

# DIFFUSION D'HUILE ESSENTIELLES EN AIR INTERIEUR ET EPISODE DE POLLUTION A L'OZONE : QUEL IMPACT SUR LES PARTICULES ?

F. Caron\*<sup>1</sup>, M. Verrièle<sup>1</sup>, M. Romanias<sup>1</sup>, M. Nicolas<sup>2</sup> et F. Thévenet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMT Nord Europe, Univ. Lille, CERI EE, 59000, Lille, France

<sup>2</sup>Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 38000, Grenoble, France

\*Courriel de l'orateur : [florent.caron@imt-nord-europe.fr](mailto:florent.caron@imt-nord-europe.fr)

## IMPACT OF AN OZONE POLLUTION EVENT WHILE DIFFUSING ESSENTIAL OIL INDOOR

### RESUME

Lors d'une diffusion d'huiles essentielles en air intérieur, le devenir des terpènes émis soulève de nombreuses questions, notamment lors d'une pénétration soudaine d'ozone dans l'environnement intérieur. Au-delà de la diffusion, cette étude s'intéresse aux épisodes réactifs de l'ozone lorsque des huiles essentielles sont diffusées en continu. Des expériences à l'échelle 1:1 sont réalisées dans une chambre expérimentale de 40m<sup>3</sup> à l'aide d'un diffuseur capillaire commercial et des injections d'ozone mimant une pollution réaliste à l'ozone. La consommation des terpènes s'avère être très contrastée d'un terpène à l'autre alors que des PM1 sont formées de façon transitoire mais massive.

### ABSTRACT

During long-term diffusion, the fate of terpenes is questioned especially during sudden ozone penetration indoors. Beyond diffusion, this study addresses the reactivity induced by an ozone pollution event indoors where essential oil is continuously diffused. Real-scale experiments are carried out using 40m<sup>3</sup> experimental room, real continuous capillary diffuser and spike injections of ozone performed to mimic transient and realistic ozone pollution event. Consumption of TerVOCs induced by ozone is evidenced to be highly contrasted from one TerVOC to another while PM1 is transiently but massively formed.

**MOTS-CLÉS** : réactivité homogène, terpènes, ozone, particules / **KEYWORDS**: homogeneous reactivity, terpenes, ozone, particulate matter

## 1. INTRODUCTION

Principalement étudiées en extérieur, les problématiques relatives aux aérosols sont également abordées dans un contexte de surveillance et d'amélioration de la Qualité de l'Air Intérieur (QAI). Outre la pénétration de particules dans les environnements intérieurs due aux échanges naturels avec l'extérieur, les aérosols sont susceptibles d'être formés directement en intérieur. Bien que souvent transitoires, les activités des occupants sont largement reconnues comme étant des sources majeures de particules en intérieur. Depuis de nombreuses années, les sources primaires d'aérosols sont clairement identifiées telles que le tabagisme, l'activité de cuisine ou encore l'utilisation de bougies ou d'encens (Turpin et al., 2007 ; Wierzbicka et al., 2008). D'autre part, les occupants d'aujourd'hui montrent une volonté d'entretenir leur environnement intérieur avec des produits de nettoyage dits « naturels » ou « écologiques » à base d'huiles essentielles ou directement avec des huiles essentielles diffusées dans l'air ambiant permettant supposément « d'assainir l'air de la maison ». Si les huiles essentielles présentent des propriétés antibactériennes, antioxydantes et antiseptiques (Calcabrini et al., 2004 ; Carson et al., 2006 ; Yasin et al., 2021), le caractère allergisant et irritant des terpènes qu'elles contiennent, et notamment leur réactivité avec les oxydants de l'air (Wolkoff, 2020) posent question concernant leur impact sur la QAI. En effet, la réaction entre les terpènes et l'ozone est connue pour avoir un important potentiel de formation de particules (Weschler and Shields, 1999). Ainsi, le devenir des terpènes, une fois émis dans l'air ambiant, mérite d'être renseigné, notamment en cas d'événements ponctuels de pollution par l'ozone dans les intérieurs alors qu'est diffusé en continu une huile essentielle. Bien que les réactions entre l'ozone et les terpènes soient largement étudiées à l'échelle laboratoire, aucune étude n'a, à ce jour, rapporté de tests combinant une pièce expérimentale à échelle 1:1 avec un diffuseur commercial d'huiles essentielles dans des conditions typiques de l'air intérieur. Ce travail vise à étudier la réactivité des terpènes induite par un événement de pollution à l'ozone dans des conditions réalistes et typiques de l'air intérieur par : (i) le développement d'un protocole expérimental réaliste pour caractériser la réaction entre l'ozone et les terpènes, (ii) le suivi de la consommation individuelle des terpènes et (iii) la quantification des sous-produits particuliers formés.

