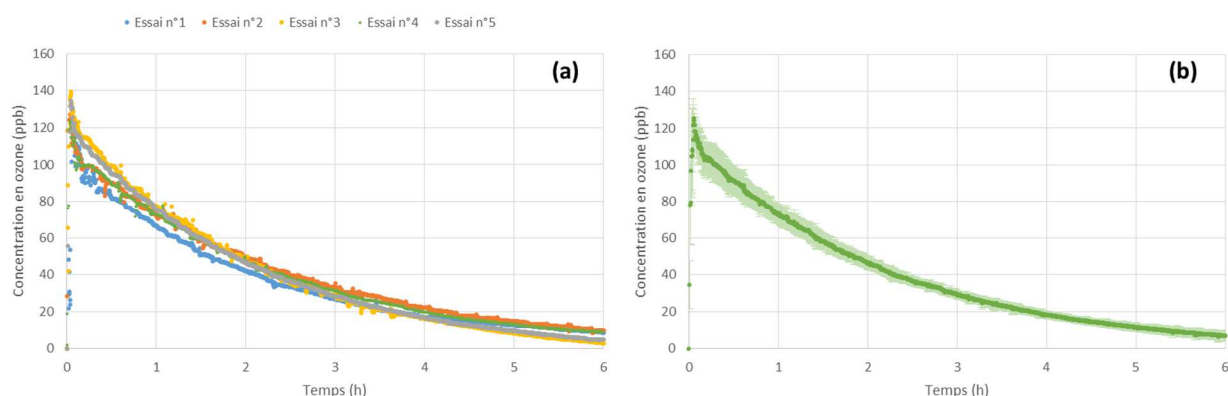


Figure 43 : (a) profils temporels de la concentration en ozone (ppb) reproduits 5 fois suite à une injection d'ozone de 40 s dans la pièce IRINA à vide ; (b) profil temporel de la concentration moyenne en ozone (ppb) suite aux 5 essais reproduits dans la pièce IRINA à vide.

Les incertitudes correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées à chaque instant lors des cinq essais reproduits.

Dans un second temps, un profil de concentration moyen en ozone est déterminé avec son incertitude associée afin d'obtenir un profil de référence lorsqu'aucun autre processus de consommation de l'ozone que le renouvellement d'air n'intervient. Ce profil de génération d'ozone moyen associé à son incertitude est reporté dans la Figure 43b). L'incertitude du profil de concentration moyen correspond à l'écart-type calculé à partir des valeurs de concentration mesurées à chaque instant pour chaque réplique. Le profil de concentration en ozone présente une concentration maximale de 115 ± 15 ppb. Globalement, les trois profils de référence correspondant aux trois durées d'injection et donc aux trois quantités d'ozone introduites, montrent des incertitudes inférieures à 15 %.

10.3.2. Réactivité globale des terpènes dans des conditions typiques de l'air intérieur

Après s'être assuré que le régime stationnaire de concentration en COV terpénique soit atteint pour chacun des terpènes suivis, une quantité d'ozone donnée est injectée dans la pièce expérimentale de 40 m^3 . L'évolution des concentrations suite à l'injection d'ozone de 40 sec est présentée par la Figure 44 pour les terpènes totaux et par la Figure 45 pour les COV terpéniques individuels. Ces profils de concentrations illustrent notamment la consommation des COV terpéniques au cours du processus de réactivité homogène entre les terpènes et l'ozone.

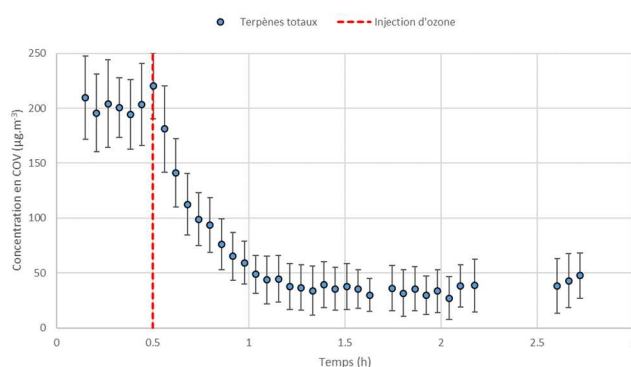


Figure 44 : évolution de la concentration en terpènes totaux lors du processus de réactivité entre les COV terpéniques et l'ozone dans la pièce expérimentale de 40 m^3 pour une injection d'ozone de 40 s. Les incertitudes correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées. L'instant d'injection de l'ozone est indiqué par une ligne pointillée rouge.

D'après la Figure 44, la concentration en terpènes totaux en régime stationnaire est, initialement, de $200 \pm 40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A ce stade, une injection d'ozone de 40 s est réalisée à $t_0 + 0,5$ h représentée par une ligne pointillée rouge sur la Figure 44. Suite à l'injection d'ozone, la concentration en terpènes totaux décroît progressivement jusqu'à atteindre, 0,75 h après l'injection, un nouveau régime correspondant à un

équilibre de concentration entre : (i) la consommation de COV terpéniques par la réaction d'ozonolyse, (ii) la diffusion de COV terpéniques issus de l'huile essentielle d'arbre à thé et (iii) la perte de COV terpéniques par le renouvellement d'air de la pièce expérimentale. Ce nouvel équilibre est maintenu jusqu'à la consommation totale de l'ozone présent dans la pièce expérimentale. Une fois l'ozone totalement consommé, la concentration en terpènes augmente progressivement jusqu'à atteindre, de nouveau, le régime stationnaire initial.

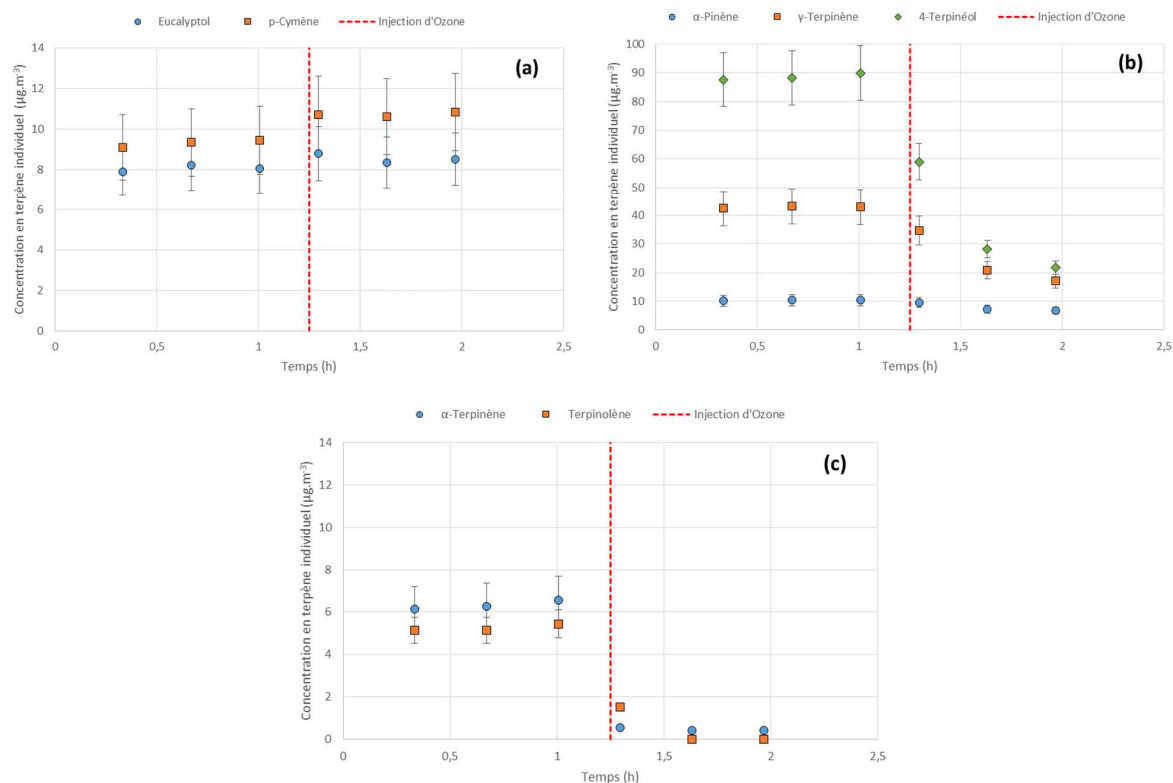


Figure 45 : évolution de la concentration en terpènes individuels suite à une injection d'ozone de 40 s pour (a) l'eucalyptol et le p-cymène (considérés inertes vis-à-vis de l'ozone) ; (b) l' α -pinène, le γ -terpinène et le 4-terpinéol (considérés modérément réactifs vis-à-vis de l'ozone) ; et (c) l' α -terpinène et le terpinolène (identifiés comme très réactifs vis-à-vis de l'ozone).

Les incertitudes correspondent à l'incertitude analytique moyenne respective de chaque terpène individuel obtenue à partir du c-GC utilisé. L'instant d'injection de l'ozone est indiqué par une ligne pointillée rouge.

Les profils de concentration en COV terpéniques individuels au cours du processus de réaction avec l'ozone suite à une injection de 40 s sont présentés sur la Figure 45. D'après la Figure 45a, les concentrations de l'eucalyptol et du p-cymène sont maintenues constantes, respectivement à $8,3 \pm 1,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $10,0 \pm 1,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, au cours de l'essai expérimental. En revanche, la Figure 45 b) et la Figure 45 c) montrent que les autres COV terpéniques suivis voient leur concentration décroître suite à l'injection d'ozone. D'une part, l' α -pinène, le γ -terpinène et le 4-terpinéol présentent des concentrations diminuant progressivement suite à l'injection d'ozone, respectivement de $10,3 \pm 1,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $6,7 \pm 1,2 \mu\text{g.m}^{-3}$; de $42,8 \pm 6,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $17,1 \pm 2,5 \mu\text{g.m}^{-3}$; et de $88,6 \pm 9,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $21,7 \pm 2,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, Figure 45 b. D'autre part, la Figure 45 c) montre que les concentrations en α -terpinène et terpinolène chutent, respectivement de $6,3 \pm 1,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $0,4 \pm 0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de $5,2 \pm 0,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $0,0 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Selon la Figure 45, il est possible de distinguer trois comportements distincts des COV terpéniques vis-à-vis de l'ozone : (i) les composés non réactifs, (ii) les composés modérément réactifs et (iii) les composés très réactifs. Ces trois comportements sont respectivement représentés par la Figure 45 a) pour l'eucalyptol et le p-cymène, la Figure 45 b) pour l' α -pinène, le γ -terpinène et le 4-terpinéol et la Figure 45 c) pour l' α -terpinène et le terpinolène.

Le Tableau 1 présente les taux de conversion, exprimés en %, pour les différents essais réalisés et les constantes de réaction avec l'ozone, exprimées en $(\times 10^{-18}) \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}$, issues de la littérature pour chaque COV terpénique suivi et classé en trois classe de composés : (i) inertes vis-à-vis de l'ozone, (ii) modérément réactifs vis-à-vis de l'ozone et (iii) très réactifs vis-à-vis de l'ozone.

Comme indiqué dans le Tableau 20 les taux de conversion ont été calculés pour chaque essai correspondant à la fraction de COV terpénique qui a réagi suite à l'injection d'ozone. Ces taux de conversion, calculés pour tous les essais réalisés, permettent de caractériser les différents comportements des COV terpéniques vis-à-vis de l'ozone observés sur la Figure 45.

Tableau 20 : taux de conversion (%) obtenus lors de chaque essai réalisé pour une injection d'ozone donnée (60 ; 40 et 20 s) et constante de réaction avec l'ozone associée issue de la littérature ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$) de chaque terpène individuel suivi.

CLASSE DE COMPOSE	TERPENE	TAUX DE CONVERSION (%)			CONSTANTE DE REACTION AVEC O_3 $\times 10^{-18} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s})$
		Injection O_3 : 60 s	Injection O_3 : 40 s	Injection O_3 : 20 s	
Inerte vis-à-vis de l'ozone	p-cymène $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	-27,2	-16,5	-10,8	$\leq 0,05$
	eucalyptol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	-3,4	-5,5	-6,5	$\leq 0,15$
Modérément réactif vis-à-vis de l'ozone	α -pinène $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	49,0	34,5	-0,8	86,6
	γ -terpinène $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	76,8	60,1	18,7	140
	4-terpinéol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	89,2	75,5	35,3	300 (α -Terpinéol)
Très réactif vis-à-vis de l'ozone	terpinolène $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	99,8	99,8	76,7	1 880
	α -terpinène $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	97,7	93,4	77,3	21 100

Les COV terpéniques non réactifs vis-à-vis de l'ozone, p-cymène et eucalyptol, présentent des taux de conversion inférieurs ou équivalents à leurs incertitudes analytiques respectives. Les COV terpéniques modérément réactifs vis-à-vis de l'ozone présentent des taux de conversion dont les valeurs augmentent avec la quantité d'ozone injectée. Parmi les COV terpéniques modérément réactifs, il est possible de classer les composés par intensité de réactivité vis-à-vis de l'ozone, indépendamment de la quantité d'ozone injectée : 4-terpinéol (89,2 – 35,3 %), γ -terpinène (76,8 – 18,7 %) et α -pinène (49,0 - -0,8 %). Enfin, les COV terpéniques très réactifs vis-à-vis de l'ozone, le terpinolène et l' α -terpinène, présentent les taux de conversion les plus élevés, supérieurs à 93 % pour les plus importantes quantités d'ozone (durée de 60 et 40 s) et supérieurs à 76 % pour la quantité d'ozone la plus faible (durée de 20 sec).

