

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
令和3年度 分担研究報告書

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化

研究分担者 田辺 新一 早稲田大学創造理工学部建築学科 教授

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会により、指針値の見直しや、新たな規制汚染物質の検討が継続的に行われている。本研究では、国内において提案された精度の高いフタル酸エステル類の測定・分析方法の国際規格化の活動や、木材をアルコールで清拭した場合の室内の知覚空気質への影響を明らかにする実験を実施した。日本が提案した方法に関する審議は ISO-16000-33・WG20 において 2021 年 9 月 20 日（月）、18 時 00 分から 21 時（日本時間）に行われた。審議結果、ISO 16000-33 の Annex B に測定・分析方法の技術的な情報等を追記することで合意した。WG 20 は 2022 年 9 月（春）に中間会議を開催して委員会原案を登録し、委員会原案投票をスキップして、2022 年 9 月にフランスで行われる国際会議で国際規格原案を確認することになった。また、木材へのアルコールの噴霧が知覚空気質および化学物質の放散に与える影響に関する研究を行った結果、アルコール塗布から長期間時間が過ぎてもスギ材から Acetaldehyde の放散が持続することが分かった。 $\alpha$ -pinene と Ethanol の酸化生成物としての Acetaldehyde は非常に少ないことから、本実験で確認された Acetaldehyde は ADH（アルデヒド脱水酵素）の酸化分解作用であることが分かった。Acetaldehyde の室内濃度が室内濃度指針値を大幅に超過する場合でも木材の中和効果が作用した場合には、空気質の悪化を人間が知覚出来ない状況があることが示された。

#### A. 研究目的

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会が継続的に開催され、指針値の見直しや新たな規制汚染物質が検討されている。また、フタル酸エステル類について改正指針値に対応して精度の高い標準試験法が開発された。これは、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて公表され、国内の規

準となっている。この精度の高い国内規格を国際規格化とするために ISO 会議に新規案を提案した。本分担研究では、この国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO/TC146(大気質)/SC6(室内空気)、ISO 16000-33 : 2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案を行っているため、その進捗情報を報告する。

また、新型コロナウイルス感染症対策として広く用いられているアルコール塗布が室内の知覚空気質およびスギ材自体の化学物質の構成変化に与える影響（以下、アルコール塗布実験）を把握することや、木材からのテルペン類酸化過程で生成されるアルデヒド類の放散メカニズムの検証を目的に溶剤を気中で化学反応をさせる実験（以下、溶剤実験）を実施した。

## B. 研究方法

### B-1 ISO-16000-33（新規格案）

研究グループによってシックハウス検討会の改正指針値に対応可能な精度の高いフタル酸エステル類の標準試験法が開発された。この試験法は日本薬学会編衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて公表された。この規格を国際標準化するために、フタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO/TC146(大気(質))/SC6(室内空気)、ISO 16000-33：2017 Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案した。そのため、2021 年度の ISO/TC146/SC6 の国際会議に参加し、国際規格化に関する審議及びその結果を確認した。

### B-2 知覚空気質の測定方法

#### 1)実験概要

図 1 にチャンバー平面図を示す。実験は計測実施している。チャンバー内物理環境は両実験ともに空気温度は 26°C、相対湿度は 60%、換気回数は 0.35 回/h を設定値とした。換気回数は JIS A1901<sup>1)</sup>の小型チャンバー法を参照した。

## 2)アルコール噴霧実験

### ①実験条件

表 1 に供試材データリストを示す。本実験では、国内の製材生産量として最も多いスギ材の移行材を供試材として選定した。供試材の試料負荷率は JIS A1901 の小型チャンバー法で定められる、壁面想定 0.5 回/h、1.4 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> と等しい試料負荷率の換気回数に対する比 (n/L 値) にする為、1.0 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> と設定した。

実験は全 3 条件で実施した。Case A をアルコール接触歴のないスギ材を使用したノーマル条件、Case B をアルコール接触歴のないスギ材にアルコール噴霧する条件、Case C をアルコール接触歴のあるスギ材にアルコール噴霧する条件とした。Case C のアルコール接触歴のあるスギ材は、チャンバー実験の 82 日前に 130 mL/m<sup>2</sup> のアルコールを塗布し乾燥させた供試材である。なお、アルコール接触歴の有無による木材自体の臭気および化学物質構成変化の違いを把握することを目的にアルコール接触歴が無い供試材とアルコール接触歴がある供試材を準備した。全供試材は製材されてから実験開始までの間は不織布で包み保管した。なお、温湿度などの物理環境はなりゆきである。

