Formation d'aérosols organiques secondaires en air intérieur : le rôle des produits ménagers

Secondary organic aerosols formation in indoor environment: the role of housecleaning products

Laura CHIAPPINI(1), Stéphanie ROSSIGNOL(1), Caroline RIO(1), Aurélien USTACHE(1), Sébastien FABLE(1), Jérome NICOLLE(2), Mélanie NICOLAS(3)

Résumé

Les produits de consommations tels les produits d'entretien émettent de nombreux composés organiques volatils (COVs), dont le limonène, dans l'air intérieur où ils peuvent réagir avec les agents oxydants tel l'ozone dont les concentrations peuvent être importantes, pour former des aérosols organiques secondaires (AOS).

Cette étude a pour objectif l'étude de la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) à partir de l'ozonolyse du limonène en air intérieur en combinant deux approches : des campagnes en atmosphère simulée pour caractériser les produits d'oxydation du limonène, et en atmosphère réelle dans une maison expérimentale.

Afin de rechercher les composés caractéristiques de cette réactivité, une nouvelle méthode analytique a été mise en œuvre. Les phases gazeuse et particulaire sont prélevées simultanément et dérivatisées avant analyse en thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (TD-GC-MS).

Un produit ménager contenant du limonène a été employé dans des conditions réalistes, dans la maison témoin MARIA, en présence d'ozone.

L'emploi du produit ménager a été suivi par l'augmentation des concentrations en limonène ainsi que la formation de particules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. L'analyse des phases gazeuse et particulaire a permis entre autre l'identification de composés provenant spécifiquement de l'oxydation du limonène (cétolimonene, le limononaldéhyde et l'acide cétolimonique), ces composés apparaissant ou voyant leur concentration augmenter après l'emploi du produit ménager.

Ainsi, cette étude a mis en évidence la formation de produits secondaires liée à l'utilisation de produits ménagers contenant des COV réactifs et précurseurs d'AOS.

La méthodologie mise en œuvre au cours de ce travail permet la caractérisation des produits de réaction en air intérieur, l'évaluation de leur toxicité et, de ce fait, l'exposition des populations. Elle représente ainsi un outil précieux pour l'identification des sources des particules afin de les réduire.

Mots-clés

Aérosol organique secondaire. Produit ménager. Réactivité. Limonène.

(1) INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques – Parc technologique ALATA – 65550 Verneuil-en-Halatte.

(2) IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon 2 – Avenue Albert Einstein – F-69629, Villeurbanne cedex.

(3) CSTB, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment – 24, rue Joseph Fourier – 38400 Saint-Martin-d'Hères.

Abstract

Limonene is a widely employed Volatile Organic Compound (VOC) in scented products used in indoor environments such as household cleaners. Besides, ozone concentration, influenced by outdoor concentration and indoor sources, can be quite important to initiate gas phase chemistry and to possibly lead to SOAs formation in indoor environment.

This work investigates the formation of SOAs from limonene ozonolysis in indoor conditions. It combines simulation chamber ozonolysis experiments and field studies in an experimental house allowing reproduction of real conditions for household products use situations.

To search for limonene oxidation tracers, a new analytical approach is employed. Both gas and particulate phases are simultaneously collected, respectively on sorbent tubes and filters, and molecular composition is investigated using PFBHA and MTBSTFA derivatisation prior to thermal-desorption coupled with gas chromatography and mass spectrometry (TD-GC-MS) analysis.

The field campaign was achieved in the experimental house MARIA especially designed for indoor air problematic studies. Experiments were performed following scenario of limonene containing household product use in realistic conditions. Limonene concentrations and particles formation and growth were observed consequently to the use of house cleaning product. Chemical characterization of both gas and particulate phases allowed identification of limonene ozonolysis tracers, such as limononaldehyde, limonaketone or ketolimonic acid.

Therefore, the methodology employed allowed for the particle formation attribution to the ozonolysis of the emitted limonene, detected compounds toxicity evaluation.

This study provides an insight into particle exposure and sources reduction in real indoor atmosphere.

Keywords

Secondary organic aerosol. Household products. Reactivity. Limonene.

