

# Produits ménagers et qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires

## Coresponsables scientifiques :

Mélanie NICOLAS

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)  
Division Physicochimie - Sources et transfert de polluants  
24, rue Joseph Fourier  
38400 Saint-Martin-d'Hères  
[melanie.nicolas@cstb.fr](mailto:melanie.nicolas@cstb.fr)

Laura CHIAPPINI

Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS)  
Direction des risques chroniques  
Unité Chimie, métrologie, essais  
Parc Technologique ALATA  
BP 2  
60550 Verneuil-en-Halatte  
[drc-cov-aos@ineris.fr](mailto:drc-cov-aos@ineris.fr)

## Équipes et chercheurs impliqués :

CSTB: Mélanie Nicolas, Marianne Fernandez, Gwendal Loisel, François Maupetit, Chafika Riouch, Romain Rollet, Priscilla Thiry

INERIS: Laura Chiappini, Sébastien Fable, Claire Greuillet, Stéphanie Rossignol, Aurélien Ustache

Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON): Barbara D'Anna, Aurélie Meme

Jérôme NICOLLE (CSTB-IRCELYON)

**Mots clés :** activités domestiques, produits ménagers, émissions primaires, émissions secondaires, réactivité, aérosols organiques secondaires, produits de réaction

---

## CONTEXTE ET OBJECTIFS DU PROJET

Les produits de grande consommation en général et **les produits ménagers en particulier constituent une source importante de polluants en air intérieur**. L'exposition à ces polluants est d'autant plus importante qu'elle a lieu dans des milieux confinés, peu ventilés où l'on

passé la grande majorité de notre temps. L'ampleur de cette exposition reste encore aujourd'hui peu connue.

La loi Grenelle I stipule la poursuite des actions visant à améliorer la qualité de l'air intérieur, notamment en ce qui concerne les connaissances du rôle des produits de grande consommation. Dans ce contexte, le ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) soutient des travaux préliminaires en vue de **l'étiquetage des produits de grande consommation**.

Afin d'affiner cet étiquetage, la réalisation de travaux expérimentaux est nécessaire pour préciser les substances cibles. Or, la limitation en teneur dans les produits ne préjuge toutefois pas de l'exposition finale du consommateur, celle-ci dépendant de la catégorie du produit, de son usage et des réactions des substances chimiques émises entre elles et avec les substances présentes dans les environnements intérieurs. Comme pour les produits de construction et de décoration, des limites d'émission pourraient être fixées.

Le but de cette étude, baptisée **ADOQ** (Activités domestiques et qualité de l'air intérieur), était **d'identifier et de quantifier les composés volatils** (Composés Organiques Volatils, COV, et aldéhydes) **et les particules, émis et formés par des activités domestiques** liées à l'emploi de produits ménagers et d'entretien ; **d'évaluer l'influence des paramètres environnementaux** tels la température, l'humidité relative et le taux de renouvellement d'air sur ces émissions ; et de **différencier la part des émissions primaires des formations secondaires**, en particulier dans le cas du formaldéhyde.

L'équipe du projet a imaginé une méthodologie adaptée à la caractérisation des émissions de ces produits dans l'air intérieur afin de fournir les données nécessaires à **l'évaluation du risque encouru par la personne réalisant l'activité domestique** ainsi que par son environnement – et ce en vue d'identifier **les actions à mener au jour le jour pour réduire l'exposition aux COV et aux particules secondaires**.

# PRÉSENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

## Méthodologie

La méthodologie mise en œuvre était basée sur trois phases, successives et complémentaires :

- **Phase 1 : sélection des produits ménagers** et évaluation de leur potentiel d'émission de polluants en laboratoire.
- **Phase 2 : évaluation des émissions** des produits ménagers **et de la réactivité** : campagnes de mesures en **environnement réel**.
- **Phase 3 : Étude de l'influence des paramètres environnementaux** sur les émissions des produits ménagers et sur l'apparition des produits de réactions secondaires : mesures en chambre d'essais d'émissions.