Les comportements distincts observés, traduits par les taux de conversion, pour les différents COV terpéniques sont en accord avec les données de la littérature^{79,80}, notamment les constantes de réaction des COV terpéniques individuels avec l'ozone, reportées dans le Tableau 21. En effet, les COV terpéniques non réactifs vis-à-vis de l'ozone, le p-cymène et l'eucalyptol, présentent des constantes de réaction très faibles, inférieures à $0,15 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$. Les COV terpéniques modérément réactifs, l' α -pinène, le γ -terpinène et le 4-terpinéol, présentent plutôt des constantes de réaction comprises entre 85 et $300 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$ alors que terpènes très réactifs, le terpinolène et l' α -terpinène, présentent des constantes de réaction avec l'ozone supérieures à $1800 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$.

A noter que la constante de réaction associée au 4-terpinéol, de $300 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$, est celle de l' α -terpinéol, un isomère (Tableau 21). Bien que les propriétés des molécules puissent différer d'un isomère à l'autre, les tendances observées montrent une bonne cohérence des résultats entre la constante de réaction et les taux de conversion déterminés.

10.3.3. Consommation d'ozone

En parallèle de la consommation des COV terpéniques, l'ozone est également consommé par la réaction avec les terpènes. Au cours des essais, la concentration en ozone est suivie et les profils temporels de concentration sont déterminés. Les profils de concentration en ozone obtenus au cours des essais expérimentaux sont comparés au profil de concentration en ozone de référence, c'est à dire en l'absence de terpènes, présenté dans la section 10.3.1.

Afin de déterminer la quantité d'ozone ayant réagi et le profil de consommation d'ozone au cours du temps, il est nécessaire de retirer la contribution du renouvellement d'air dans la décroissance de concentration en ozone aussi bien pour le profil de référence que pour le profil expérimental. Ce traitement des données consiste à retirer les contributions de phénomènes autres que le processus de

réactivité de l’ozone avec les terpènes afin d’isoler puis d’estimer uniquement la contribution de ce dernier. La Figure 46 a) et b) présente les profils temporels de concentration en ozone, respectivement de référence et en présence de terpènes, avec et sans correction vis-à-vis du renouvellement d’air de la pièce expérimentale, pour une injection d’ozone de 40 s.

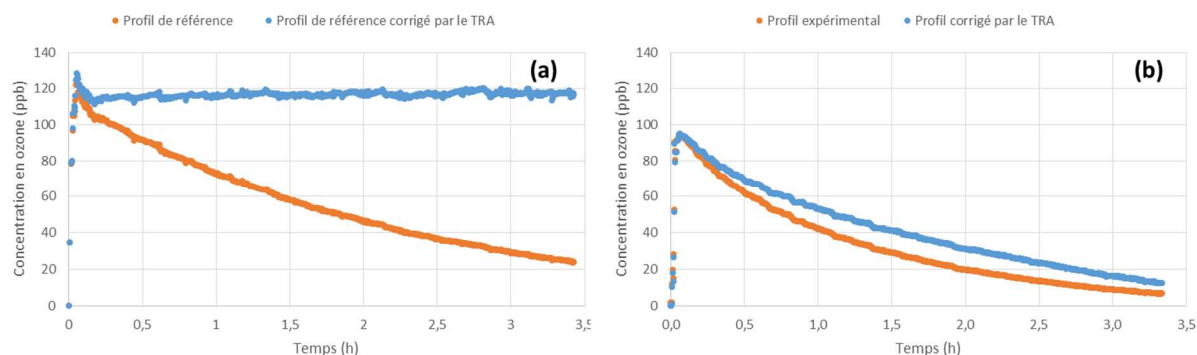


Figure 46 : (a) profils temporels de concentration en ozone (ppb) de référence, en l’absence de terpènes, avec et sans correction vis-à-vis du renouvellement d’air (TRA) pour une injection d’ozone de 40 s; (b) profils temporels de concentration en ozone (ppb) expérimentaux, en présence de terpènes, avec et sans correction vis-à-vis du renouvellement d’air pour une injection d’ozone de 40 s.

Comme le montre la Figure 46, les profils de concentration en ozone sans correction sont illustrés en orange alors que ceux corrigés par le taux de renouvellement d’air (TRA), c’est-à-dire que la contribution du renouvellement d’air est retranchée du profil, sont illustrés en bleu. D’après la Figure 46 a), le profil de référence corrigé par le TRA montre une concentration d’ozone constante, de 120 ppb. L’absence de décroissance après correction par le TRA signifie que toutes les contributions à la décroissance de la concentration ont été retirées. En conséquence, on peut en déduire que la décroissance du profil de concentration de référence est exclusivement due au renouvellement d’air de la pièce expérimentale et que les phénomènes de dépôt de l’ozone sur les parois de la pièce expérimentale peuvent être négligés (Figure 46 a).

D’autre part, le traitement des profils de référence a également été appliqué aux profils de concentration en présence de terpènes illustrés à travers la Figure 46 b) pour une injection d’ozone de 40 s. Les profils de concentration en présence de terpènes montrent une concentration maximale atteinte de 95 ppb avant de décroître progressivement. Contrairement au profil de référence (Figure 46 a), le profil de concentration expérimental corrigé par le TRA présente toujours une décroissance indiquant la contribution du processus de réactivité dans la décroissance de la concentration en ozone.

Par la suite, les profils temporels, de référence et expérimental, de concentration en ozone corrigés par le TRA (Figure 46) sont utilisés pour estimer la quantité d’ozone consommée au cours du temps. Pour cela, la différence entre les profils de concentration en ozone de référence et expérimental est réalisée puis convertie en masse. Ainsi, la Figure 47 présente le profil temporel de la quantité consommée d’ozone au cours du processus de réactivité homogène des terpènes et de l’ozone.

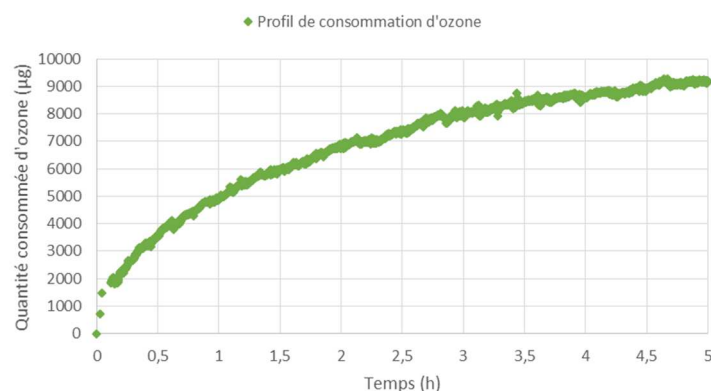


Figure 47 : profil temporel de la quantité d’ozone consommée (µg) au cours du temps après une injection d’ozone de 40 s.

D’après la Figure 47, la quantité d’ozone du profil de consommation augmente progressivement au cours du processus de réactivité homogène jusqu’à atteindre 9100 ± 50 µg, correspondant à la quantité

maximale du profil. Une fois cette quantité atteinte, cela signifie que l’ozone injecté est totalement consommé. Après 5 h d’essai, le processus de réactivité homogène est à ce stade terminé. A noter que le traitement des profils de concentration d’ozone a été appliqué aux données expérimentales obtenues pour chacune des durées d’injection d’ozone permettant de déterminer le profil de consommation d’ozone.

10.3.4. Formation de sous-produits gazeux

En phase gazeuse, la réaction entre les COV terpéniques et l’ozone engendre la formation de plusieurs sous-produits gazeux. Parmi les espèces observées durant les essais, le formaldéhyde et l’acétone s’avèrent être les sous-produits gazeux majoritairement formés par la réaction entre les terpènes et l’ozone. Pour ces deux espèces, un profil de concentration en COV a été déterminé au cours du processus réactif pour chaque durée d’injection d’ozone. La Figure 48 illustre les profils de concentration en formaldéhyde et en acétone observés pour une durée d’injection d’ozone de 40 s.

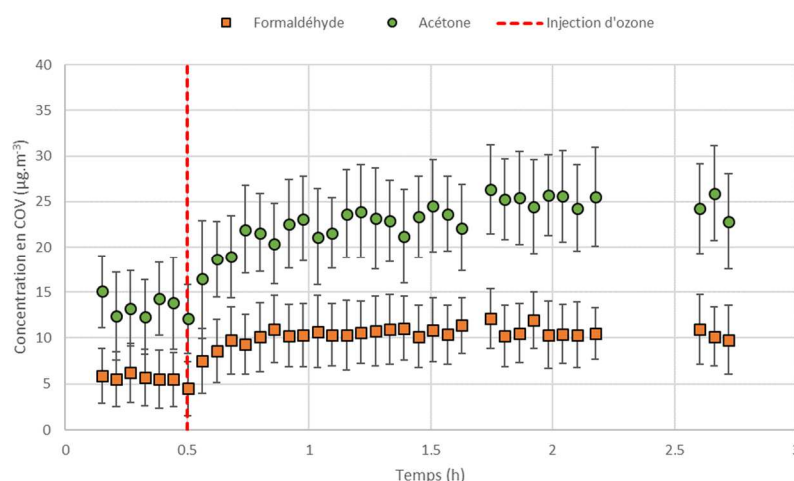


Figure 48 : profil de concentration en formaldéhyde et en acétone ($\mu\text{g.m}^{-3}$) au cours du processus de réactivité entre les COV terpéniques et l’ozone dans la pièce expérimentale de 40 m^3 pour une injection d’ozone de 40 s. Les incertitudes correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées. L’instant d’injection de l’ozone est indiqué par une ligne pointillée rouge.

D’après la Figure 48, les concentrations respectives en acétone et formaldéhyde augmentent progressivement après l’injection d’ozone jusqu’à atteindre un régime stationnaire. La concentration en formaldéhyde augmente de $5 \pm 3 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $10 \pm 4 \mu\text{g.m}^{-3}$ alors que la concentration en acétone augmente de $14 \pm 4 \mu\text{g.m}^{-3}$ à $25 \pm 5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Cette accroissement des concentrations illustre la formation de formaldéhyde et d’acétone par la réaction entre les COV terpéniques et l’ozone. Après 1 h suivant l’injection, un régime stationnaire est atteint. Il correspond à un équilibre entre : (i) la formation d’acétone et de formaldéhyde par la réaction entre les COV terpéniques et l’ozone, (ii) les potentielles pertes de ces COV aux parois de la pièce expérimentale et (iii) les pertes en COV par renouvellement d’air de la pièce expérimentale.

Outre l’acétone et le formaldéhyde majoritairement formés, d’autres sous-produits gazeux ont été identifiés : l’acide dodécanoïque, l’acide tétradécanoïque, l’acide pentadécanoïque, l’acide hexadécanoïque, l’acide oléique, l’isopentanal, le nonanal et le décanal. Toutefois, leurs faibles concentrations en phase gazeuse ne permettent pas de déterminer des profils temporels de concentration de façon quantitative.

De nombreuses publications issues de la littérature renseignent sur les espèces gazeuses formées par la réaction entre un COV terpénique spécifique et l’ozone. Parmi les COV terpéniques suivis au cours de ce travail, seuls les sous-produits gazeux de quatre COV terpéniques sont renseignés dans la littérature.

D’après la littérature ^{78, 80, 81} :

- le pinonaldéhyde, l’acétone, le formaldéhyde et les radicaux hydroxyles sont formés à partir de l’ozonolyse de l’ α -pinène ;
- l’acétone et les radicaux hydroxyles sont formés à partir de α -terpinène ;
- le formaldéhyde, l’acétaldéhyde, l’acide formique, l’acétone et l’acide acétique sont formés à partir du γ -terpinène;

- l'acétone, le 4-méthyl-3-cyclohexen-1-one et le 1-méthylcyclohexen-4-one sont formés à partir de l'ozonolyse du terpinolène.

Les sous-produits de réaction du 4-terpinéol ne sont pas renseignés dans la littérature. Quant au p-cymène et à l'eucalyptol, ils sont connus pour être des COV terpéniques inertes vis-à-vis de l'ozone ⁸². Il est intéressant de noter que, parmi les sous-produits gazeux renseignés dans la littérature, l'acétone et le formaldéhyde sont les plus couramment et majoritairement cités comme produits de réaction entre les COV terpéniques et l'ozone. A noter que les espèces radicalaires interviennent dans le processus de réactivité comme agents oxydants secondaires et réagissent intensément, presque instantanément suite à leur formation.

10.3.5. Formation de sous-produits particuliers

Outre les sous-produits gazeux couramment formés, la littérature s'intéresse particulièrement à la formation de particules issues de la réaction entre les COV terpéniques et l'ozone ⁸³. La formation de particules ultrafines à partir de la réactivité des terpènes étant largement connue ^{84,85}.