Introduction

Contexte

Il est maintenant bien établi que les particules présentes dans l'atmosphère participent à la dégradation de la qualité de l'air et ont un impact direct sur la santé et sur le climat à plus grande échelle. Ainsi, des valeurs limites annuelles ont été fixées par l'Union européenne pour les particules de taille inférieure à 10 µm, PM_{10}, et celles de taille inférieure à 2,5 µm, $PM_{2,5}$ [Directive 2008/50/CE, 2008]. Depuis plusieurs années, les préoccupations concernant l'impact sanitaire des PM se sont élargies aux milieux clos où la population passe près de 90 % de son temps et où des niveaux largement supérieurs aux limites fixées par la règlementation européenne peuvent être mesurés [Liakos, 2009].

Outre l'apport de l'air extérieur et la combustion, de nombreuses autres sources primaires de particules peuvent être citées dans l'air intérieur. Ainsi, le tabagisme, la cuisine, l'emploi d'éléments électriques chauffants, la remise en suspension par les personnes et les animaux domestiques, les activités de ménage, sont autant de sources potentielles de matière particulaire [He, 2004].

Les particules présentes en atmosphère intérieure peuvent également être formées *in-situ* par nucléation ou condensation de composés dits « semi-volatils » initialement présents à l'état gazeux, et réaction [Jacobson, 2000] avec des oxydants provenant de l'extérieur ou produits par exemple par des équipements électroniques [Weschler, 2009]. On parle alors d'aérosols organiques secondaires.

Afin de réduire efficacement les sources de particules et par conséquent l'exposition des populations, il est indispensable d'en déterminer l'origine, primaire ou secondaire.

Les produits de consommations tels que les détergents, les encens, les désodorisants et produits d'entretien [Nazaroff, 2004 ; Solal, 2008] émettent de nombreux composés organiques volatils (COVs) dans l'air intérieur où ils peuvent réagir avec les agents oxydants (ozone, radicaux OH et nitrates) pour former des produits secondaires, potentiellement plus toxiques que les COVs précurseurs. Ainsi, les réactions des terpènes avec l'ozone et en particulier celles du limonène, largement présent dans les produits d'entretien, ont récemment été étudiées et ont montré entre autres la formation de formaldéhyde et d'aérosols organiques secondaires [Sarwar, 2007 ; Wolkoff, 2008, projet ADOQ]. Certaines études ont également démontré le lien entre ces réactions et une perception altérée de la qualité de l'air [Tamas, 2006] ainsi que des manifestations sanitaires immédiates [Wolkoff *et al.,* 2008].

Objectifs

Dans ce contexte, le projet de recherche ADOQ (Activités DOmestiques et Qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires), a été mené par le CSTB, l'IRCELYON et l'INERIS dans le but d'identifier et de quantifier les composés volatils (COVs et aldéhydes) et les particules, émis et/ou formés par des actions dites domestiques liées à l'emploi de produits ménagers et d'entretien et de pouvoir ainsi différencier la part des émissions secon-

daires. Le présent article présente la méthodologie analytique mise en œuvre pour identifier les produits d'oxydation d'un précurseur d'intérêt, le limonène, en présence d'ozone, dans le cadre de l'emploi d'un produit ménager contenant ce COV, afin de mettre en évidence la formation d'aérosols organiques secondaires.

Parallèlement au projet ADOQ, des essais ont été menés dans la chambre de simulation atmosphérique EUPHORE *(EUropean PHOtochemical REactor,* réacteur photochimique européen) située sur le site du CEAM *(Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo)* à Valence en Espagne, afin de caractériser dans des conditions maîtrisées et répétables les produits d'oxydation du limonène et d'en faciliter l'identification en atmosphère réelle intérieure.