## Phase 1 : sélection des produits ménagers

La sélection des produits ménagers potentiellement émetteurs de polluants dans l'air intérieur a été réalisée parmi des produits représentatifs des habitudes des ménages français et de la fréquence de leur présence dans les foyers (enquête ECOVER réalisée par le CREDOC en 2009). À partir de ces informations, un échantillonnage a été réalisé dans plusieurs grandes surfaces ; la stratégie de choix des produits retenue étant : sa typologie (nettoyant multiusage ou spécifique), son conditionnement (liquide, poudre, crème, lingette, mousse), sa marque (internationale, distributeur, premier prix et écologique). Au final, **54 produits ménagers** différents ont été présélectionnés (un code spécifique a été attribué à chaque produit sous la forme ADOQ-#) et **évalués en termes d'émission de polluants chimiques** dans des chambres d'essais d'émission.

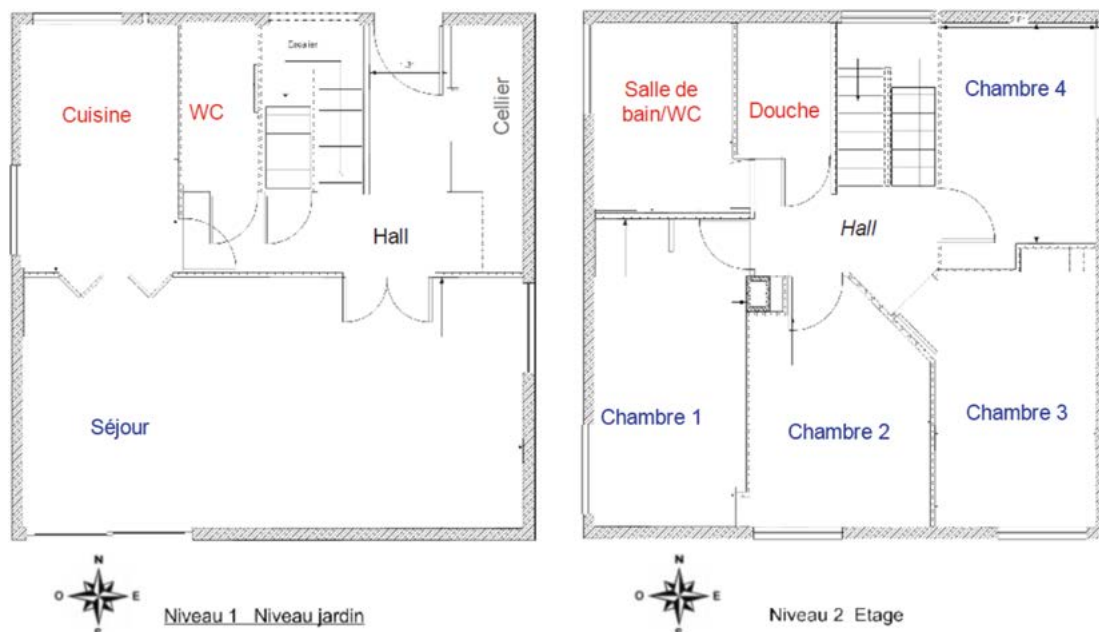


Figure 1 : Maison expérimentale MARIA du CSTB (Champs-sur-Marne).

## Phase 2 : évaluation des émissions et de la réactivité en conditions réelles

Sur les 54 produits présélectionnés, les plus émissifs et les plus pertinents vis-à-vis des phénomènes de réactivité liée à l'ozone (c'est-à-dire ceux émettant des COV insaturés susceptibles d'être ozonolysés) ont été choisis afin d'être **utilisés en conditions réelles lors de campagnes de mesures hivernale et estivale**, dans la maison expérimentale MARIA du CSTB (figure 1).

Lors de la campagne estivale, la réactivité était étudiée à partir des niveaux d'ozone provenant de l'extérieur tandis qu'au cours de la campagne hivernale, une source d'ozone a été utilisée. Au final, une vingtaine de produits ont ainsi été testés en été, et une dizaine en hiver, en suivant des scénarios\* d'utilisation réalistes, spécifiques à chaque type de produit, et intégrant les recommandations d'usage des fabricants.

Deux types de scénarios ont été mis en œuvre :

- **des scénarios mono-activité** afin de tester chaque produit individuellement, dans des conditions d'emploi conformes aux recommandations du fabricant ;
- **des scénarios multi-activités afin d'évaluer l'exposition totale d'une personne** au cours d'une phase complète ou quasi complète de ménage impliquant donc plusieurs produits ménagers.