Cette section vise à renseigner des aspects particuliers potentiellement impactés par le fait que les essais soient réalisés dans une pièce simulant les conditions de l'air intérieur : (i) la dynamique temporelle de formation de ces particules, (ii) les niveaux atteints en termes de concentration massique et de nombre de particules et (iii) la distribution granulométrique de la fraction particulaire et son évolution temporelle.

Dynamique de formation des particules / La Figure 49 a) et b) présente les profils temporels de formation de particules au cours de la réaction entre les COV terpéniques et l'ozone, respectivement en termes de concentration massique et de nombre de particules suite à une injection d'ozone d'une durée de 40 sec. Les résultats présentés dans cette section illustrent uniquement les tendances observées pour les particules PM₁ car il s'agit de la classe de PM exclusivement formée par la réaction entre les COV terpéniques et l'ozone.

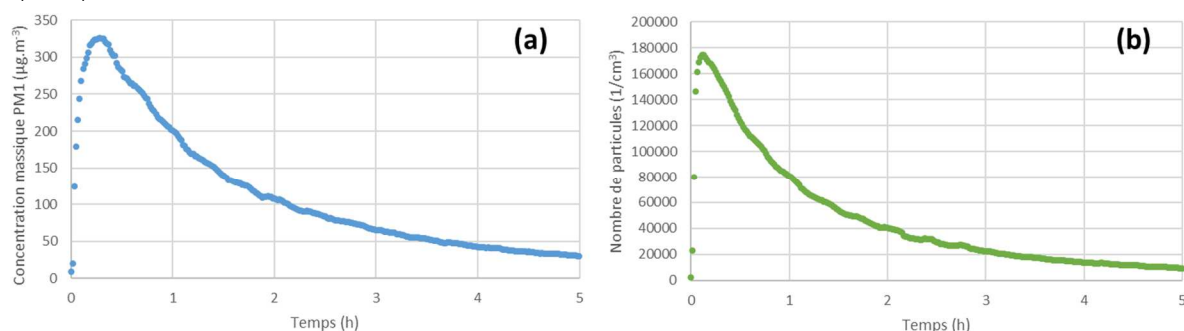


Figure 49 : profils de formation de PM₁ en termes de (a) concentration massique ($\mu\text{g.m}^{-3}$) et (b) nombre de particules ($1/\text{cm}^3$) suite à une injection d'ozone de 40 s.

D'après la Figure 49, les profils temporels de concentration massique et de nombre de particules présentent une dynamique similaire. En effet, la concentration massique et le nombre de particules augmentent fortement, suite à l'injection d'ozone de 40 s réalisée à $t = 0$, jusqu'à une concentration massique de $325 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figure 49 a) et un nombre de particules d'environ 17 300 (Figure 49 b). Puis, une décroissance est ensuite observée, à la fois pour la concentration massique et le nombre de particules, sur plusieurs heures.

A noter qu'il existe un décalage dans le temps du niveau maximal observé entre les profils de concentration et du nombre de particules. Les temps auxquels les valeurs maximales sont atteintes sont respectivement de 0,36 h et 0,17 h. Cet écart temporel s'explique par le fait que les particules ultrafines initialement formées s'agglomèrent. En effet, la formation de particules et leur agglomération s'effectue simultanément et entrent en compétition dans l'évolution du nombre de particules au cours du temps puisque la formation augmente le nombre de particules alors que l'agglomération le diminue. En revanche, la concentration massique considère la masse totale de particules quelle que soit leur taille. Ainsi, la valeur maximale du nombre de particules est plus rapidement atteinte que celle de la concentration massique. Cette observation est un témoin du phénomène d'agglomération des particules. Par ailleurs, cela montre l'importance d'examiner la distribution granulométrique des particules ultrafines formées afin de caractériser le phénomène d'agglomération au cours du temps.

Granulométrie de la fraction particulaire / La Figure 50 présente une représentation 3D de la distribution granulométrique, en termes de nombre de particules, au cours du temps suite à une injection d'ozone de 40 s. Comme annoncé précédemment, la très grande majorité des particules mesurées sont ultrafines puisqu'elles présentent une taille inférieure à 1 μm (PM₁).

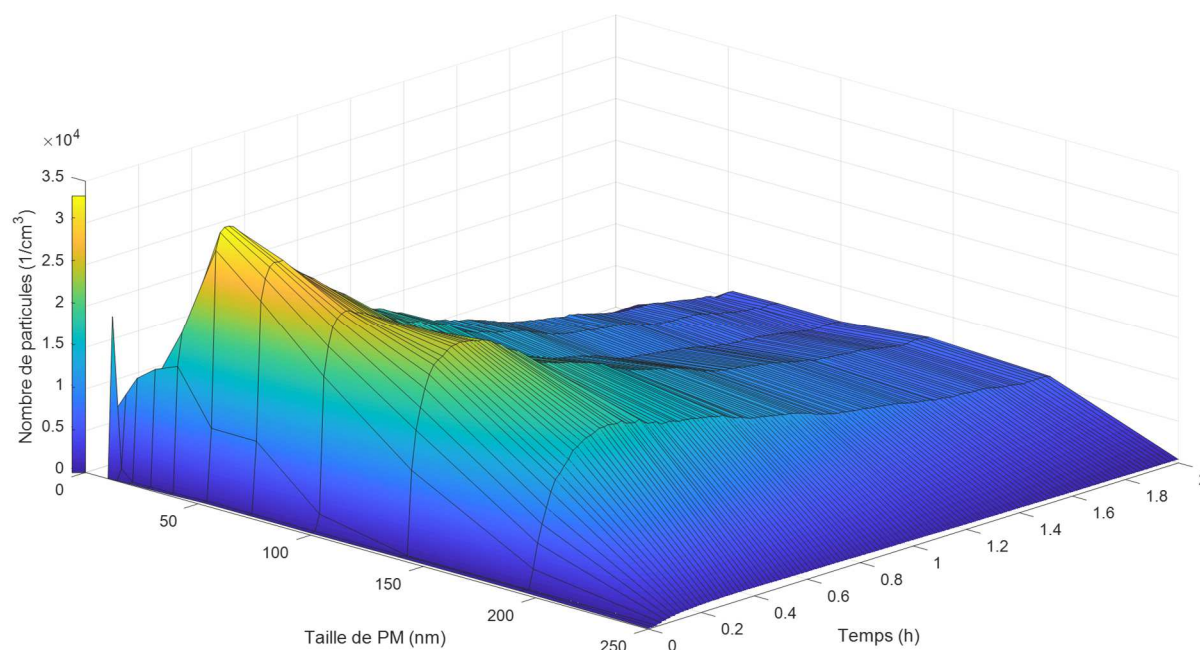


Figure 50 : évolution temporelle de la distribution granulométrique de la fraction particulaire, en termes de nombre de particules (1/cm³), formée par la réaction entre les COV terpéniques et l'ozone suite à une injection d'ozone de 40s.

Globalement, la granulométrie des particules formées au cours des essais est comprise entre 10 et 250 nm selon la Figure 50. Dès l'injection d'ozone à l'instant initial t_0 , on peut observer une augmentation brutale du nombre de particules, jusque 2×10^4 particules/cm³ pour une taille de 14 nm. Cette soudaine augmentation est concomitante avec le début du processus de réaction entre les terpènes et l'ozone, et par conséquent montre la formation de particules ultrafines par le processus réactif.

Après seulement quelques minutes (< 0,2 h), la distribution évolue vers une majorité de particules de taille comprise entre 50 et 150 nm, dont le maximum supérieur à $3,25 \times 10^4$ particules/cm³ est observé pour une taille de 50 nm, suggérant une agglomération des particules de taille inférieure initialement formées. Par la suite, la distribution granulométrique n'évolue que très peu au cours de l'essai comme le montre la Figure 50, bien que le nombre total de particules décroisse progressivement. Toutefois, une légère évolution de la distribution peut être notée pour laquelle les tailles de particules de 139 et 193 nm deviennent majoritaires par rapport aux autres tailles de particules à partir d'une heure d'essai. Cette tendance suggère une agglomération des particules au cours de l'essai expérimental tout en conservant une taille de particules inférieure à 250 nm.

10.4. Conclusion sur la réactivité des terpènes avec l'ozone en environnement intérieur

Basé sur l'ensemble des travaux réalisés précédemment, un scénario réaliste a été mis en place afin de caractériser les processus réactifs entre les COV terpéniques et l'ozone et leur impact sur la composition de la phase gazeuse à partir de :

- (i) La pièce expérimentale IRINA de 40 m³ échelle 1:1 ;
- (ii) Un diffuseur continu d'huiles essentielles par capillarité utilisé suivant les recommandations du fabricant ;
- (iii) Une injection ponctuelle et contrôlée d'ozone à des concentrations typiques d'un épisode de pollution intérieur en ozone observé en période estivale.

Couplé à ce scénario en conditions réalistes, une approche multi-instrumentale a été mise en œuvre permettant de suivre la concentration de l'ensemble des espèces d'intérêt au cours des essais.

D'après les essais réalisés avec le scénario réaliste, les résultats montrent que la réactivité homogène des COV terpéniques avec cet oxydant dans des conditions typiques de l'air intérieur, est une source secondaire significative, à la fois d'espèces gazeuses et d'aérosols organiques en air intérieur. En vue de synthétiser les résultats, la Figure 51 illustre la dynamique temporelle, en termes de concentration, des principales espèces d'intérêts suivies au cours des essais, aussi bien consommées, (COV terpéniques), que formées (le formaldéhyde, l'acétone et les particules PM1) suite à une injection d'ozone de 40 sec. **Cette figure illustre les modifications induites par l'introduction d'ozone dans un environnement intérieur dans lequel de faibles concentrations en terpènes étaient présentes initialement (200 ppb).**

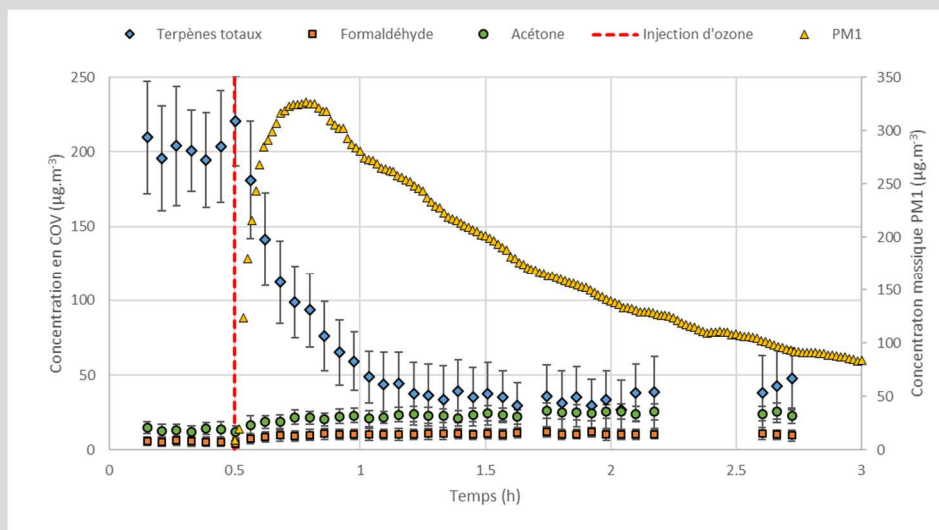


Figure 51: profils temporels de concentration en COV ($\mu\text{g.m}^{-3}$), dont les terpènes totaux, le formaldéhyde et l'acétone, ainsi que celui de la concentration massique en PM1 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) avant et après une injection d'ozone de 40 s représentée par un trait vertical rouge en pointillés.

En effet, les essais réalisés ont permis de mettre en évidence, dans des conditions réalistes, la consommation des réactifs, à savoir les COV terpéniques et l'ozone, et la formation de sous-produits gazeux d'intérêt sanitaire, tels que l'acétone et le formaldéhyde, ainsi que des particules ultrafines (PM₁) (Figure 51).

En plus de ces résultats, les travaux soulignent des comportements distincts des COV terpéniques vis-à-vis de l'ozone selon leur réactivité avec ce dernier. La réactivité des différents COV terpéniques observée avec l'ozone est en accord avec les constantes de réactivité issues de la littérature pour ces mêmes espèces.

Outre l'identification des espèces formées, les résultats montrent également les dynamiques temporelles très rapides des processus mis en jeu à des intensités relativement importantes selon l'espèce considérée. **La formation des espèces d'intérêts, gazeuses et particulaires, est quasiment instantanée suite aux processus de réactivité homogène entre les terpènes et de l'ozone initiés par l'injection d'ozone.**

Du point de vue de l'exposition des occupants, les concentrations en formaldéhyde et acétone, bien que faibles, respectivement de 10 ± 4 et 25 ± 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$, restent constantes durant au moins 2 h après l'injection d'ozone. D'autre part, la concentration en PM₁ décroît dans le temps mais reste supérieure à 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durant les 2 h suivant l'injection d'ozone.