Méthodologie et instrumentation

Méthodologie

La méthodologie employée se base sur trois approches complémentaires :

1. La caractérisation de la composition chimique par analyse du produit pur par thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse (TD-GC/MS) et des émissions du produit ménager testé en chambre d'émission dans laquelle il est déposé et en sortie de laquelle des prélèvements sont réalisés sur Tenax TA pour les COV (analyse TD-GC-MS/FID) et sur silice pré-imprégnée de DNPH pour le formaldéhyde (analyse HPLC). Deux prélèvements successifs de 30 min sont effectués.
2. La caractérisation en atmosphère simulée (Chambre EUPHORE de 200 m^3, photographie de gauche, figure 1) des produits d'oxydation du précurseur d'AOS identifié précédemment (en l'occurrence le limonène) en phase gazeuse et particulaire. L'instrumentation et les résultats des essais menés dans EUPHORE sont décrits en détail par Rossignol [2012]. Ils ont permis l'identification d'une trentaine de composés, en phase gazeuse et/ou particulaire, issus de l'oxydation du limonène, composés qui ont, par la suite, été recherchés dans les échantillons prélevés lors des campagnes réalisées en conditions réelles.
3. La mise en œuvre en conditions réelles du produit ménager dans la Maison Automatisée pour des Recherches Innovantes sur l'Air du CSTB, (MARIA), en situation réaliste (photographie de droite, figure 1). La maison expérimentale MARIA décrite en détail par Ribéron [2002], est située sur le site de Champs-sur-Marne. Elle possède cinq pièces principales dont une cuisine où le produit ménager choisi a été testé.

La campagne de mesure en conditions réelles présentée ici a été menée en période hivernale (février 2011). Au préalable, une campagne de mesure destinée à mesurer les niveaux de fond en polluant sans activité domestique génératrice de polluant mais en présence de source d'oxydant, l'ozone, a été réalisée. Afin de travailler avec une source réaliste, un épurateur d'air a été utilisé. Ce type d'instrument est en effet connu pour générer cet oxydant [Hubbard, 2005]. Les émissions primaires et secondaires du produit ménager choisi (un détergent sous forme de mousse) en situation réaliste d'emploi ont été testées en appliquant une quantité connue de produit (16,4 g) pendant 35 s sur l'évier de la cuisine de MARIA, laissée pour action pendant 15 min, puis rincée à l'éponge et à l'eau pendant 5 min. Avant et après l'action, l'épurateur d'air est en fonctionnement générant un niveau d'ozone de l'ordre de 80 $\mu g.m^{-3}$ (soit 40 ppb).



Figure 1.
Chambre de simulation atmosphérique EUPHORE (gauche), et maison expérimentale MARIA (droite).

Instrumentation mise en œuvre dans la maison expérimentale MARIA

Les compositions chimiques des phases organiques gazeuse et particulaire ont été évaluées simultanément grâce à une méthodologie innovante développée à l'INERIS et présentée en détail dans Rossignol [2012]. Cette méthodologie permet une approche globale de la matière organique secondaire atmosphérique au travers, d'une part, de la caractérisation poussée de sa composition chimique à l'échelle moléculaire et, d'autre part, de la quantification du partage des espèces semi-volatiles entre les phases gazeuse et particulaire. Ainsi, sur la base d'une analyse aisée à mettre en œuvre, la thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse, une méthode à été développée. Il s'agit de prélèvements simultanés et de dérivatisation d'échantillons gazeux sur tubes d'adsorbant, et particulaires sur filtres, pour permettre la détection et la quantification spécifiques des composés organiques oxygénés et fonctionnalisés (jusqu'à tri-fonctionnalisés) composant la matière organique secondaire.

Deux séries de prélèvements (flèches noires, figure 2), l'une pendant une heure avant l'emploi du produit ménager (noté « blanc MARIA », figure 2) et l'autre une heure à partir de l'emploi du produit, ont été réalisées. Notons que cette méthode a été mise en œuvre en atmosphères simulée et réelle.