*\* Il est important de noter qu'au moment de la réalisation de ces campagnes, il n'existait pas de protocoles normalisés et peu de données bibliographiques sur des scénarios d'utilisation des produits ménagers.*

## Métrologie

Différentes techniques de mesure ont été mises en œuvre à l'intérieur des pièces étudiées (chambre, cuisine, salle de bains).

D'une part, des mesures intégrées dites « off-line » pour :

- les COV : prélevés sur tubes Tenax TA® et analysés par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse associée à un détecteur à ionisation de flamme après thermodésorption (TD/GC/MS/FID, Perkin Elmer) ;
- les aldéhydes : prélevés sur cartouches DNPH et analysés par chromatographie liquide à hautes performances (HPLC, Waters) ;
- les composés oxygénés polyfonctionnels dans les phases organiques gazeuse et particulaire : mesurés simultanément grâce à une méthodologie innovante développée à l'INERIS (Rossignol et al., 2012).

D'autre part, des mesures en continu dites « on line » pour :

- les COV précurseurs d'ozone : avec des mesures spécifiques à l'aide d'analyseurs en continu C2-C6 et C6-C12. Cette technique a permis de suivre l'évolution

des concentrations de certains COV ayant des chaînes carbonées contenant 2 à 12 atomes de carbone, après utilisation de produits ménagers, pour différencier une formation primaire et secondaire (disparition et apparition de COV liées à des réactions en phase gazeuse) ;

- l'évolution des concentrations du formaldéhyde lors de l'emploi de produits ménagers (formation primaire et secondaire, disparition et formation liées à des réactions en phase gazeuse) : utilisation d'un analyseur automatique (AEROLASER, modèle AL4021) ;
- la granulométrie et le nombre des particules : par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) qui permet de suivre l'évolution des concentrations et de la taille des particules en fonction des actions domestiques menées dans la maison ;
- l'analyse quantitative des sulfates, nitrates, ammonium et de la fraction organique non réfractaire : avec un C-TOF-AMS (Compact-Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer Aerodyne Research), un spectromètre de masse permettant l'analyse en ligne et en temps réel des principales composantes chimiques de l'aérosol submicronique (PMI) ;
- l'ozone et les oxydes d'azote : mesurés en continu à l'aide d'analyseurs spécifiques ;
- et enfin les paramètres environnementaux : suivis à l'aide de sondes et d'enregistreurs spécifiques.

## Phase 3 : étude de l'influence des paramètres environnementaux

Après avoir identifié les émissions des produits ménagers en laboratoire, évalué la réactivité liée aux composés gazeux et particulaires émis pendant l'action en conditions réelles, **les mécanismes de réactivité ont été étudiés plus spécifiquement dans des conditions contrôlées et maîtrisables**. En effet, la formation de sous-produits réactionnels tels que les aldéhydes et les aérosols organiques secondaires est fortement dépendante des conditions environnementales telles que les niveaux en réactif, les concentrations en particules initialement présentes, l'humidité, la température...

Afin de s'affranchir de la variabilité inévitable de ces paramètres en atmosphère réelle et caractériser la réactivité liée aux émissions des produits ménagers testés, **un banc d'essai permettant de maîtriser le taux de renouvellement d'air, la concentration en ozone et l'hygrométrie a été utilisé**.