Cette quantification, essentielle afin d'évaluer le risque associé à une exposition, montre tout l'intérêt de s'intéresser à ces processus en air intérieur de par : (i) l'instantanéité des réactions à partir des réactifs mis en jeu, (ii) la vitesse de formation de sous-produits gazeux et particulaires et (iii) le maintien d'un niveau de concentration important, d'espèces d'intérêt, sur plusieurs heures.

Les différents aspects mentionnés associés à la présence d'occupants de l'environnement intérieur suggèrent fortement une exposition de ces occupants vis-à-vis des sous-produits de formation, tels que le formaldéhyde, l'acétone et les particules ultrafines (Figure 51), connus pour présenter un risque pour la santé humaine^{86,87,88,89}. Par ailleurs, des questionnements relatifs à l'exposition des occupants demeurent, notamment dans le cas d'un apport continu d'une source d'ozone en présence de terpènes pouvant maintenir les niveaux de concentrations des sous-produits formés sur plusieurs heures voir dizaines d'heures.

Ce travail est une première étape dans la caractérisation des processus de réactivité homogène des COV terpéniques avec l’ozone dans des conditions réalistes d’air intérieur. Il propose une stratégie et un protocole cadré permettant : (i) le contrôle des réactifs, (ii) le suivi des concentrations en espèces d’intérêt grâce à une approche multi-instrumentale et (iii) dans une chambre expérimentale d’échelle 1:1 et de conditions proches de la réalité de l’air intérieur. Ce travail ouvre la voie à l’étude des processus réactifs en air intérieur dans des conditions véritablement représentatives des environnements intérieurs.

11. Conclusions

11.1. La problématique des produits ménagers à base d’huiles essentielles en air intérieur

Le projet ESSENTIEL a été initié par une analyse approfondie des données techniques, scientifiques et réglementaires associées aux produits ménagers à base d’huiles essentielles. Ce travail a permis d’identifier avec précision les enjeux et les besoins liés à ces produits en termes d’impact en air intérieur et d’exposition des personnes.

Des produits dits « naturels » sources de COV

L’analyse du marché des produits ménagers à base d’huile essentielle a montré que l’image des huiles essentielles en tant qu’ingrédients d’origine naturelle tend à réduire la perception de leur impacts potentiels sur la qualité de l’air intérieur. Les propriétés physico-chimiques des terpènes qui composent les huiles essentielles sont pourtant favorables à leur transfert de la phase liquide des produits vers la phase gazeuse, augmentant ainsi l’exposition des occupants aux COV.

Tous les produits parfumés peuvent contenir une large gamme de COV terpéniques. Cependant, seuls les COV terpéniques concernés par le Règlement Européen N°907/2006, dont l’ α -pinène et le limonène, sont indiqués sur les étiquettes des produits. Par conséquent, **les consommateurs ne disposent pas d’informations claires concernant leur exposition potentielle**, et une perception erronée de sécurité associée à l’achat de produits ménagers dit « naturels » est possible.

Pourtant, l’analyse bibliographique réalisée en amont du présent projet montre que **les émissions en COV terpéniques des produits ménagers à base d’huiles essentielles ne sont pas suffisamment prises en compte parmi les sources d’émissions intérieures, alors que leur importance est soulignée par la littérature**. Elles ne sont pas liées au bâti lui-même, mais dépendent directement des activités et des habitudes des occupants.

Evaluer l’exposition à ces produits de nettoyage

Lorsqu’on cherche à évaluer l’exposition des utilisateurs de produits de nettoyage, ou des occupants des espaces où ils sont mis en œuvre, les données adéquates manquent. Au-delà des habitudes d’utilisation, les émissions en COV terpéniques peuvent être fortement affectées par les conditions environnementales intérieures telles que la température, l’humidité relative et le taux de renouvellement de l’air.

Néanmoins, aucune étude n’a évalué spécifiquement l’influence de ces paramètres puisqu’il apparaît, lors de l’analyse bibliographique effectuée en amont du projet ESSENTIEL, que les données disponibles sont obtenues soit (i) en conditions non régulées, (ii) soit en conditions maîtrisées mais fixes. Ce constat met en évidence un premier décalage entre les essais et la réalité des environnements intérieurs.

De même, la diversité des chambres expérimentales en termes de (i) volumes, (ii) taux de renouvellement d’air, (iii) matériaux intérieurs, et (iv) facteurs de mélange, rendent difficiles les comparaisons inter-étude et questionnent les écarts entre les expériences de laboratoire et les études de terrain.

Afin de réduire cette variabilité et de rendre les études futures cohérentes avec la réalité des environnements intérieurs, le projet ESSENTIEL a permis de développer des protocoles détaillés et représentatifs pour une évaluation standardisée, réaliste et transposable des émissions de COV terpéniques par les produits ménagers à base d’huiles essentielles.

Le « cycle de vie » des COV terpéniques en air intérieur

Au-delà des questions associées aux émissions, l'analyse bibliographique a permis de mettre en évidence le manque de données sur le devenir des COV terpéniques dans les environnements intérieurs. Ce point permettrait pourtant de fournir une vue globale et à long terme de leurs impacts sur la qualité de l'air intérieur.

Le dépôt des terpènes sur des surfaces présentes à l'intérieur des bâtiments ainsi que sa dépendance vis-à-vis des paramètres environnementaux doivent être renseignés de manière plus approfondie.

Au-delà des processus de dépôt, comme en chimie atmosphérique (air extérieur), les oxydants intérieurs peuvent déclencher des réactions d'oxydation des terpènes. Par conséquent, malgré le fait que les activités de nettoyage sont effectuées afin d'améliorer la qualité de l'air intérieur et l'hygiène, la réaction des terpènes avec les oxydants intérieurs peut produire des quantités importantes de polluants secondaires.

L'analyse bibliographique montre clairement que ces deux points, dépôt et processus réactifs, sont trop peu renseignés dans des conditions représentatives de l'air intérieur, des efforts expérimentaux et des données sont donc attendus dans cette perspective.

Mieux connaître les produits ménagers eux-mêmes : première approche

La première partie expérimentale du projet ESSENTIEL a permis de constituer une base de données originale sur les compositions en terpènes des produits ménagers sélectionnés ainsi que sur les fractions qui sont potentiellement émises lors de leur mise en œuvre. Cette première approche s'est appuyée sur des analyses des phases liquides des produits ménagers et des émissions en micro-chambres d'essais d'émission.

Si elle n'est pas représentative des conditions réelles de mise en œuvre des produits, cette approche a néanmoins permis de montrer que ni la teneur en terpènes dans les produits, ni leur pression de vapeur individuelle ne constituent les seuls facteurs déterminant leur transfert vers la phase gazeuse.

Afin de conclure sur la transférabilité des terpènes contenus dans les produits de nettoyage, il a été identifié à ce niveau du projet ESSENTIEL deux axes d'étude principaux : un premier axe associé au rôle de la matrice dans laquelle sont formulés les produits et à leurs modes d'application ; un second axe, relatif au besoin de conduire des essais en chambre de plus grand volume, selon des scénarii réalistes, c'est-à-dire dans des conditions réellement représentatives de l'air intérieur.

11.2. Diffusion d'huile essentielle en air intérieur

Le volume de l'enceinte : déterminant majeur de la transposabilité des essais

Les travaux conduits sur la diffusion d'huiles essentielles ont été menés pour la première fois dans des enceintes de 1 m³ et de 40 m³ avec des protocoles équivalents et réalistes. **Ils montrent que les grandeurs caractérisant le processus de diffusion des terpènes à partir d'huile essentielle dépendent directement et très fortement du volume de l'enceinte utilisée.**

En effet, la comparaison des résultats obtenus dans la pièce expérimentale de 40 m³ avec ceux de la chambre de 1 m³ montre que le volume de l'enceinte impacte : (i) les niveaux de concentration des terpènes émis ; (ii) les profils temporels des taux d'émission, y compris la durée du processus d'émission ; (iii) la durée d'impact sur la qualité de l'air intérieur. **Par conséquent, afin d'assurer une estimation précise de l'exposition individuelle aux espèces émises par la diffusion d'huiles essentielles et de leur impact sur la qualité de l'air intérieur, les protocoles expérimentaux doivent préférentiellement être mis en œuvre dans des pièces à échelle réelle et dans des conditions d'utilisation complètes et réalistes.**

L'évaluation des émissions dans des chambres expérimentales de plus faible volume peut fournir des informations sur les tendances générales de processus d'émission, telles que la nature des terpènes. Cependant, la mise en œuvre de chambres d'essai d'émission de faible volume conduirait à une sous-estimation de l'exposition individuelle allant de 30 à 75 %, selon le terpène considéré. Par conséquent, les caractérisations des processus d'émission liés à la diffusion des huiles essentielles doivent être renseignées à travers des scénarios définis à l'échelle 1:1. Cette approche permet de reproduire la mise en œuvre réelle par les consommateurs et de fournir une évaluation précise des taux d'émission.

La diffusion d'huile essentielle : impact sur la QAI et l'exposition

Dans la chambre de 1 m³ comme en pièce de 40 m³, la dynamique des émissions des COV terpéniques dépend directement du dispositif de diffusion utilisé. Les niveaux de concentration associés à la diffusion des huiles essentielles ont potentiellement un impact sur la qualité de l'air intérieur pour une période allant de quelques heures avec les dispositifs transitoires, et jusqu'à plusieurs dizaines de jours pour les dispositifs de diffusion continue.

L'étude des processus de diffusion d'huile essentielle à l'échelle réelle confirme qu'elle représente une source substantielle de terpènes en air intérieur. Les concentrations auxquelles les occupants sont exposés varient de quelques centaines à plusieurs milliers de ppb entre le diffuseur d'huiles essentielles : transitoires (chauffage électrique) ou continus (par capillarité).

La diffusion des huiles essentielles par le diffuseur électrique dans une pièce expérimentale de taille réelle conduit à augmenter de façon intense mais transitoire la concentration totale en terpènes jusqu'à plusieurs milliers de ppb, dépassant ainsi les valeurs d'exposition critiques (CEL) établies pour certains terpènes. Le diffuseur électrique étudié en pièce de 40 m³ est associé à des taux d'émission allant jusqu'à 250 mg/h par diffuseur, sur une durée d'une heure environ.

La diffusion par capillarité est en revanche caractérisée par des taux d'émission plus faibles, environ 4 mg/h par diffuseur, mais sur une durée beaucoup plus longue : plusieurs dizaines de jours. Par conséquent, l'approche à échelle réelle développée dans la pièce de 40 m³ confirme **qu'un dispositif transitoire est d'avantage associé à une exposition aiguë, tandis qu'un dispositif de diffusion continu peut induire une exposition chronique des occupants.**

11.3. Mise en œuvre de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles en air intérieur

Les sources majeures de terpènes en air intérieur ne sont pas seulement des sources reconnues, réglementées et contrôlées, telles que les matériaux de construction, mais aussi les produits de nettoyage, et notamment ceux incluant des huiles essentielles dans leur formulation. Ces derniers peuvent être considérés comme des sources à fort impact. L'activité de ménage, incluant l'utilisation de ces produits, peut libérer des concentrations de plusieurs dizaines à quelques centaines de ppb de COV terpéniques, dépassant ainsi les limites d'exposition établies par l'Union européenne et les États-Unis.

NB : Au-delà des COV terpéniques, ces travaux ont permis de montrer que l'utilisation de produits ménagers pourrait représenter une source sous-estimée et mal renseignée de formaldéhyde dans les environnements intérieurs. En effet, la concentration en formaldéhyde à l'intérieur des bâtiments pourrait être augmentée de plusieurs ppb par les activités de nettoyage en raison de la présence dans les produits de nettoyage de composés non réglementés, libérant du formaldéhyde. Ce point particulier, corolaire au projet ESSENTIEL, fait l'objet d'un projet de recherche entre IMT Nord Europe et le CSTB, à travers une thèse co-financée par l'ADEME et le CSTB initiée en 2020.

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme les déterminants principaux du transfert de masse des terpènes depuis la phase liquide des produits de nettoyage vers la phase gazeuse :

- ➔ La concentration massique des terpènes individuels dans la phase liquide des produits. Une corrélation entre les principaux terpènes présents dans des formats liquides et les terpènes majoritairement émis est observée pour les produits de nettoyage testés ;
- ➔ La formulation du produit de nettoyage, dont les solvants, peuvent induire des interactions entre les terpènes et les constituants du nettoyant, avec un impact certain sur la dynamique des émissions ;
- ➔ La volatilité propre à chaque terpène.

Différents dispositifs expérimentaux, différentes échelles, différentes informations

De façon originale, le projet ESSENTIEL s'est appuyé expérimentalement sur trois dispositifs complémentaires de caractérisation des émissions : micro-chambre d'essai d'émissions, chambre d'émission de 1 m³ et pièce expérimentale IRINA de 40 m³.

Les essais en micro-chambre ne peuvent pas se substituer à ceux réalisés en chambres d'essai d'émission. Ils constituent un premier outil permettant d'évaluer les concentrations transférables dans la phase gazeuse et de cribler rapidement les COV terpéniques potentiellement émis par les produits de nettoyage contenant des huiles essentielles. Les essais en micro-chambre représentent donc un préalable à une caractérisation détaillée des émissions du produit de nettoyage.