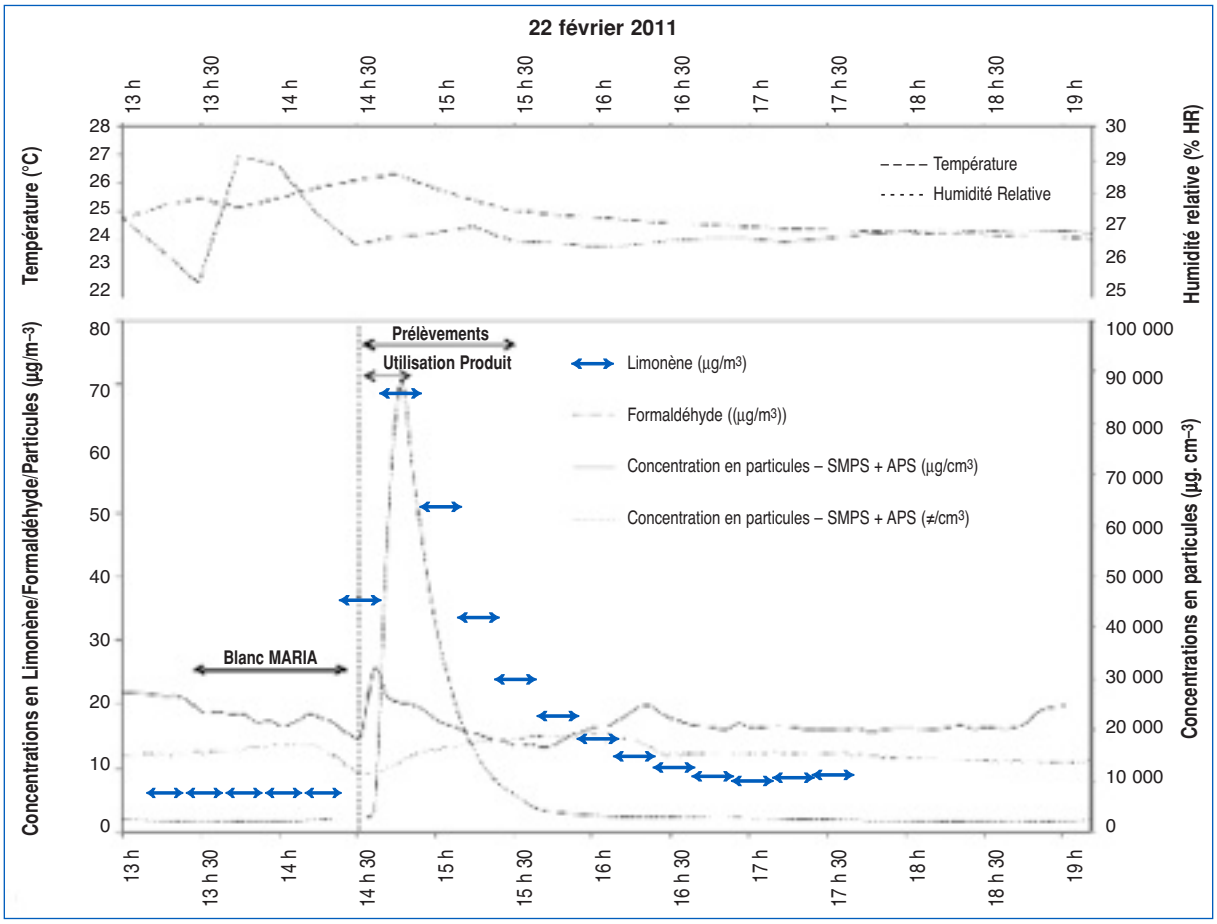


Figure 2.
Évolution temporelle des paramètres environnementaux et physico-chimiques dans la maison MARIA avant, pendant et après l'utilisation du produit ménager.
Ligne pointillée verticale : début utilisation produit. Les prélèvements gaz/particules sont repérés.

Les concentrations des COVs précurseurs d'ozone, et en particulier le limonène, ont été suivies par analyseur en continu C6-C12 Chromatotech (pas de temps 15 min, représentés par les flèches bleues, figure 2).

La granulométrie et le nombre des particules ont été mesurés par SMPS *(Scanning Mobility Particle Sizer* TSI, modèle 3080, colonne 3081, compteur 3010) et APS *(Aerodynamic particle sizer,* TSI, Modèle 3321) afin de suivre l'évolution de leurs concentrations et de leur taille en fonction des actions menées dans la maison (pas de temps 5 min).

Enfin, **les concentrations en formaldéhyde** ont été mesurées à l'aide d'un analyseur en continu, l'aérolaser dont le principe de mesure se base sur la réaction de Hantzsch correspondant à la cyclisation de la 2,4-pentanedione avec de l'ammoniac et le formaldéhyde transféré de façon continue en solution liquide légèrement acide pour former le dérivé α-α'-dimethyl-β-β'-diacetyl-pyridine. Coloré, il fluoresce. Composé contenu dans le produit ménager donc potentiellement d'origine primaire, le formaldéhyde peut également être produit de réaction de l'ozonolyse du limonène et donc d'origine secondaire [Finlayson-Pitts, 2000].