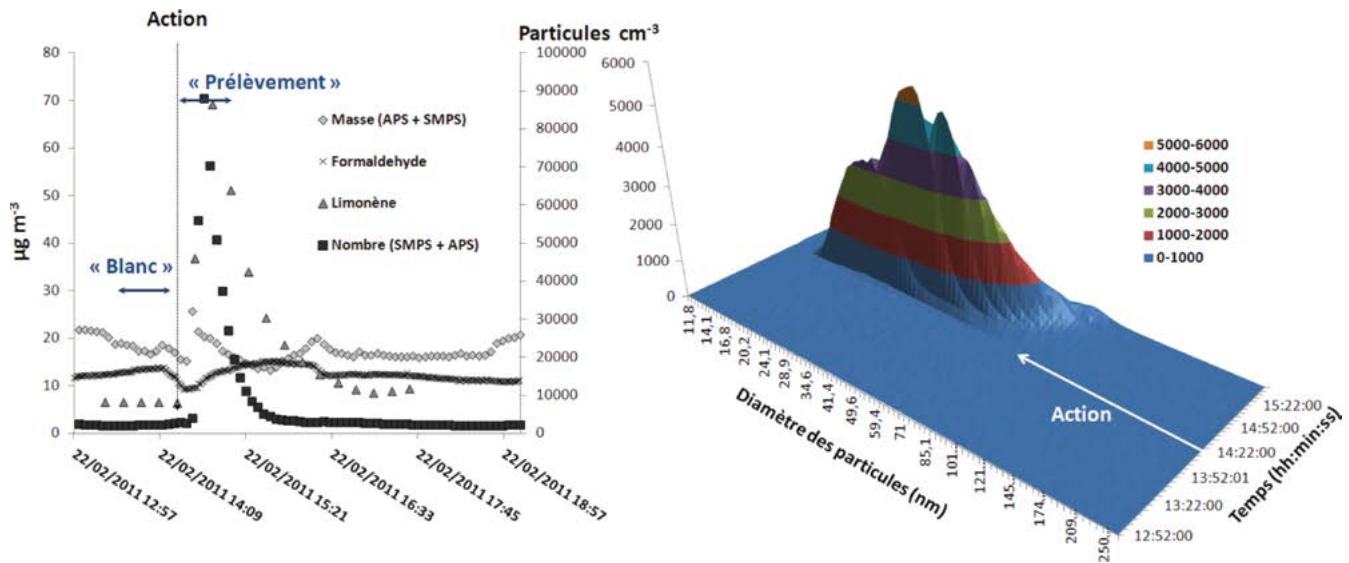


Figure 2 : Évolution temporelle des principaux paramètres physicochimiques dans la cuisine de la maison de MARIA avant, pendant et après l'utilisation du produit ménager ADOQ-53 pour la journée du 22/02/11 (figure de gauche). Évolution temporelle de la distribution granulométrique des particules avant et après l'application du produit ADOQ-53 en présence d'ozone (figure de droite).

## Principaux résultats

L'évaluation des émissions des 54 produits en chambre d'essai d'émission a permis de déterminer leurs **facteurs d'émissions massique et surfacique**, constituant ainsi une **base de données d'émissions significative**. Parmi tous les COV et aldéhydes identifiés (près de 230 composés différents au total pour l'ensemble des produits), il est intéressant de noter que **le formaldéhyde a été retrouvé dans 91 % des produits testés et le d-limonène dans 43 %**. Les terpènes constituent le groupe majoritaire de composés identifiés lors des essais (limonène, alpha-pinène, camphène, terpinolène, citronellol) ; suivis des alcools terpéniques (isomères du terpinéol principalement). **En ce qui concerne les substances cancérigènes, le benzène n'a été détecté pour aucun des produits**, mais la présence de 2-nitropropane est à signaler pour une des eaux de Javel testée.

Parmi tous ces produits, une dizaine a été testée dans des conditions réalistes sur la base des scénarios préalablement établis. Pour tous les produits ménagers mis en œuvre en conditions réelles dans la maison expérimentale MARIA du CSTB, **une augmentation des concentrations en COV dans l'air intérieur** a été observée systématiquement, de même que, très fréquemment, **une augmentation des concentrations en aldéhydes**.

Les variations de concentrations en limonène, la décroissance des concentrations en ozone, la formation de nouvelles particules de petite taille, successivement à l'emploi de certains produits ménagers, sont autant d'éléments révélateurs de **la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)**. Des augmentations du nombre de particules de

l'ordre de 50 nm jusqu'à 160 000 particules. $\text{cm}^{-3}$  ont pu être mesurées pour des niveaux de fond de l'ordre de 4 000 particules. $\text{cm}^{-3}$ . La figure 2 qui présente les résultats obtenus lors de l'utilisation du produit ADOQ-53, lors de la campagne de mesure hivernale, illustre bien cette formation d'AOS.

Parmi la dizaine de produits ménagers testés en condition réelle lors de la campagne hivernale, quatre ont été choisis pour mener des investigations plus poussées. Ainsi, pour chacun de ces produits, les analyses suivantes ont été réalisées : composition du produit pur, distributions granulométriques, composés oxygénés en phases gazeuse et particulaire, suivi des fragments des ions principaux en temps réel par C-TOF-AMS.