Les essais en chambre d'essai d'émission de 1 m³ constituent une avancée mais imposent des limites quant au processus d'application. En raison du manque d'espace, les habitudes d'utilisation réelles des consommateurs lors de l'exécution de l'activité de nettoyage ne peuvent pas être complètement reproduites. Par exemple, les produits de nettoyage en spray sont directement déposés à l'état liquide dans la chambre, non pulvérisés et non essuyés. Ce biais expérimental peut avoir un impact direct sur la morphologie du film liquide déposé et donc sur les processus de séchage produits et ainsi sur le transfert des COV en phase gazeuse. L'évaluation des émissions en COV terpéniques des produits de nettoyage dans des chambres d'essai de petits volumes fournit des informations qualitatives clés concernant les tendances générales des principaux terpènes émis.

Pour garantir une évaluation représentative de l'impact des produits de nettoyage sur la QAI et sur l'exposition individuelle aux COV émis, la caractérisation des émissions doit préférentiellement être effectuée dans une chambre de volume réaliste, supérieur à 30 m³, et intégrant des protocoles d'application complets pour être représentatifs de l'activité de ménage dans son intégralité.

En effet, le transfert des COV terpéniques de la phase liquide des produits de nettoyage vers la phase gazeuse est contrôlé par de plusieurs facteurs clés identifiés dans cette étude.

Ces facteurs sont :

- (i) La formulation du produit de nettoyage qui induit des interactions physiques et chimiques entre espèces, modifiant leur cinétique d'émission;
- (ii) L'utilisation de technologies destinées à prolonger / retarder les émissions de composés ciblés ;
- (iii) Le protocole d'application, c'est-à-dire la procédure de rinçage, la dilution du produit, la quantité de produit appliquée ;
- (iv) Les paramètres environnementaux à l'intérieur de la pièce de volume réel, notamment l'humidité relative.

Si les résultats obtenus dans le cadre du projet ESSENTIEL montrent que le recours à des pièces expérimentales de volume réel permet de fournir des données pertinentes et représentatives, il apparaît aussi que la contribution des parois de l'enceinte doit être caractérisée avec précision pour fournir des taux d'émission justes. Les taux de dépôt sur les parois représentent un puits en COV terpéniques, équivalent pour certains au renouvellement d'air de la pièce. Ces données soulignent la nécessité de mieux comprendre le devenir des terpènes en air intérieur.

11.4. Le devenir des terpènes en air intérieur

Au-delà des sources d'émission, une description et une modélisation précises de la concentration des COV en air intérieur doit intégrer les phénomènes d'adsorption, l'émission secondaire des composés préalablement déposés, et les éventuelles pertes par réactions.

Les travaux du projet ESSENTIEL sur le devenir des terpènes en air intérieur ont donc intégré deux volets complémentaires : (i) le transfert des terpènes sur les surfaces intérieures par dépôts, (ii) la consommation des terpènes par réactivité initiée par l'ozone. À cet égard, le projet fournit des données quantitatives permettant de décrire les processus de perte des terpènes par sorption et par réaction afin d'améliorer l'intégration de ces termes puits dans les modèles dédiés à l'air intérieur, et ainsi leur représentativité et notre compréhension du devenir des COV, particulièrement terpéniques.

Matériaux des environnements intérieurs : des puits contrastés de terpènes

La détermination du coefficient de partition du limonène pour une sélection de dix matériaux typiques des environnements intérieurs permet un classement quantitatif des principaux puits de terpènes.

Les résultats révèlent des comportements très différents entre les matériaux sélectionnés en termes de quantité de limonène piégée. En effet, les coefficients de partition varient de $0,010 \pm 0,001$ m pour le verre à 1000 ± 50 m pour la plaque de plâtre modifiée. Les échantillons de verre et de polyester sont classés comme des puits mineurs, tandis que les échantillons de coton et de plaques de plâtre, sont clairement identifiés comme des puits majeurs. Ces derniers affectent potentiellement la concentration en phase gazeuse du limonène. En outre, l'étude de la réversibilité de la fraction absorbée fournit des informations sur les processus consécutifs à la sorption. Fait intéressant, les matériaux classés comme puits modérés présentent des comportements mixtes puits / source en fonction de la concentration en phase gazeuse. Il est suggéré que ces matériaux peuvent agir comme des tampons, ou des modérateurs, de la concentration résultante en terpène en air intérieur.

Les principaux puits de limonène s'avèrent être des puits principalement irréversibles, ce qui implique qu'ils constituent des réservoirs de terpènes dans les environnements intérieurs, ces terpènes étant « stockés » à la surface des matériaux puits. Ces terpènes peuvent rester éventuellement disponibles pour des réactions de surface.

Processus réactifs impliquant des terpènes : source de polluants secondaires

L'étude de la réactivité des terpènes en air intérieur en conditions réalistes a été conduite par la mise en œuvre d'un diffuseur continu d'huile essentielle au sein de la pièce expérimentale IRINA dans laquelle une injection ponctuelle d'ozone est réalisée. Le pic d'ozone, typique d'un épisode de pollution intérieur observé en période estivale est à même de déclencher un processus réactif en air intérieur. Couplé à ce scénario en conditions réalistes, une approche multi-instrumentale a été mise en œuvre permettant de suivre la concentration de l'ensemble des espèces d'intérêt au cours des essais.

La réactivité des COV terpéniques initiée par l'ozone dans des conditions typiques de l'air intérieur, est une source secondaire significative d'espèces gazeuses et d'aérosols organiques. Les résultats montrent une consommation rapide et massive des réactifs, qui conduit à la formation d'acétone et de formaldéhyde, ainsi que de particules ultrafines (PM₁). Les deux caractéristiques majeures des processus réactifs étudiés sont leur dynamique temporelle très rapide et des rendements de formation des sous-produits importants. **Les niveaux atteints en produits gazeux et particulaires sont à même d'impacter la qualité de l'air intérieur sur plusieurs heures.** Les concentrations en formaldéhyde et acétone, respectivement augmentées à 10 ± 4 et 25 ± 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$, restent constantes dans la pièce expérimentale IRINA plus de 2 h après l'injection d'ozone. La concentration massique en PM₁ est supérieure à 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$ au cours des 2 h suivant l'injection d'ozone. L'impact QAI du processus est limité dans le temps par la quantité finie d'ozone injectée. Si le scénario montre un impact QAI du processus réactif, il ouvre aussi la question de l'exposition des occupants en cas d'apport régulier d'ozone sur plusieurs heures.

Ce travail constitue une première étape dans la prise en compte des processus réactifs impliquant les terpènes afin d'évaluer l'impact QAI global de ces espèces, c'est à dire tout au long de leur cycle de vie en air intérieur. Il propose une stratégie et un protocole expérimental à l'échelle 1:1 cadré permettant : (i) le contrôle des réactifs, (ii) le suivi des concentrations en espèces d'intérêt grâce à une approche multi-instrumentale et (iii) dans une chambre expérimentale de taille réelle et en conditions proches de la réalité de l'air intérieur.

11.5. Ce qui faut retenir du projet ESSENTIEL

A l'issue du projet de recherche ESSENTIEL, nous sommes parvenus à :

Définir des protocoles expérimentaux permettant de déterminer les taux d'émission des COV terpéniques de façon représentative et transposable en minimisant les biais d'échelle. Les données obtenues peuvent être utilisées en modélisation de la qualité de l'air intérieur ou en évaluation de l'exposition des occupants.

Caractériser les teneurs en terpènes de produits ménagers, depuis leur format liquide jusqu'aux espèces émises en air intérieur. Cette chaîne de caractérisation des teneurs terpéniques montre que la composition liquide d'un produit ne présage en rien de ses émissions en air intérieur.

Renseigner les dynamiques temporelles des concentrations en terpènes au cours de la mise en œuvre réelle de produits de nettoyage et de la diffusion d'huiles essentielles. **Evaluer** l'intensité des émissions et **estimer** leurs durées d'impact sur la QAI

Montrer la représentativité des essais réalisés en enceinte de grand volume et associer à chaque dispositif expérimental de caractérisation des émissions, ses avantages et ses limitations.

Quantifier le dépôt des terpènes à la surface de matériaux typiques des espaces intérieurs, hiérarchiser ces matériaux et identifier les puits ou réservoirs potentiels de terpènes à court et à long terme en air intérieur.

Identifier les sous-produits formés lors de la transformation des terpènes en air intérieur pour évaluer l'intensité et la durée de l'impact QAI des épisodes réactifs induits par l'ozone.

Ouverture du projet ESSENTIEL, interactions avec d'autres projets de recherche soutenus par l'ADEME
/ Le projet ESSENTIEL offre un socle de données expérimentales validées et réalistes sur les émissions des COV terpéniques lors de la mise en œuvre de produits de nettoyage et la diffusion d'huiles essentielles. Une valorisation complémentaire des résultats de ce projet consisterait à proposer une exploitation du point de vue sanitaire des données d'émissions liées à l'utilisation de produits ménagers à base d'huiles essentielles. Les projets PEPS¹ et PRESSENS² ont permis de construire des scénarios d'expositions génériques relatifs à l'utilisation de produits de nettoyage et de désodorisants non combustibles dans les environnements intérieurs, afin de caractériser les expositions chroniques associées. L'application de ces scénarios aux données d'émissions déterminées pour les produits de nettoyage et la diffusion d'huile essentielles dans le cadre du projet ESSENTIEL permettrait une analyse des expositions et des risques sanitaires spécifique à l'utilisation de produits contenant des huiles essentielles.

12. Recommandations

Dans une perspective d'amélioration de la qualité de l'air intérieur, les résultats obtenus dans le cadre du projet ESSENTIEL permettent à la fois d'orienter les politiques publiques et d'émettre des messages visant à sensibiliser les consommateurs avec pour objectif d'infléchir leurs comportements lors de l'utilisation de produits ménagers contenant des huiles essentielles.

1.1. Recommandations à destination des pouvoirs publics

L'objectif du projet de recherche ESSENTIEL n'était pas de confirmer ou infirmer les propriétés sanitaires des huiles essentielles. Il n'apporte donc pas de conclusion, ni de recommandation, sur l'usage de ces composés chimiques pour des actions antiseptiques ou anti-inflammatoires. En revanche, le projet apporte une image plus précise de l'impact des émissions de COV terpéniques issus des produits ménagers sur la qualité de l'air respiré dans les environnements intérieurs.

- ① Le projet de recherche ESSENTIEL établit clairement le fait que la teneur terpénique en phase liquide d'un produit de nettoyage ne permet pas de présager des émissions en COV terpéniques générées lors de sa mise en œuvre dans un environnement intérieur. Par conséquent, imposer un détail de la composition en COV terpéniques des produits sur l'étiquetage n'est pas suffisant pour fournir une information pertinente sur leur impact sur la qualité de l'air intérieur. Ainsi, dans une perspective de normalisation et de hiérarchisation des produits de nettoyage par rapport à leur impact QAI, il ne faut pas s'appuyer sur les teneurs en terpènes dans le produit au format liquide, mais sur des essais d'émission.
- ② Du point de vue de la détermination de l'impact des produits ménagers sur la qualité de l'air intérieur, le projet ESSENTIEL montre que la hiérarchisation pertinente des produits en termes d'émission de COV terpéniques passe par l'utilisation d'enceintes de volume réaliste permettant une mise en œuvre réelle des produits ménagers. Une enceinte de grand volume associée à une mise en œuvre réelle et complète des produits permet de minimiser l'influence du protocole expérimental sur les processus de transfert des espèces depuis le produit appliqué vers la phase gazeuse. Une proposition pertinente en termes de normalisation des essais d'émission impliquant des produits à base d'huiles essentielles est donc de recourir à l'utilisation d'enceintes de grand volume, ou de volume réaliste, a minima 30 m³.
- ③ Enfin, il apparaît nécessaire de clarifier les termes et le vocabulaire associés à la promotion des produits ménagers à base d'huile essentielle. La notion de « purification » de l'air intérieur par les huiles essentielles présente une ambiguïté majeure vis-à-vis des consommateurs. Du point de vue de leur impact sur la concentration en COV dans les environnements intérieurs, les produits ménagers ne peuvent pas être revendiqués comme des produits « purifiants » ou « assainissants » de l'air. Au contraire, l'utilisation de produits de nettoyage à base d'huiles essentielles, de désodorisant et la diffusion d'huiles essentielles sont clairement des sources de COV qui peuvent se déposer sur les surfaces intérieures, voire réagir en présence d'oxydants et représenter alors des sources de polluants secondaires. Il apparaît donc nécessaire d'encadrer les allégations portant sur les propriétés de ces produits en termes d'amélioration de la qualité de l'air intérieur.

1.2. Recommandations à destination du grand public

En matière de qualité de l'air intérieur, il apparaît nécessaire de déconstruire l'association d'idées selon laquelle, du fait que les huiles essentielles sont des produits naturels issus des plantes, elles présentent une innocuité totale. Si les huiles essentielles présentent, selon plusieurs études disponibles, des propriétés antiseptiques et antiinflammatoire, elles impactent en revanche directement la composition et la qualité de l'air que nous respirons lorsqu'elles sont diffusées dans les environnement intérieurs, ou sont utilisées pour parfumer les produits de nettoyage. Un air intérieur qui offre une odeur agréable évoquant les plantes n'est pas nécessairement un air sain.