Résultats

Caractérisation du produit ménager pur

Le tableau ci-dessous présente les concentrations en formaldéhyde et limonène mesurées en chambre d'émission. L'analyse du produit pur par GC-MS montre qu'il contient, entre autres, du limonène (644 ng.µL^{-1}) mais également d'autres précuseurs potentiels comme des terpinéols (α-, β-, γ-, et 1-terpinéol, 10 008 ng.µL^{-1}) et du dihydromyrcénol (5 094 ng.µL^{-1}).

Utilisation du produit ménager dans la maison expérimentale MARIA

Évolution des principaux paramètres physico-chimiques

Ainsi que le montre la figure 2 ci-dessus, le niveau de fond (« blanc MARIA ») en particules est de l'ordre de 2 000 particules.cm^{-3} pour une concentration massique de 18 µg.m^{-3}.

Tableau 1.
Concentrations en limonène et formaldéhyde mesurées en chambre d'émission pour le produit ménager testé.

Formaldéhyde (µg m^{-3})		Limonène (µg m^{-3})	
0-30 min	30-60 min	0-30 min	30-60 min
20	8	210	2,6

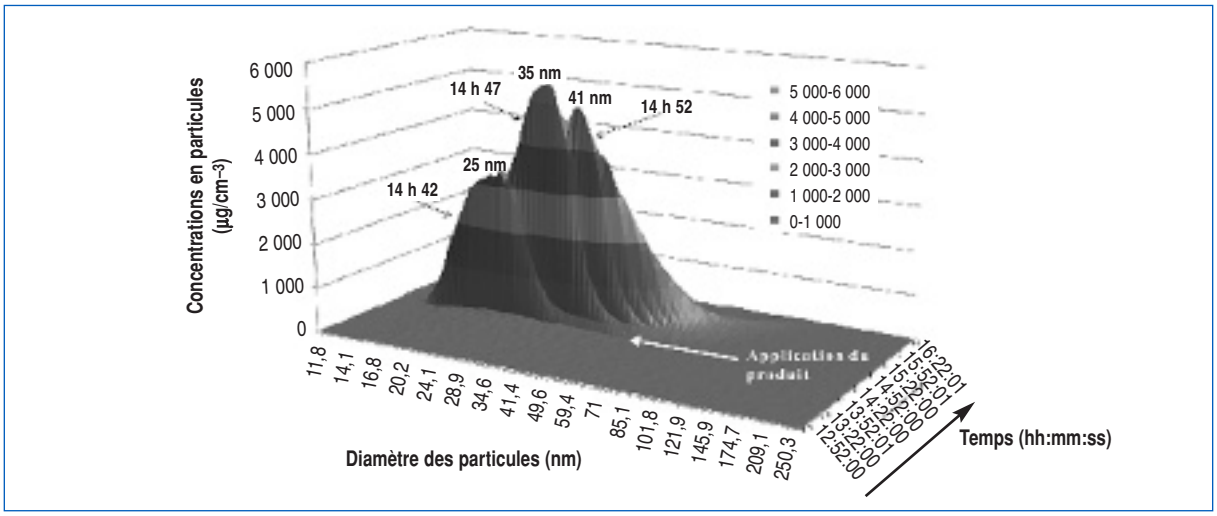


Figure 3.
Évolution temporelle de la distribution granulométrique des particules avant et après l'application du produit en présence d'ozone.

Il existe par ailleurs dans l'installation un fond permanent de limonène de l'ordre de 10 µg.m^{-3}. Pour la journée étudiée ici, ce fond est en effet de 6,5 µg.m^{-3}.

Une augmentation de cette concentration en limonène est observée dès le début de l'application du produit jusqu'à l'atteinte d'un maximum de 69 µg.m^{-3} au bout d'une quinzaine de minutes. La concentration massique en particules augmente quasi parallèlement avec un maximum de 25,6 µg.m^{-3} atteint en 5 minutes environ. Le nombre de particules augmente également, mais après l'utilisation du produit.