La mise en œuvre combinée de techniques analytiques, différentes et complémentaires (analyses sur filtre d'une part et suivi en continu par C-TOF-AMS d'autre part) a permis de **caractériser les phénomènes d'émission et de formation de ces particules**. Ainsi, le suivi en continu des fragments organiques par C-TOF-AMS permet de discriminer les émissions primaires liées directement à l'emploi du produit ménager, des formations secondaires liées aux phénomènes de réactivité. La spéciation chimique, quant à elle, permet de confirmer la nature secondaire de ces formations, d'identifier les produits traceurs de la réactivité et les précurseurs.

La quantification des produits d'oxydation permet également d'estimer la part de l'AOS dans la masse totale de particules auxquels les personnes utilisant ces produits sont exposées, part faible, de l'ordre d'une vingtaine de pourcents. De petite taille, ces AOS participent peu à la masse totale, gouvernée par les particules de plus grosse taille. **Il n'en demeure pas moins que l'augmentation du nombre de particules de petite taille, inférieure à 100 nm** (exemple pour

ADOQ-50 à la figure 2), **est important d'un point de vue sanitaire\***.

\* En effet, alors que de nombreuses études épidémiologiques basées sur la mesure en masse des particules (et plus particulièrement des PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub>) ont démontré le lien entre l'exposition à ces PM et l'augmentation de la mortalité et de la morbidité, un nombre grandissant de travaux suggère que la santé est d'autant plus affectée par les particules inférieures à 100 nm dont la détermination du nombre et de la composition chimique est de ce fait un enjeu sanitaire majeur. La distribution granulométrique des particules dans l'air ambiant fait d'ailleurs l'objet actuellement de travaux de normalisation. De plus, ces nouvelles particules peuvent jouer le rôle de noyau de condensation pour des composés primaires émis en phase gazeuse, lors de l'emploi du produit ménager. Ces composés comme le DPGME ou le 1-butxypropanol, dont les effets sous leur forme gazeuse ont été démontrés comme négligeables, se retrouvent alors en phase particulaire qui pourrait représenter une nouvelle voie d'exposition à ces composés.

L'analyse chimique des phases gazeuse et particulaire a également **mis en évidence la formation de composés dont les effets sur la santé sont suspectés, comme le méthyl glyoxal et le 4-oxopentanal**, mais également d'autres composés dont les effets sur la santé sont encore méconnus tels les diacides carboxyliques (acide lévulinique et acide limonique), les dialdéhydes (limonaldéhyde)... **Ces analyses mettent en évidence la présence de plusieurs composés fonctionnalisés autant dans la phase**

**gazeuse que particulaire et suggèrent ainsi l'importance de considérer les deux voies d'exposition.**

Enfin, l'un des produits ménagers testés en atmosphère réelle, a été choisi (produit ADOQ-53) afin d'évaluer l'importance des phénomènes de réactivité vis-à-vis de l'ozonolyse dans des conditions maîtrisées en faisant varier les paramètres environnementaux. Ainsi, **l'augmentation des concentrations en ozone a généré une augmentation des concentrations en formaldéhyde** (tableau 1), soulignant ainsi son caractère secondaire. **Ces essais ont également mis en évidence l'émission de NO<sub>2</sub>, composé aux effets sanitaires avérés mais également susceptible d'induire des phénomènes de réactivité de surface avec possible production de HONO, un important précurseur de radicaux OH** (voir l'étude sur «les réactions chimiques sur les surfaces domestiques dans l'habitat: leur rôle dans la production d'acide nitreux», S. Gligorovski, dans le présent fascicule).

Ces essais ont également permis d'observer plusieurs épisodes de nucléation successifs mettant ainsi en évidence l'existence de plusieurs précurseurs, émis plus ou moins rapidement après l'utilisation de certains des produits testés.