Il ne s'agit pas de recommander une prohibition de l'utilisation d'huiles essentielles dans les espaces intérieurs, ni d'être alarmiste, mais de promouvoir une utilisation raisonnée et éclairée de ces composés.

① **Recommandation sur la diffusion d'huile essentielle** / Il convient de **privilégier la diffusion transitoires d'huiles essentielles** plutôt que la diffusion continue dans les espaces intérieurs. Cette orientation permettrait de (i) limiter le temps d'exposition primaire des occupants ; (ii) éviter l'accumulation des COV terpéniques à la surface des matériaux puits qui peut occasionner une exposition secondaire ; et (iii) limiter les épisodes réactifs et ainsi réduire l'exposition aux sous-produits (formaldéhyde, acétone, PM₁₀).

② **Recommandation sur la mise en œuvre de produits de nettoyage à base d'huile essentielle** / La diminution de l'exposition lors de la mise en œuvre de ces produits pourrait passer par le fait de **privilégier d'abord un nettoyage sans produit (chiffon humide, microfibre...) et le cas échéant, choisir des produits de nettoyage au format liquide en évitant l'application par spray et en favorisant les produits nécessitant un rinçage** afin de limiter la dispersion et l'accumulation dans l'environnement intérieur.

③ **Recommandation générale** / Il est nécessaire de **promouvoir l'aération des locaux** dans lesquels des produits ménagers à base d'huiles essentielles sont mis en œuvre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ J. Le Guehennec, *Je teste les huiles essentielles pour ma maison*. Alysse, (2011)
- ² P.M. Shafi, M.K. Rosamma, K. Jamil, P.S. Reddy, *Fitoterapia*, 73 (2002) 439-441
- ³ G. Buchbauer, L. Jirovetz, W. Jäger, C. Plank, H. Dietrich, *J. Pharm. Sci.* 82 (1993) 660-664
- ⁴ M. Nicolas, O. Ramalho, F. Maupetit, M.C. Pibiri, C.A. Roulet, International Conference on Indoor Air Quality and Climate: Indoor Air 2005, Beijing, China
- ⁵ H.L. Huang, T.S. Tsai, N.Y. Hsu, C.C. Lee, P.C. Wu, H.J. Su, *Building and Environment*, 57 (2012) 120-125.
- ⁶ Sources de pollution et effets sur la santé ; www.oqai.fr
- ⁷ H.Guo, *Building & Environment*, 46 (2011) 2280-2286
- ⁸ H.L. Huang, T.S. Tsai, N.Y. Hsu, C.C. Lee, P.C. Wu, H.J. Su, *Building and Environment*, 57 (2012) 120-125
- ⁹ M. Mendez, N. Blond, P. Blondeau, C. Schoemaecker, D. Hauglustaine, *Atmospheric Environment*, 122 (2015) 521-530
- ¹⁰ C.J. Weschler, *Indoor Air*, 26 (2016) 6-24
- ¹¹ C. Marlet et G. Lognay, *Base*, 15 (2011) 611-622
- ¹² S. Angulo Milhem, M. Verrielle, M. Nicolas, F. Thevenet, Does the ubiquitous use of essential oil-based products Promote indoor air quality? A critical literature review, *Environmental Science and Pollution Research*, 11 mars 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-08150-3
- ¹³ S. Kirchner et al., *Qualité d'air intérieur, qualité de vie. 10 ans de recherche pour mieux respirer. Observatoire de la qualité de l'air intérieur*, 2001
- ¹⁴ P. Wolkoff, T. Schneider, J. Kildesø, R. Degerth, M. Jaroszewski, and H. Schunk, "Risk in cleaning: chemical and physical exposure," *Sci. Total Environ.*, vol. 215, no. 1-2, pp. 135-156, Apr. 1998
- ¹⁵ M. Zuzarte and L. Salgueiro, "Essential Oils Chemistry," in *Bioactive Essential Oils and Cancer*, D. P. de Sousa, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 19-61
- ¹⁶ B. Teixeira et al., "Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, pp. 587-595, May 2013
- ¹⁷ Â. Luís, A. Duarte, J. Gominho, F. Domingues, and A. P. Duarte, "Chemical composition, antioxidant, antibacterial and anti-quorum sensing activities of Eucalyptus globulus and Eucalyptus radiata essential oils," *Ind. Crops Prod.*, vol. 79, pp. 274-282, Jan. 2016
- ¹⁸ L. T. Danh, N. D. A. Triet, L. T. N. Han, J. Zhao, R. Mammucari, and N. Foster, "Antioxidant activity, yield and chemical composition of lavender essential oil extracted by supercritical CO₂," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 70, pp. 27-34, Oct. 2012
- ¹⁹ M. Nicolas, L. Chiappini, Household products using and indoor air quality: emissions, reactivity and by-products," Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), INERIS, France, Final Report ADOQ Project (2013)
- ²⁰ D. Missia, T. Kopanidis, J. Bartzis, G. V. Silva, E. O. Fernandez, P. Carrer, P. Wolkoff, M. Stranger, E. Goelen, Final Report European Project EPHECT (2012)



- ²¹ C. Delmas, A.-S. Weiler, S. Ortega, O. Duong, A. Dazy, M. Ott, C. Schneider, R. Moritz, N. Leclerc, E. Rivière, F. de Blay, *Revue Française. Allergologie*, 56 (2016) 357–363
- ²² S. Angulo, M. Verrièle, M. Nicolas, F. Thevenet, Indoor use of essential oils : Emission rates, exposure time and impact on air quality, *Atmospheric Environment*, Vol 244, 2021. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2020.117863
- ²³ ISO 16000-6, « Indoor air: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID », 2011
- ²⁴ ISO 16000-3, « Indoor Air: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air — Active sampling method », 2011.
- ²⁵ M. Trantallidi, C. Dimitroulopoulou, P. Wolkoff, S. Kephelopoulou, et P. Carrer, « EPHECT III: Health risk assessment of exposure to household consumer products », *Sci. Total Environ.*, vol. 536, p. 903–913, déc. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.123
- ²⁶ C. Dimitroulopoulou *et al.*, « EPHECT I: European household survey on domestic use of consumer products and development of worst-case scenarios for daily use », *Sci. Total Environ.*, vol. 536, p. 880–889, déc. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.036.
- ²⁷ C. Dimitroulopoulou, M. Trantallidi, P. Carrer, G. C. Efthimiou, et J. G. Bartzis, « EPHECT II: Exposure assessment to household consumer products », *Sci. Total Environ.*, vol. 536, p. 890–902, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.138.
- ²⁸ P. Harb, L. Sivachandiran, V. Gaudion, F. Thevenet, et N. Locoge, « The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations », *Chem. Eng. J.*, vol. 306, p. 568–578, déc. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.07.102
- ²⁹ F. Haghighat et L. De Bellis, « Material emission rates: Literature review, and the impact of indoor air temperature and relative humidity », *Build. Environ.*, vol. 33, no 5, p. 261–277, sept. 1998, doi: 10.1016/S0360-1323(97)00060-7
- ³⁰ R. B. Jørgensen et O. Bjørseth, « Sorption behaviour of volatile organic compounds on material surfaces — The influence of combinations of compounds and materials compared to sorption of single compounds on single materials », *Environ. Int.*, vol. 25, n° 1, p. 17–27, janv. 1999, doi: 10.1016/S0160-4120(98)00090-7
- ³¹ R. B. Jørgensen, O. Bjørseth, et B. Malvik, « Chamber Testing of Adsorption of Volatile Organic Compounds (VOCs) on Material Surfaces », *Indoor Air*, vol. 9, no 1, p. 2–9, mars 1999, doi: 10.1111/j.1600-0668.1999.t01-3-00002.x
- ³² R. B. Jørgensen, H. N. Knudsen, et P. O. FANGER, « The influence on Indoor air quality of adsorption and desorption of organic compounds on materials », *Proceedings of Indoor Air*, Helsinki, Finland, p. 383–388, 1993
- ³³ R. Meininghaus, T. Salthammer, et H. Knöppel, « Interaction of volatile organic compounds with indoor materials—a small-scale screening method », *Atmos. Environ.*, vol. 33, no 15, p. 2395–2401, juill. 1999, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00367-7
- ³⁴ B. C. Singer, K. L. Revzan, T. Hotchi, A. T. Hodgson, et N. J. Brown, « Sorption of organic gases in a furnished room », *Atmos. Environ.*, vol. 38, no 16, p. 2483–2494, mai 2004, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.003
- ³⁵ M. Springs, J. R. Wells, et G. C. Morrison, « Reaction rates of ozone and terpenes adsorbed to model indoor surfaces », *Indoor Air*, vol. 21, no 4, p. 319–327, 2011, doi: 10.1111/j.1600-0668.2010.00707.x
- ³⁶ Harb P, Sivachandiran L, Gaudion V, Thevenet F, Locoge N. The 40m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): development and validations. *Chem Eng J* 2016;306:568-578

- ³⁷ Caron A, Redon N, Thevenet F, Hanoune B, Coddeville P, Performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event, *Build. & Environ.* 2016;107:19-28
- ³⁸ Harb P, Locoge N, Thevenet F, Emissions and treatment of VOCs emitted from wood-based construction materials: Impact on indoor air quality, *Chem. Eng. J.* 2018;354:641-652
- ³⁹ Harb P, Locoge N, Thevenet F, Treatment of household product emissions in indoor air: Real scale assessment of the removal processes, *Chem. Eng. J.* 2020;380:122525
- ⁴⁰ Nazaroff W.W., Weschler C.J., 2004. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment* 38, 2841-2865
- ⁴¹ Wolkoff P., Schneider T., Kildesø J., Degerth R., Jaroszewski M., Schunk H., 1998. Risk in cleaning: chemical and physical exposure. *Science of the Total Environment* 215, 135-156
- ⁴² Lai A.C., Thatcher T.L., Nazaroff W.W., 2000. Inhalation transfer factors for air pollution health risk assessment. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 1688-1699
- ⁴³ Steinemann A., 2016. Fragranced consumer products: exposures and effects from emissions. *Air Quality, Atmosphere and Health* 9, 861-866
- ⁴⁴ Trantallidi M., Dimitroulopoulou C., Wolkoff P., Kephelopoulos S., Carrer P., 2015. EPHECT III: health risk assessment of exposure to household consumer products. *Science of the Total Environment* 536, 903-913
- ⁴⁵ BEUC, 2005. Emission of Chemicals by Air Fresheners. Final Report. ICRT International Consumer Research & Testing, Belgium
- ⁴⁶ Chesnais E., Marchais M., 2014. Sprays assainissants et désodorisants. *Notre Intérieur Dégradé* 530, 50-53
- ⁴⁷ Colombo A., De Bortoli M., Knöppel H., Schauenburg H., Vissers H., 1991. Small chamber tests and headspace analysis of volatile organic compounds emitted from household products. *Indoor Air* 1, 13-21
- ⁴⁸ Delmas C., Weiler A.S., Ortega S., Duong O., Dazy A., Ott M., Schneider C., Moritz R., Leclerc N., Rivière E., De Blay F., 2016. Mesure de la concentration aérienne de COV terpéniques (dont le limonène) selon plusieurs procédures lors de pulvérisations d'un mélange d'huiles essentielles. *Revue Française d'Allergologie* 56, 357-363
- ⁴⁹ Höllbacher E., Ters T., Rieder-Gradinger C., Srebotnik E., 2017. Emissions of indoor air pollutants from six user scenarios in a model room. *Atmospheric Environment* 150, 389-394
- ⁵⁰ Nicolas M., Chiappini L., 2013. Household Products Using and Indoor Air Quality: Emissions, Reactivity and By-products. Final Report ADOQ Project. Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), INERIS, Paris, France
- ⁵¹ Norgaard A.W., Kofoed-Sorensen V., Mandin C., Ventura G., Mabilia R., Perreca E., Cattaneo A., Spinazze A., Mihucz V.G., Szigeti T., De Kluizenaar Y., Cornelissen H.J., Trantallidi M., Carrer P., Sakellaris I., Bartzis J., Wolkoff P., 2014. Ozone-initiated terpene reaction products in five European offices: replacement of a floor-cleaning agent. *Environmental Science and Technology* 48, 13331-13339
- ⁵² Solal C., Rousselle C., Mandin C., Manel J., Maupetit F., 2014. VOCs and Formaldehyde Emissions from Cleaning Products and Air Fresheners, *Proceedings of the 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Technical University of Denmark (DTU), Copenhagen, Denmark, Paper ID: 183
- ⁵³ Uhde, E. and N. Schulz. "Impact of room fragrance products on indoor air quality." *Atmospheric Environment* 106 (2015): 492-502.
- ⁵⁴ Rastogi S.C., Heydorn S., Johansen J.D., Basketter D.A., 2001. Fragrance chemicals in domestic and occupational products. *Contact Dermatitis* 45, 221-225.