Un délai de quelques minutes est en effet observé entre l'application et le début de l'augmentation. Un maximum de 88 000 particules.cm^{-3} est atteint en 15 minutes. Un retour au niveau de fond est observé au bout d'une heure environ. Ce délai entre l'augmentation des concentrations en limonène et l'apparition des particules semble correspondre au temps nécessaire à l'ozonolyse du limonène et à la formation d'aérosols organiques secondaires.

De plus, comme le montre la figure 3, les particules formées successivement à l'emploi du produit ménager sont de petite taille, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, suggérant à nouveau la formation d'AOS qui, de part leur mode de formation par nucléation, présentent des diamètres de cet ordre de grandeur.

Cette formation de particules de petite taille s'accompagne d'une augmentation des concentrations en formaldéhyde.

Il est intéressant de noter que lors de l'essai mené à partir de l'emploi du même produit ménager mais sans ozone, aucune augmentation du nombre de particules n'avait pu être observée suggérant ainsi le rôle prédominant joué par cet oxydant dans la formation de particules.

Afin de confirmer cette hypothèse de formation d'AOS, les phases gazeuse et particulaire prélevées avec la méthode décrite précédemment ont été analysées.

Analyse des phases organiques gazeuse et particulaire

Ainsi, dans l'objectif d'identifier des produits de l'oxydation du limonène, l'analyse des résultats a été centrée sur la recherche des composés identifiés lors de l'essai en atmosphère simulée (EUPHORE). Les deux tableaux suivants présentent les concentrations en phases gazeuse et/ou particulaire de ces composés, mesurées sur l'heure suivant le début de l'application du produit et l'augmentation éventuellement observée par rapport au niveau de fond mesuré sur l'heure précédant l'application du produit. Dans le cas des composés pour lesquels aucun étalon n'a été disponible, seul le pourcentage d'augmentation est présenté.

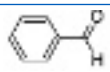
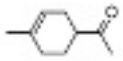
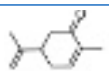
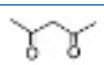
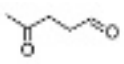
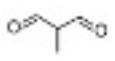
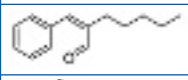
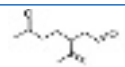
Une identification a pu être proposée pour 23 composés carbonylés détectés en phase gazeuse et/ou particulaire et pour 13 composés hydroxylés et acides carboxyliques dont 8 dans les deux phases et 5 en phase particulaire uniquement.

Parmi ces composés, trois ont été mesurés dans le produit ménager lui-même, pur, et peuvent donc être considérés comme étant d'origine primaire : l'amylcinnamaldéhyde (1,5 µg.µL^{-1} dans le produit pur), le 1-butoxypropanol (25 µg.µL^{-1} dans le produit pur) ainsi que trois isomères du dipropyleneglycol-methyl-ether (DPGME, 47 µg.µL^{-1} dans le produit pur).

Les concentrations des composés détectés en atmosphère simulée comme produits d'oxydation du limonène sont présentées en gras dans les deux tableaux précédents. Une augmentation significative de leur concentration dans l'une ou l'autre des deux phases après le début de l'application du produit peut également être observée.

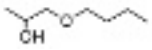
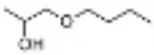
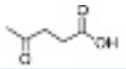
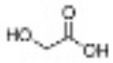
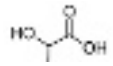
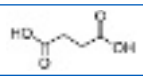
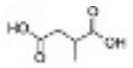
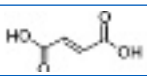
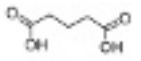
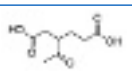
Parmi eux, la cétolimonène, le limononaldéhyde et l'acide cétolimonique (présentés en bleu dans les tableaux) peuvent être considérés comme spécifiques prouvant ainsi l'oxydation du limonène émis par le produit ménager en atmosphère intérieure et la génération de produits secondaires se partageant

Tableau 2.
Quantification des composés carbonylés en phase gazeuse et/ou particulaire à l'utilisation du produit ménager et augmentation par rapport au bruit de fond (avant utilisation du produit).