**L'ensemble des essais menés en atmosphère réelle, l'analyse de la composition chimique du produit ménager et les essais en atmosphère contrôlée suggèrent l'émission d'autres précurseurs et d'autres voies réactionnelles que l'ozonolyse pour la formation d'AOS, ainsi que le rôle éventuel des amines dans ces processus.**

Concentration O <sub>3</sub> (µg.m <sup>-3</sup> )	<1		20		100		160	
Masse de produit utilisé (g)	0,8	1,1	0,8	0,7	0,7	0,9	1,3	1,2
Nombre de particules max (#/cm <sup>3</sup> )	2460	1 100	6800	5 600	10 100	8000	8500	12000
Masse de particules formée max (µg.m <sup>-3</sup> )	2,7	1,6	7,1	3,3	25	21	22	39
Mode 1 <sup>res</sup> particules formées (nm)	25	40	55	40	50	50	60	60
Mode 2 <sup>e</sup> particules formées (nm)	-	-	50	50	70	70	80	80
NO <sub>2</sub> max (µg.m <sup>-3</sup> )	45	43	31	41	36	41	50	47
Limonène (µg.m <sup>-3</sup> )	1 260	1 500	1 150	1 070	1 130	1 200	1 700	1 800
Formaldéhyde (µg.m <sup>-3</sup> )	0	0	5	3	8	11	11	15

Tableau 1 : Nombre, masse et mode des aérosols formés, concentrations en NO<sub>2</sub>, limonène et formaldéhyde en fonction de la concentration en ozone. xx/yy correspondent aux résultats de 2 essais différents.

---

## ENSEIGNEMENTS DU PROJET

Ce travail a permis non seulement d'établir une **méthodologie d'évaluation des émissions chimiques des produits ménagers** inspirée des normes ISO en vigueur **en vue d'un étiquetage de ces produits**, mais également de mettre à disposition de la communauté un nombre important de **données d'émissions** afin d'alimenter les bases de données existantes sur les produits de grande consommation ou plus spécifiques aux produits ménagers, telle la base de données EPHECT. Ce type de données est en effet indispensable pour nourrir les modèles d'émission et de dispersion.

Ce projet met également à disposition **des concentrations en polluants dans l'air intérieur obtenues dans des conditions réelles**.

Des éléments de compréhension des **mécanismes de réactivité et de formation de produits secondaires en air intérieur** ont également pu être apportés grâce à ce travail de recherche.

Les données obtenues dans le cadre du projet de recherche ADOQ pourront également être utilisées dans une évaluation des risques sanitaires, comparable aux évaluations faites dans le cadre de la réglementation REACH. Les données disponibles restant limitées au regard du nombre de produits existants et des substances émises, et des variabilités des conditions d'utilisation et d'exposition, l'évaluation restera indicative. Elle permettra néanmoins de **hiérarchiser les substances et les types de produits et d'utilisations en fonction des risques potentiels respectifs**. Ce travail de hiérarchisation devra s'appuyer sur un travail de revue des données toxicologiques disponibles. En effet, pour la plupart des composés identifiés comme majoritairement émis, peu de données existent. **Cette évaluation sera utile pour orienter les travaux futurs et, le cas échéant, les actions de prévention comme l'étiquetage et l'information des consommateurs.**

---

## VALORISATION

---

### Participation à des congrès

---

Même A., Nicolas M. *et al.* (2012). Household products and indoor air quality: emission, reactivity and by-products in both gaseous and particulate phases. *European Aerosol Conference (EAC)*, Prague, Czech Republic.

Chiappini L., Rossignol S. *et al.* (2012). Study of SOAs formation from limonene ozonolysis in indoor environment: gas and particulate phases chemical characterization and toxicity prediction. *Healthy Buildings Conference*, Brisbane, Australia.

Nicolas M., Nicolle J., Fernandez M., Chiappini L., D'Anna B., Maupetit F. (2011). ADOQ-Characterization of VOCs and Aldehydes emissions from household products. *Indoor Air International Conference*, Austin, Texas, USA.

Nicolle J., Chiappini L., Fable S., George C., D'Anna B., Maupetit F., Nicolas M. (2011). Field studies on the impact of domestic activities on indoor air quality. *Indoor Air International Conference*, Austin, Texas, USA.

---

### Publications

---

Rossignol S., Rio C., Greuillet C., Ustache A., Nicolas M. and Chiappini L. (2012). Study of SOAs formation from the ozonolysis of limonene emitted by housecleaning product in indoor environment: gas and particulate phases chemical characterization. *Atmospheric Environment*, vol. 75, 196-205.

Chiappini L., Rossignol S., Rio C., Ustache A., Fable S., Nicolle J. and Nicolas M., (2012). Formation d'aérosols organiques secondaires en air intérieur: le rôle des produits ménagers. *Pollution Atmosphérique* 212-213, 99-106.