- ⁵⁵ Babu K.G.D., Singh B., Joshi V.P., Singh V., 2002. Essential oil composition of Damask rose (*Rosa damascena* Mill.) distilled under different pressures and temperatures. *Flavour and Fragrance Journal* 17, 136-140.
- ⁵⁶ Lassen C., Havelund S., Mikkelsen S., 2008. Health Assessment of Chemical Substances in Essential Oils and Fragrance Oils. Survey No. 92. Danish Environmental Protection Agency (DEPA), Denmark.
- ⁵⁷ Zuzarte M., Salgueiro L., 2015. Essential Oils Chemistry, in: De Sousa, D.P. (Ed.), *Bioactive Essential Oils and Cancer*. Springer International Publishing, Cham, pp. 19–61.
- ⁵⁸ S. Angulo Milhem, M. Verrielle, M. Nicolas, F. Thevenet Indoor use of essential oil-based cleaning products: Emission rate and indoor air quality impact assessment based on a realistic application methodology. *Atmospheric Environment*, volume 246, 1 February 2021, 118060
- ⁵⁹ P. Harb, N. Locoge, F. Thevenet, Emissions and treatment of VOCs emitted from wood-based construction materials: Impact on indoor air quality, *Chemical Engineering Journal*, Vol 354, pp 641-652, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.085
- ⁶⁰ Brown S.K., 1999. Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood-based panels. *Indoor Air* 9, 209-215.
- ⁶¹ Pastor-Nieto M.A., Alcántara-Nicolás F., Melgar-Molero V., Pérez-Mesonero R., Vergara-Sánchez A., Martín-Fuentes A., González-Muñoz P., De Eusebio-Murillo E., 2017. Preservatives in personal hygiene and cosmetic products, topical medications, and household cleaners in Spain. *Actas Dermo-Sifiliográficas* 108, 758-770.
- ⁶² De Groot A.C., Flyvholm M.A., Lensen G., Menne T., Coenraads P.J., 2009. Formaldehyde-releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. *Contact allergy to formaldehyde and inventory of formaldehyde-releasers. Contact Dermatitis* 61, 63-85.
- ⁶³ Flyvholm M.A., Andersen P., 1993. Identification of formaldehyde releasers and occurrence of formaldehyde and formaldehyde releasers in registered chemical products. *American Journal of Industrial Medicine* 24, 533-552.
- ⁶⁴ Kajimura K., Tagami T., Yamamoto T., Iwagami S., 2008. The release of formaldehyde upon decomposition of 2-Bromo-2-nitropropan-1, 3-diol (Bronopol). *Journal of Health Science* 54, 488-492.
- ⁶⁵ Singer BC, Destailats H, Hodgson AT, Nazaroff WW. Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. *Indoor Air* 2006;16:179-191.
- ⁶⁶ Berger RG, Zorn H. Flavors and fragrances. In: Tkacz JS, Lange L, eds. *Advances in fungal biotechnology for industry, agriculture, and medicine*. Boston, MA: Springer US; 2004:341-358
- ⁶⁷ F. Thevenet, M. Verrielle, P. Harb, S. Thlajeh, R. Brun, M. Nicolas, S. Angulo, The indoor fate of terpenes: Quantification of the limonene uptake by materials, *Building and Environment*, Vol 188, 2021.
- ⁶⁸ C.J. Weschler, *Indoor Air* 21 (2001) 205-218
- ⁶⁹ J. Gunschera, *Building and Environment* 64 (2013) 138-145
- ⁷⁰ A.L. Tiffonnet, Contribution à l'analyse de la qualité de l'air intérieur : influence des transports de composés organiques volatils (COV) entre les parois et l'ambiance, Thèse de doctorat, (2001) Université de la Rochelle
- ⁷¹ J.W. Axley, *Indoor Air* 2 (1991) 147-171
- ⁷² R.E. Treybal Mass-transfer operations. McGraw-Hill International Editions (1981) Paris
- ⁷³ P. Blondeau, A.L. Tiffonnet, A. Damian, O. Amiri, J.L. Molina, *Indoor Air* 13 (2003) 310–318



- ⁷⁴ R. Meininghaus, L. Gunnarsen, H.N. Knudsen, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 3101–3108
- ⁷⁵ F. Thevenet, O. Debono, M. Rizk, F. Caron, M. Verrielle, M. Locoge, *Building and Environment*, 137 (2018) 138-146
- ⁷⁶ H. Destailats, M. M. Lunden, B. C. Singer, B. K. Coleman, A. T. Hodgson, C. J. Weschler, and W. W. Nazaroff, Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: a bench-scale chamber study, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 14, pp. 4421-4428, June 2006.
- ⁷⁷ R. Atkinson and J. Arey, "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review," 1997 South. Calif. Ozone Study SCOS97-NARSTO Dedic. Mem. Dr Glen Cass 1947-2001, vol. 37, Supplement 2, pp. 197– 219, 2003.
- ⁷⁸ A. Calogirou, B. R. Larsen, and D. Kotzias, "Gas-phase terpene oxidation products: a review," *Atmos. Environ.*, vol. 33, no. 9, pp. 1423–1439, Apr. 1999.
- ⁷⁹ A. Lee et al., "Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes," *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 111, no. D7, p. n/a-n/a, Apr. 2006
- ⁸⁰ H. Hakola, J. Arey, S. M. Aschmann, and R. Atkinson, "Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes," *J. Atmospheric Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 75–102, 1994.
- ⁸¹ L. Fayad, C. Cœur, T. Fagniez, X. Secordel, N. Houzel and G. Mouret, "Kinetic and mechanistic study of the gas-phase reaction of ozone with α -terpinene" *Atmos. Environ.*, vol. 246, 118073, 2021.
- ⁸² Y. Shu and R. Atkinson, "Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes and OH radical formation from the O₃ reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 K", *Int. J. of Chem. Kin.*, vol. 26, pp. 1193-1205, 1994.
- ⁸³ M. Nicolas and L. Chiappini, "Household products using and indoor air quality: emissions, reactivity and by-products," Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), INERIS, France, Final Report ADOQ Project, Apr. 2013.
- ⁸⁴ C. J. Weschler and H. C. Shields, "Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles," *Atmos. Environ.*, vol. 33, no. 15, pp. 2301–2312, Jul. 1999.
- ⁸⁵ X. Liu, M. Mason, K. Krebs, and L. Sparks, "Full-Scale Chamber Investigation and Simulation of Air Freshener Emissions in the Presence of Ozone," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 10, pp. 2802–2812, May 2004.
- ⁸⁶ INRS – Fiche de données toxicologiques, "Aldéhyde formique et solutions aqueuses". Décembre 2020.
- ⁸⁷ INRS – Fiche de données toxicologiques, "Acétone". Octobre 2018.
- ⁸⁸ X. Niu, S. S. Ho, K. F. Ho, Y. Huang, J. Cao, Z. Shen, J. Sun, X. Wang, Y. Wang. S. Lee & R. Huang, " Indoor secondary organic aerosols formation from ozonolysis of monoterpene: an example of d-limonene with ammonia and potential impacts on pulmonary inflammations. *Science of The Total Environment*, vol. 579, pp. 212-220, Feb. 2017.
- ⁸⁹ A. C. Rohr, "The health significance of gas- and particle-phase terpene oxidation products: A review". *Environment International*, vol. 60, pp. 145-162, Oct. 2013.

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

TABLEAUX

Tableau 1 : Liste des produits ménagers d'intérêt, catégorie, mode d'application ou de diffusion, huile(s) essentielle(s) entrant dans la composition du produit, et type de caractérisations menées dans le cadre du projet ESSENTIEL.....	16
Tableau 2 : Composition en terpènes des huiles pures (CV = coefficient de variation)	17
Tableau 3 : Composition en terpènes des désodorisants (Cm : concentration massique en terpènes (µg/g de produit) / CV (%) : coefficient de variation sur 3 injections successives)	18
Tableau 4 : Composition en terpènes des produits de nettoyage sélectionnés	20
Tableau 5 : Paramètres des essais en µ-chambre d'émission et stratégie d'échantillonnage et d'analyse pour la caractérisation de la fraction volatilisable en terpènes des produits de nettoyage.....	21
Tableau 6 : Fraction volatilisable à 40°C des produits de nettoyage	23
Tableau 7 : Paramètres expérimentaux des essais d'émission de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) en chambre d'essai d'émission de 1 m ³	26
Tableau 8 : Caractéristiques d'émission des 6 terpènes majoritaires par diffusion électrique et par nébulisation de l'huile d'arbre à thé	30
Tableau 9 : Comparaison des taux d'émission massiques (mg / h) par gramme d'huile essentielle d'arbre à thé diffusée par (i) un diffuseur électrique, (ii) un diffuseur par nébulisation, et (iii) un diffuseur par capillarité.....	35
Tableau 10 : Valeurs limites de masses émises calculées pour les COV terpéniques individuels et totaux contenus dans le flacon d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1), et durées d'émission maximales correspondantes exprimées en jours	38
Tableau 11 : Paramètre principaux de mise en œuvre des diffuseurs d'huile essentielle (produit H1) dans la pièce IRINA 40 m ³	41
Tableau 12 : Propriétés intrinsèques et caractéristiques d'émission des 5 terpènes majeurs observés lors de la diffusion électrique de l'huile essentielle d'arbre à thé	43
Tableau 13 : Taux d'émission massique des cinq terpènes majoritaires émis lors de la diffusion par capillarité de l'huile essentielle d'arbre à thé	49
Tableau 14 : Caractéristiques des produits de nettoyage sélectionnés.....	54
Tableau 15 : Paramètres d'application pour le scénario de nettoyage de surface: valeurs de référence de la pièce de 40 m ³ pour le rendement du produit de nettoyage et le facteur de charge et quantités ultérieures de produits à appliquer dans les deux chambres de 40 m ³ et 1 m ³	54
Tableau 16 : Comparaison du taux de dépôt k _D (h ⁻¹) des terpènes prédominants émis par les trois produits de nettoyage sélectionnés:	58
Tableau 17 : Informations détaillées sur les produits de nettoyage à base d'huiles essentielles sélectionnés.	65
Tableau 18 : Comparaison des valeurs de taux de dépôt k _D (h ⁻¹) des terpènes individuels émis par les deux produits de nettoyage testés: (i) le nettoyant de surface N6, (ii) le nettoyant multi-usage N5 pour le nettoyage des sols, et (iii) le nettoyant multi-usage N5 pour le nettoyage des surfaces.....	69
Tableau 19 : Sélection et caractéristiques des matériaux/surfaces.....	78
Tableau 20 : taux de conversion (%) obtenus lors de chaque essai réalisé pour une injection d'ozone donnée (60 ; 40 et 20 s) et constante de réaction avec l'ozone associée issue de la littérature (cm ³ .mol ⁻¹ .s) de chaque terpène individuel suivi.	93



FIGURES

Figure 1 : Comparaison de la teneur en terpènes selon le format ou le mode d'utilisation du produit de nettoyage ...	20
Figure 2 : Corrélation entre la fraction totale volatilisable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de la teneur totale mesurée en phase liquide ($\mu\text{g}/\text{g}$ de produit)	24
Figure 3 : Corrélation entre la fraction volatilisable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de la teneur mesurée en phase liquide ($\mu\text{g}/\text{g}$ de produit) pour l'eucalyptol et l' α -terpinéol.	24
Figure 4 : Schéma et caractéristiques techniques de la chambre d'essai d'émission de 1 m^3	26
Figure 5 : Evolution de la concentration en α -pinène mesurée par TD-CG-FID / MS off-line en fonction de l'aire du pic obtenu par C-GC / FID on-line pour l' α -pinène (coefficient de corrélation = 85).....	28
Figure 6 : Évolution des concentrations totales en COV terpéniques d'huile d'arbre à thé émises par les diffuseurs électriques et par nébulisation en fonction du temps	28
Figure 7 : Évolution des concentrations de (a) γ -terpinène, (b) α -terpinène, (c) α -pinène et (d) 4-terpinéol en fonction du temps lors de la diffusion de l'huile d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique (symboles gris) et du diffuseur par nébulisation (symbole noir).....	30
Figure 8 : a) Evolution de la concentration en γ -terpinène (ppb) en fonction du temps lors de la diffusion d'huile d'arbre à thé (produit H1) à l'aide du diffuseur par nébulisation.....	33
Figure 9 : Évolution de la concentration en γ -terpinène (ppb), de la concentration corrigée par le taux de renouvellement d'air (ppb) et par le taux de renouvellement + le taux de perte du γ -terpinène au parois de la chambre d'essai d'émission (ppb) en fonction du temps (h) au cours de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide d'un diffuseur par nébulisation.	34
Figure 10 : Evolution des taux d'émission massiques du (a) γ -terpinène, (b) α -terpinène et (c) α -pinène en fonction du temps lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide d'un diffuseur électrique, par nébulisation et par capillarité	35
Figure 11 : : Évolution des concentrations en γ -terpinène, α -terpinène, eucalyptol et 4-terpinéol et en COV terpéniques totaux en fonction du temps lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide du diffuseur par capillarité	36
Figure 12 : Evolution temporelle de la masse de terpènes émise par jour lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur par capillarité, de $t = 0$ jusqu'à épuisement du contenu du flacon d'huile essentielle.....	38
Figure 13 : Vue d'ensemble de la pièce expérimentale IRINA 40 m^3	41
Figure 14 : Évolution temporelle de la concentration totale en COV terpéniques émise lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique	42
Figure 15 : Évolution temporelle des concentrations en α -pinène, α -terpinène, eucalyptol, γ -terpinène et 4-terpinéol lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du diffuseur électrique	43
Figure 16 : Évolution temporelle des abondances relatives des principaux COV terpéniques transférés en phase gazeuse lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé à l'aide du dispositif électrique.....	44
Figure 17 : Évolution temporelle des taux d'émission massiques de γ -terpinène, α -terpinène, α -pinène et eucalyptol exprimés en mg d'huile essentielle par heure et par diffuseur lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par le diffuseur électrique.....	45
Figure 18 : Comparaison de l'évolution temporelle des taux d'émission massiques de γ -terpinène, α -terpinène, α -pinène et eucalyptol lors de la diffusion transitoire d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) par diffusion électrique dans la pièce expérimentale IRINA de 40 m^3 et la chambre d'essai d'émission de 1 m^3	47
Figure 19 : Évolution temporelle des concentrations totales en COV terpéniques, α -terpinène, eucalyptol, γ -terpinène et 4-terpinéol lors de la diffusion d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) en utilisant le diffuseur par capillarité.....	49
Figure 20 : Évolution temporelle des masses cumulées et individuelles de terpènes émises par jour lors de la diffusion par capillarité depuis $t = 0$ jusqu'à l'épuisement du flacon d'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1)	50
Figure 21 : Comparaison des évolutions temporelles des taux d'émission massiques de γ -terpinène lors de la diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé (produit H1) à l'aide du dispositif de diffusion par capillarité installé dans deux chambres de volumes contrastés: 40 m^3 vs 1 m^3	51
Figure 22 : a) Évolution temporelle de la concentration totale en COV terpéniques pendant la mise en œuvre des produits N6 (symboles noirs), N5 (symboles gris foncés) et N2 (symboles gris clairs).....	55
Figure 23 : Évolution temporelle des concentrations des principaux terpènes identifiés lors de la mise en œuvre des trois produits de nettoyage: (a) nettoyeur de surface (N6), (b) nettoyeur de cuisine (N2), et (c) nettoyeur	