## 2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

### 2.1. IRINA : Pièce expérimentale de 40 m<sup>3</sup>

Tous les tests sont effectués dans la pièce expérimentale IRINA de 40 m<sup>3</sup> (Figure 1) dans des conditions typiques de l'air intérieur, i.e. une température de 23,0 ± 0,5 °C, une humidité relative de 45 ± 5 % et un taux de renouvellement d'air (TRA) moyen de 0,3 ± 0,1 h<sup>-1</sup>. A noter que la validation de la pièce expérimentale a

été réalisée par Harb *et al.* (2017). Les parois intérieures d'IRINA sont entièrement recouvertes d'aluminium pour minimiser les puits et les sources dans la pièce. Un système de climatisation en circuit fermé équipe la pièce pour assurer le contrôle des conditions opératoires ainsi que l'homogénéisation de l'air par recirculation. Quatre réseaux de capteurs situés à différentes positions renseignent en continu la température, l'humidité relative et la concentration en CO<sub>2</sub> à l'intérieur de la pièce. A noter que tous les essais sont réalisés dans l'obscurité totale afin de s'affranchir de l'influence de la lumière et des potentiels processus de photolyse pouvant se produire.

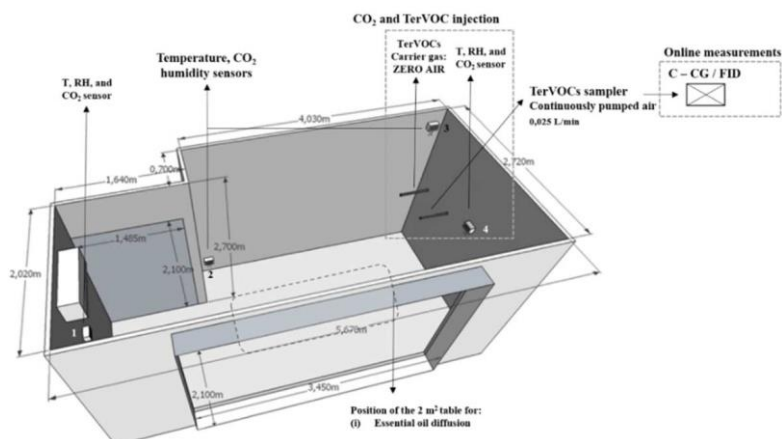


Figure 1. Vue d'ensemble de la pièce expérimentale IRINA de 40 m<sup>3</sup> indiquant les dimensions, le système de conditionnement d'air et les réseaux de capteurs pour le suivi des conditions opératoires de la pièce

## 2.2. Stratégie analytique

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 les réactifs : les terpènes et l'ozone, que des espèces susceptibles d'être formées au cours du processus de réactivité notamment les particules (Detaillats *et al.*, 2006). Les réactifs, les terpènes et l'ozone, sont respectivement surveillés à l'aide d'un analyseur d'ozone et d'un compact-GC/FID, tandis que les teneurs en particules (PM), sont suivies à l'aide du Grimm Mini-WRAS permettant à la fois une qualification en masse et en nombre de particules sur une gamme allant de PM<sub>0.1</sub> à PM<sub>10</sub>.

## 2.3. Protocole expérimental

Une séquence expérimentale typique se déploie sur 4 jours : (i) le premier jour consiste à s'assurer de la stabilité des conditions environnementales et de déterminer les niveaux de fond des différentes espèces d'intérêt suivies. Le diffuseur d'huile essentielle est ensuite placé au centre de la pièce expérimentale IRINA selon les instructions du fabricant marquant le début de l'expérience ; (ii) les trois jours suivants sont consacrés à l'évaluation de la réactivité homogène des terpènes vis-à-vis de l'ozone selon 3 essais consistants à faire varier la quantité d'ozone introduite dans la pièce. Une fois le régime permanent en terpènes atteint durant au moins 1h, une quantité d'ozone est brièvement injectée pendant une durée définissant la quantité d'ozone injectée (60 ; 40 et 20 s). Ce bref apport d'ozone permet de simuler la pénétration soudaine d'ozone depuis l'extérieur vers l'environnement intérieur. L'introduction d'ozone dans la pièce où les concentrations en terpènes sont stabilisées est l'élément perturbateur susceptible d'induire le processus réactif.