Composé	Structure	Phase gazeuse		Phase particulaire	
		Concentration (ng m^{-3})	Augmentation (ng m^{-3} ou %)	Concentration (ng m^{-3})	Augmentation (ng m^{-3} ou %)
Propionaldéhyde		1 400 ± 50	500	390 ± 20	270
Acroleine		420 ± 20	77	22 ± 1	9
Methacroeline		309 ± 9	237	18 ± 1	7
Butanal		4 500 ± 200	1 450	44 ± 2	8
Pentanal		900 ± 30	40	10 ± 1	– 25
Hydroxypropanal			281 %		120 %
Hexanal		1 800 ± 60	370	17 ± 1	– 11,5
Cycloheptanone		nd		32 ± 5	10
Cyclohexanone		2 700 ± 300	880	37 ± 6	10
Octanal		1 590 ± 30	580	320 ± 30	– 110
Benzaldéhyde		48 500 ± 500	– 1 100	490 ± 40	240
Nonanal		4 560 ± 80	1 790	710 ± 60	
Cétolimonène		930 ± 20	180	22 ± 2	16
Carvone		440 ± 50	415	1,1 ± 0,2	0,4
Glyoxal		2 300 ± 500	– 300	300 ± 200	110
Methylglyoxal		2 000 ± 500	560	300 ± 200	150
Diméthyglyoxal		2 100 ± 500	370	35 ± 5	20
2.4-pentanedione		3 700 ± 200	– 1 400	nd	
4-oxopentanal		6 300 ± 200	2 400	34 ± 2	21
2-methylpropandial		990 ± 70	270	2 000 ± 2 000	1 400
Amylcinamaldehyde		540 ± 5	app.	50 ± 10	41
Limononaldéhyde		2 120 ± 70	1 460	1,7 ± 0,1	app

nd : non détecté.
– : ni augmentation ni diminution (± incertitude).
app : apparition du composé dans l'une au l'autre des deux phases.

Tableau 3.
Quantification des composés hydroxylés et acides carboxyliques observés en phase gazeuse et/ou particulaire au moment de l'utilisation du produit ménager et augmentation par rapport au bruit de fond (avant utilisation du produit).

Composé	Structure	Phase gazeuse		Phase particulaire	
		Concentration (ng m^{-3})	Augmentation (ng m^{-3} ou %)	Concentration (ng m^{-3})	Augmentation (ng m^{-3} ou %)
1-butoxypropanol		70 000 ± 200	55 000	1 300 ± 300	1 200
Acide hexanoique		6 700 ± 200	1 900	980 ± 40	920
Isomèmes DPGME		50 000 ± 20 000	31 000	8 000 ± 2 000	7 950
Acide levulinique		4 400 ± 300	3 100	1 500 ± 500	1 499
Acide heptanoique			660	260 ± 40	250
Acide hydroxyacétique			48 %		app
Acide 2-hydro-xypropanoique			164 %		app
Acide nonanoique		1 710 ± 200	3 000	250 ± 40	app
Acide succinique		nd	–	11 ± 5	240
Acide 2-methyl-butanoique		nd	–	2,0 ± 0,9	8
Acide fumarique		nd	–	4 ± 2	1,4
Acide pentandioique		nd	–	0,8 ± 0,4	3
Acide cétolimonique		nd	–		0,3

nd : non détecté.
– : ni augmentation ni diminution (± incertitude).
app : apparition du composé dans l'une au l'autre des deux phases.

entre les phases gazeuse et particulaire. La formation d'AOS consécutive à l'utilisation d'un produit ménager contenant du limonène en présence d'un niveau d'ozone réaliste a donc été confirmée. Le nombre de particules formées est comparable aux observations de Hubbard *et al.* [2005] lors d'études similaires portant sur la formation d'aérosols dans trois logements différents au Texas, en mettant en œuvre des produits ménagers en présence d'un purificateur d'air.

Conclusion

Cette étude a mis en évidence la formation de produits secondaires liée à l'utilisation de produits ménagers contenant des COV réactifs et précurseurs d'AOS. Focalisée sur l'ozonolyse du limonène, composé largement présent dans les produits ménagers, elle a mis en valeur la formation de particules de petites tailles, aérosols organiques secondaires, mais également de COV et de formaldéhyde. L'emploi de produits ménagers peut donc représenter une source d'aérosols significative dans les atmosphères intérieures.