multi-usage (N5) (T = 23 °C, HR = 50 %, taux de renouvellement d'air = 0,3 h ⁻¹ , volume de la chambre = 1 m ³).	57
Figure 24 : (a) Évolution temporelle de (i) la concentration mesurée en chambre de 1 m ³ (ppb), (ii) la concentration corrigée par le taux de renouvellement d'air de la chambre (ppb), et (iii) par le taux de renouvellement d'air de la chambre et le taux de dépôt aux parois (ppb) du linalol pendant la mise en œuvre du produit de nettoyage N6. (b) Évolution temporelle de (i) la concentration mesurée en chambre de 1 m ³ (ppb), (ii) la concentration corrigée par le taux de renouvellement d'air de la chambre (ppb), et (iii) par le taux de renouvellement d'air de la chambre et le taux de dépôt au parois (ppb) de l'eucalyptol pendant la mise en œuvre du produit de nettoyage N2. (T = 23 °C, HR = 50 %, taux de renouvellement d'air = 0,3 h ⁻¹ , volume de la chambre = 1 m ³).	59
Figure 25 : Évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois terpènes prédominants détectés en phase gazeuse lors de l'utilisation (a) du nettoyant de surface SC-1, (b) du nettoyant de cuisine KC-2 et (c) du nettoyant multi-usage MC-1 appliqué dans la chambre d'essai d'émission de 1 m ³ (T = 23 °C, HR = 50 %, taux de renouvellement d'air = 0,3 h ⁻¹ , volume de la chambre = 1 m ³).	60
Figure 26 : (a) Évolution temporelle de la concentration de formaldéhyde (ppb) lors de la mise en œuvre des trois produits de nettoyage: (i) nettoyant de surface (N6), (ii) nettoyant de cuisine (N2) et (iii) nettoyant multi-usage (N5) (T = 23 °C, HR = 50 %, TRA = 0,3 h ⁻¹). (b) Évolution temporelle de la concentration en formaldéhyde corrigée par le taux de renouvellement d'air (ppb) en fonction du temps lors de la mise en œuvre des trois produits de nettoyage : (i) N6, (ii) N2 et (iii) N5 (T = 23 °C, HR = 50 %, TRA = 0,3 h ⁻¹).	62
Figure 27 : Évolution de la concentration totale en COV terpéniques en fonction du temps pendant le nettoyage avec (a) le produit N6 (carrés gris foncé), (b) le produit N5 appliqué comme nettoyant de surface (carrés gris clair) et (c) le produit N5 appliqué comme nettoyant de sol (carrés noirs) (T = 23 °C, HR = 50 % et TRA = 0,3 h ⁻¹). (d) Concentrations maximales mesurées en COV totaux et contribution des 3 terpènes prédominants après l'application des produits N6 et N5 nettoyant de surface et nettoyant de sol.	66
Figure 28 : Évolution temporelle des concentrations des principaux terpènes identifiés lors de l'utilisation des produits de nettoyage sélectionnés: (a) nettoyant de surface (N6), (b) nettoyant multi-usage pour le nettoyage de surface (N5), et (c) nettoyant multi-usage (N5) pour le nettoyage des sols	68
Figure 29 : (a) Évolution temporelle des concentrations en eucalyptol directement mesurées dans la pièce de 40 m ³ (ppb), concentrations corrigées par le taux renouvellement d'air (TRA) (ppb) et concentrations corrigées par le taux renouvellement et le taux de dépôt sur les parois de la pièce (ppb) pendant le nettoyage des sols avec le produit N5. (b) Évolution temporelle des concentrations en limonène directement mesurées (ppb), concentrations corrigées par le taux renouvellement d'air (TRA) (ppb) et concentrations corrigées par le taux renouvellement et le taux de dépôt sur les parois de la pièce (ppb) pendant le nettoyage des sols avec le produit N6.	69
Figure 30 : Évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois terpènes prédominants détectés en phase gazeuse lors de la mise en œuvre (a) du produit nettoyant N6, (b) du nettoyant multi-usage N5 pour le nettoyage de surface et (c) pour le nettoyage des sols.	71
Figure 31 : Comparaison de l'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois principaux terpènes émis et en pièce expérimentale (40 m ³) et en chambre d'essai d'émission (1 m ³) lors de la mise en œuvre du nettoyant de surface (N6) (T = 23 °C, HR = 50 % et taux de renouvellement d'air = 0,3 h ⁻¹).	73
Figure 32 : Comparaison de l'évolution temporelle des taux d'émission massiques des trois principaux terpènes émis et en pièce expérimentale (40 m ³) et en chambre d'essai d'émission (1 m ³) lors de la mise en œuvre du nettoyant de surface (N5) (T = 23 °C, HR = 50 % et taux de renouvellement d'air = 0,3 h ⁻¹).	74
Figure 33 : Schéma des phénomènes impliqués dans l'interaction COV - matériau	76
Figure 34 : Fréquences de présence des seize COV terpéniques majoritaires identifiés dans la composition liquide de 450 produits ménagers (d'après Angulo Milhem et al ¹²).	78
Figure 35 : (a) Profil temporel théorique de la concentration en limonène en sortie de réacteur (cellule FLEC) en présence ou en absence de matériau inséré dans la FLEC ; et (b) profil temporel de la quantité de limonène piégée à la surface du matériau (en µmol/m ²) pour les différentes étapes de la caractérisation du matériau.	79
Figure 36 : Dispositif expérimental pour la caractérisation de l'interaction entre COV et matériaux	80
Figure 37 : Caractérisation de l'interaction entre le limonène et le bois naturel (pin massif) dans des conditions typiques de l'air intérieur.	82
Figure 38 : Coefficients de partition K (m) du limonène en interaction avec les matériaux d'intérêt sélectionnés et typiques des environnements intérieurs.	83
Figure 39 : Fractions réversibles et irréversibles du limonène piégé par les quatre matériaux présentant les coefficients de partition les plus élevés.	84
Figure 40 : séquence expérimentale mise en place pour l'évaluation de la réactivité des terpènes en pièce expérimentale IRINA sur 4 jours	88

Figure 41 : profil de concentration en terpènes totaux ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en fonction du temps (h) résultant du processus de diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé dans la pièce IRINA à partir du diffuseur capillaire. Les incertitudes correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées.	89
Figure 42 : profils de concentration en terpène individuel ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en fonction du temps (h) pour le 4-terpinéol, le γ -terpinène, l' α -pinène, le p-cymène, l'eucalyptol, l' α -terpinène et le terpinolène résultant du processus de diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé dans la pièce IRINA à partir du diffuseur capillaire.....	90
Figure 43 : (a) profils temporels de la concentration en ozone (ppb) reproduits 5 fois suite à une injection d'ozone de 40 s dans la pièce IRINA à vide ; (b) profil temporel de la concentration moyenne en ozone (ppb) suite aux 5 essais reproduits dans la pièce IRINA à vide.	91
Figure 44 : évolution de la concentration en terpènes totaux lors du processus de réactivité entre les COV terpéniques et l'ozone dans la pièce expérimentale de 40 m ³ pour une injection d'ozone de 40 s. Les incertitudes correspondent aux écarts-types calculés à partir des valeurs de concentration mesurées. L'instant d'injection de l'ozone est indiqué par une ligne pointillée rouge.	91
Figure 45 : évolution de la concentration en terpènes individuels suite à une injection d'ozone de 40 s pour (a) l'eucalyptol et le p-cymène (considérés inertes vis-à-vis de l'ozone) ; (b) l' α -pinène, le γ -terpinène et le 4-terpinéol (considérés modérément réactifs vis-à-vis de l'ozone) ; et (c) l' α -terpinène et le terpinolène (identifiés comme très réactifs vis-à-vis de l'ozone).....	92
Figure 46 : (a) profils temporels de concentration en ozone (ppb) de référence, en l'absence de terpènes, avec et sans correction vis-à-vis du renouvellement d'air (TRA) pour une injection d'ozone de 40 s; (b) profils temporels de concentration en ozone (ppb) expérimentaux, en présence de terpènes, avec et sans correction vis-à-vis du renouvellement d'air pour une injection d'ozone de 40 s.	94
Figure 47 : profil temporel de la quantité d'ozone consommée (μg).....	94
Figure 48 : profil de concentration en formaldéhyde et en acétone ($\mu\text{g.m}^{-3}$) au cours du processus de réactivité entre les COV terpéniques et l'ozone dans la pièce expérimentale de 40 m ³ pour une injection d'ozone de 40 s..	95
Figure 49 : profils de formation de PM1 en termes de (a) concentration massique ($\mu\text{g.m}^{-3}$) et (b) nombre de particules (1/cm ³) suite à une injection d'ozone de 40 s.....	96
Figure 50 : évolution temporelle de la distribution granulométrique de la fraction particulaire,	97
Figure 51 : profils temporels de concentration en COV ($\mu\text{g.m}^{-3}$), dont les terpènes totaux, le formaldéhyde et l'acétone, ainsi que celui de la concentration massique en PM1 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) avant et après une injection d'ozone de 40 s représentée par un trait vertical rouge en pointillés.....	98

L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique -, nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, économie circulaire, alimentation, mobilité, qualité de l'air, adaptation au changement climatique, sols... - nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

LES COLLECTIONS DE L'ADEME



FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.



HUILES ESSENTIELLES ET QUALITÉ DE L'AIR INTÉRIEUR

Ce projet de recherche porte sur la caractérisation des émissions de composés organiques volatils lors de l'utilisation de produits ménagers à base d'huiles essentielles, ainsi que sur leur devenir dans les environnements intérieurs. Les produits ménagers étudiés sont des produits de nettoyage (sprays, lingettes, liquides), des désodorisants (sprays, aérosols) et des huiles essentielles pures.

Des durées d'impact très contrastées ont été observées, en fonction du mode de diffusion de l'huile essentielle d'arbre à thé. Ainsi, il convient de privilégier la diffusion temporaire d'huiles essentielles plutôt que la diffusion continue dans les espaces intérieurs afin de limiter le temps d'exposition des occupants.

Par ailleurs, le dépassement des seuils critiques d'exposition établis par l'Union Européenne a été mis en évidence pour l' α -pinène suite à l'utilisation de diffuseurs d'huile essentielle.

Il a également été montré que les concentrations en terpènes résultantes de la diffusion l'huile essentielle d'arbre à thé sont susceptibles de donner lieu à la formation en milieu oxydant de sous-produits gazeux oxygénés (formaldéhyde, acétone) et de particules fines.

Le projet a abouti à la proposition de préconisations à destination des politiques publiques mais également des utilisateurs les invitant à des pratiques raisonnées, accompagnées d'une bonne aération des locaux.

Il apparaît nécessaire d'encadrer les allégations portant sur les propriétés des produits ménagers à base d'huiles essentielles en termes d'amélioration de la qualité de l'air intérieur et de promouvoir l'aération des locaux dans lesquels ces produits sont mis en œuvre.