## 3. RESULTATS & DISCUSSION

Préalablement aux essais expérimentaux, la robustesse de la génération en réactifs, les terpènes et l'ozone, a été vérifiée respectivement via des essais (i) de génération de terpènes à partir du diffuseur d'huiles essentielles en s'assurant que le régime permanent soit maintenu durant plusieurs dizaines d'heures et (ii) de reproductibilité de l'injection en ozone dans la pièce vide pour toutes les durées d'injection évaluées.

### 3.1. Consommation des terpènes

Le Tableau 1 présente les taux de conversion individuels des terpènes, exprimés en %, pour les différentes injections d'ozone et chaque terpène individuel surveillé. Le taux de conversion correspond à la fraction massique des terpènes individuels consommée par la réaction entre l'ozone et les terpènes.

Tableau 1. Taux de conversion individuel des terpènes (%) pour chaque injection d'ozone (60 ; 40 et 20s) et constantes de réaction avec l'ozone associée ( $\times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$ )

	Terpène	Taux de conversion (%) pour injection d'O <sub>3</sub> (60s)	Taux de conversion (%) pour injection d'O <sub>3</sub> (40s)	Taux de conversion (%) pour injection d'O <sub>3</sub> (20s)	Constante de réaction avec O <sub>3</sub> $\times 10^{-18} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s})$
Inerte	p-cymène	Ø	Ø	Ø	≤ 0,05
	eucalyptol	Ø	Ø	Ø	≤ 0,15
Faiblement réactif	α-pinène	49,0	34,5	Ø	86,6
	γ-terpinène	76,8	60,1	18,7	140
	4-terpinéol	89,2	75,5	35,3	300 (α-terpinéol)
Hautement réactif	terpinolène	99,8	99,8	76,7	1880
	α-terpinène	97,7	93,4	77,3	21100

Comme le montre le Tableau 1, les taux de conversion des terpènes individuels caractérisent la fraction qui a réagi avec l'ozone. Ces résultats montrent des comportements contrastés vis-à-vis de l'ozone en fonction des terpènes individuels : (i) le p-cymène et l'eucalyptol sont considérés comme inertes vis-à-vis de l'ozone car ils ne réagissent pas significativement avec l'ozone, (ii) l'α-pinène, le γ-terpinène et le 4-terpinéol, considérés comme faiblement réactifs vis-à-vis de l'ozone, présentent des taux de conversion qui diminuent en fonction de la quantité d'ozone injectée, et (iii) le terpinolène et l'α-terpinène, considérés comme hautement réactifs vis-à-vis de l'ozone, présentent des taux de conversion supérieurs à 75% quelle que soit la quantité d'ozone injectée. Appuyant la cohérence des résultats, les taux de conversion des différents terpènes sont en accord avec les données de la littérature, notamment les constantes de réaction avec l'ozone indiquées dans le Tableau 1 (Calogirou et al., 1999 ; Atkison et Arey, 2003).

### 3.2. Formation de particules

La Figure 2 illustre 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. A noter que la grande majorité des particules mesurées sont des particules ultrafines puisqu'elles présentent une taille inférieure à  $1 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ).

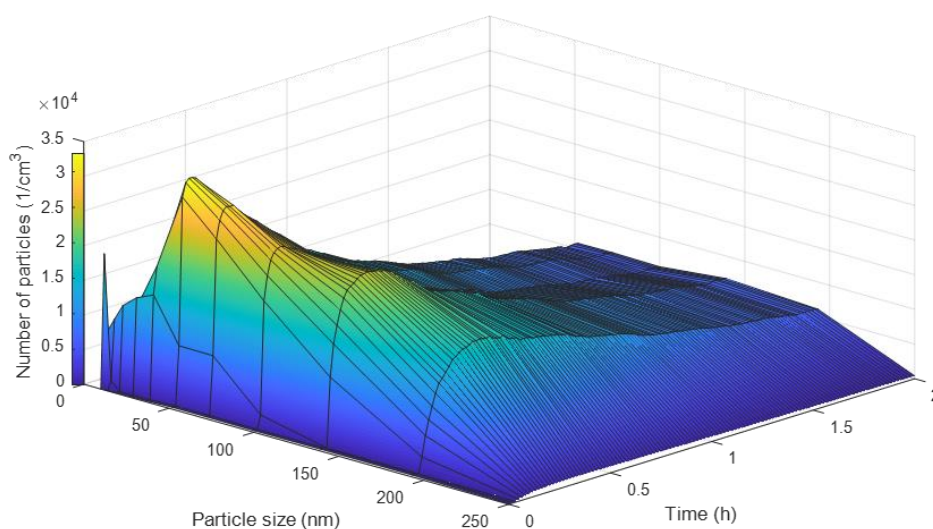


Figure 2. Evolution temporelle de la distribution granulométrique de la fraction particulaire, en termes de nombre de particules ( $1/\text{cm}^3$ ), formée par la réaction entre les terpènes et l'ozone suite à une injection d'ozone de 40s