Cependant, alors que les phénomènes de réactivité dans l'air intérieur liés aux émissions des matériaux et produits de consommation sont maintenant avérés, l'exposition des populations qui en résulte, ainsi que les impacts sur la santé potentiellement associés sont encore peu évalués.

Ainsi, grâce à l'identification de la composition chimique de la phase particulaire secondaire et de la phase gazeuse associée, l'évaluation de la toxicité de ces composés par modélisation (Q)SAR, *(Quantitative Structure-Activity Relationship),* basée sur la représentation mathématique des interactions

chimiques complexes pouvant s'exercer entre différentes molécules, pour prédire les propriétés physico-chimiques et biologiques inconnues de diverses substances, est en cours de réalisation.

La méthodologie mise en œuvre au cours de ce travail permet la caractérisation des produits de réaction en air intérieur, en particulier l'identification des substances de formation secondaire auxquelles peuvent réellement être exposées les populations dans les environnements intérieurs. Associés à l'évaluation en cours de leur toxicité et aux travaux d'expologie menés par ailleurs à l'INERIS (connaissance des usages des produits de consommation, etc.), les risques encourus par les populations liés à l'exposition à ces substances pourront être appréciés. Le projet constitue ainsi un outil précieux pour l'identification des sources des particules, dans l'objectif de les réduire.

Remerciements

Les auteurs remercient le MEDDTL (Ministère de l'Écologie du Développement Durable des Transports et du Logement) et l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et UROCHAMP *(Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes)* pour leur support financier et l'IRCELYON pour leur participation aux campagnes dans la maison MARIA.

Références

– Directive 2008/50/CE, 2008, « Directice 2008/50/CE du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe ».
– Finlayson-Pitts B.-J., Pitts J.-N. 2000, Upper and lower atmopshere. Theory, experiment and applications.
– He C., Morawska L. *et al.,* 2004, "Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses". *Atmospheric Environment* 38 (21) : 3405-15.
– Hubbard H.-F., Coleman B.-K. *et al.,* 2005, "Effects of an ozone-generating air purifier on indoor secondary particles in three residential dwellings". *Indoor Air* 15 : 432-44.
– Jacobson M.-C., Hansson H.-C. *et al.,* 2000, "Organic atmopsheric aerosols: Review and state of the science". *Reviews of geophysics* 38 : 267-94.
– Liakos I., Sarigiannis D. *et al.,* 2009, Indoor Air concentrations of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in European environments and their potential health effects. 7th International conference on Air Quality – Science and Application, Istanbul.
– Nazaroff W.-W., Weschler C.-J., 2004, "Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants". *Atmospheric Environment* 38 : 2841-65.
– Ribéron J., O'kelly P., 2002, An experimental toll at the service of indoor air quality in housing sector. Proceedings of the 9th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Monterey, California.
– Rossignol S., Chiappini L. *et al.,* 2012, "Development of parallel sampling and analysis for the elucidation of gas/particle partitioning of oxygenated semi-volatile organics: a limonene ozonolysis study". *Atmos Meas Tech Discuss* 5 : 1153-231.
– Sarwar G., Corsi R., 2007, "The effect of ozone/limonene reactions in indoor secondary organic aerosols". *Atmospheric Environment* 41 : 959-73.
– Solal C., Rousselle C. *et al.,* 2008, VOCs and formaldehyde emissions from cleaning products and air fresheners. *Indoor Air Conference,* Copenhague, Denmark.
– Tamas G., Weschler C.-J. *et al.,* 2006, "Influence of ozone-limonene reactions on perceived air quality". *Indoor Air* 16 : 168-78.
– Weschler C.-J., 2009, "Changes in indoor pollutants since the 1950s". *Atmospheric Environment* 43 (1) : 153-69.
– Wolkoff P., Clausen P.-A. *et al.,* 2008, "Acute airway effects of ozone-initiated d-limonene chemistry: Importance of gaseous products". *Toxicology Letters* 181 (3) : 171-6.