Globalement, la granulométrie des particules formées au cours des essais est comprise entre 10 et 250 nm d'après la Figure 2. Dès l'injection d'ozone à l'instant initial  $t_0$ , on peut observer une forte augmentation du nombre de particules, jusque  $2 \times 10^4$  particules/ $\text{cm}^3$  pour une taille de 14 nm. Cette 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 est supérieur à  $2,25 \times 10^4$  particules/cm<sup>3</sup> 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 2, bien que le nombre total de particules décroisse progressivement en raison du renouvellement d'air naturel de la pièce combiné à un potentiel dépôt sur les parois.

#### 4. CONCLUSIONS

Ce travail permet un premier éclairage sur les processus de réactivité homogène des COV terpéniques avec l'ozone dans des conditions réalistes d'air intérieur typiques d'un épisode de pollution intérieur en ozone observé en période estivale. 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 sous des conditions proches de la réalité de l'air intérieur.

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 d'aérosols organiques en air intérieur. En effet, les essais réalisés ont permis de mettre en évidence, dans des conditions réalistes, la formation de sous-produits d'intérêt sanitaires, tels que les particules ultrafines (PM<sub>1</sub>), tout en soulignant les comportements distincts des terpènes 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. Bien que transitoire, les résultats montrent également les dynamiques temporelles très rapides des processus mis en jeu, notamment la formation quasiment instantanée de PM, à des niveaux importants. La concentration en PM<sub>1</sub> décroît dans le temps mais reste supérieure à 100 µg.m<sup>-3</sup> durant les 2 h suivant l'épisode 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 particules et (iii) le maintien d'un niveau de concentration important sur plusieurs heures. 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 voire dizaines d'heures. Ce travail ouvre la voie à l'étude des processus réactifs en air intérieur dans des conditions véritablement représentatives des environnements intérieurs.

Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37, 197-219.

Calcabrini, A., Stringaro, A., Toccaceli, L., Meschini, S., Marra, M., Colone, M., ... & Mondello, F. (2004). Terpinen-4-ol, the main component of Melaleuca alternifolia (tea tree) oil inhibits the in vitro growth of human melanoma cells. *Journal of Investigative Dermatology*, 122(2), 349-360.

Calogirou, A., Larsen, B. R., & Kotzias, D. (1999). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33(9), 1423-1439.

Carson, C. F., Mee, B. J., & Riley, T. V. (2002). Mechanism of action of Melaleuca alternifolia (tea tree) oil on Staphylococcus aureus determined by time-kill, lysis, leakage, and salt tolerance assays and electron microscopy. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 46(6), 1914-1920.

Destailats, H., Lunden, M. M., Singer, B. C., Coleman, B. K., Hodgson, A. T., Weschler, C. J., & Nazaroff, W. W. (2006). Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: a bench-scale chamber study. *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4421-4428.

Harb, P., Sivachandiran, L., Gaudion, V., Thevenet, F., & Locoge, N. (2016). The 40 m<sup>3</sup> innovative experimental room for indoor air studies (IRINA): development and validations. *Chemical Engineering Journal*, 306, 568-578.

Turpin, B. J., Weisel, C. P., Morandi, M., Colome, S., Stock, T., Eisenreich, S., & Buckley, B. (2007). Relationships of Indoor, Outdoor, and Personal Air (RIOPA): part II. Analyses of concentrations of particulate matter species. *Research Report (Health Effects Institute)*, (130 Pt 2), 1-77.

Weschler, C. J., & Shields, H. C. (1999). Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmospheric Environment*, 33(15), 2301-2312.

Wierzbicka, A. (2008). What are the characteristics of airborne particles that we are exposed to? Focus on indoor environments and emissions from biomass fired district heating.

Wolkoff, P. (2020). Indoor air chemistry: Terpene reaction products and airway effects. *International journal of hygiene and environmental health*, 225, 113439.

Yasin, M., Younis, A., Javed, T., Akram, A., Ahsan, M., Shabbir, R., ... & El-Esawi, M. A. (2021). River Tea Tree Oil: Composition, Antimicrobial and Antioxidant Activities, and Potential Applications in Agriculture. *Plants*, 10(10), 2105.