Case B,C は、無水 Ethanol を精製水で濃度 70%に希釈したアルコールを使用した。厚生労働省らがモノに付着したウイルス対策手法として推奨する濃度 70%以上 95%以下の Ethanol による消毒液の最小濃度を参照した。また、アルコール噴霧量は塔村らの実験を参考に 15 mL/m<sup>2</sup> に設定した。アルコール噴霧には一定の速度で液体が散布されるスプレーボトルを使用した。

## ②実験手順

図 2 に実験手順を示す。チャンバー実験は全 7 日間で構成され、実験初日の初めの 3 時間でそれぞれの木材初期化学物質放出量の測定を行った。その後 29 時間チャンバー内にて供試材を設置し表面条件の違いによる知覚空気質の測定およびにおい袋法を用いた知覚空気質評価を行った。設置から 32 時間後に供試材をチャンバーから取り出し、試料保管室にて 5 日間供試材を静置した後 5 日目に再度供試材の化学物質放出量の測定を行った。

## ③測定項目

表 2 に化学物質測定項目を示すチャンバー内空気は Tenax-TA 管、DNPH 管、チャコール管にサンプリングし分析を依頼した。チャンバー内空気捕集時刻はアルコール塗布条件を基準に設定し、ノーマル条件においても同様の時刻に捕集を行った。アルコール塗布直後の知覚空気質評価を目的にアルコール塗布後 15 分後に 1 回、アルコール塗布後の定常に近くなった状態の知覚空気質評価を目的にアルコール塗布後 3 時間後に 1 回捕集を行い、本動作を 1 つの供試材につき計 3 回繰り返した。また、最初のアルコール塗布から約 21 間 30 分後にも 1 回測定を行い、各条件計 7 点の化学物質分析用の空気捕集を行った。

## 2)チャンバー内臭気評価

表 3 に臭気評価項目を示す。チャンバー内空気の知覚空気質評価を目的に、臭気評価被験者によるにおい袋法を用いた臭気評価を実施した。臭気評価被験者は、20 代の学生 9 名とし、化学物質分析用空

気捕集終了時刻にチャンバー内空気を、10 L のにおい袋に捕集した。本実験は、早稲田大学「人を対象とする研究に関する倫理審査委員会」の承認（承認番号:2021-201）を得たものである。

## 3)溶剤実験

### ①溶剤条件

本実験ではテルペン類の酸化過程で分散されるアルデヒド類の分散速度を調査するために、木材の代表的なテルペン類  $\alpha$  ピネンの原液を選定した。予備実験においてアルコール塗布条件時にノーマル条件時と比較し  $\alpha$  ピネンの気中濃度が大きく減少した。アルコールの存在が、テルペン類の酸化速度を促進、または分解に作用している可能性が考えられる。

### ②実験手順

図 3 に溶剤実験手順を示す。直径 100 mm のシャーレに溶剤を 10 $\mu$ L ずつ垂らしチャンバー内に静置することで溶剤から揮発した成分を攪拌させ気中での分解や化学反応を観察する。70%濃度アルコールと  $\alpha$  ピネン原液のそれぞれの分解反応に加えて、両溶剤を混合させた際の気中化学物質濃度を測定した。

### ③測定項目

物理環境測定および化学物質の測定手法、化学物質測定項目はアルコール塗布実験と同様の項目を実施した。測定時間は設置から 3 時間後に各 1 回ずつ化学物質濃度分析用の空気捕集を行った。

## C. 研究結果

### C-1 ISO-16000-33（新規格案）

ISO/TC146/SC6 WG 20 オンライン会議で

開催された。ISO-16000-33 に対するオンライン会議は 2021 年 9 月 20 日、18:00 から 21:00 に行われた。参加者は 7 カ国から 14 名が参加した。日本の代表団は田辺新一（早稲田大学）、酒井信夫（国立医薬品食品衛生研究所）、伊藤一秀（九州大学）、金炫兌（山口大学）以上 4 名が参加した。WG 20 では、ISO16000-33 の改正案について議論が行われた。

2020 年度は、本研究のグループから「ODS 固相ディスクまたは SDB 共重合体カートリッジによるサンプリング方法と溶媒抽出・分析方法」を ISO-16000-33 の本文の 4 章に含めることを提案したが、日本から提案したフタル酸エステル類の測定・分析方法は付属書として含めることとなった。付録への参照は第 4 章の概要に記載した。新規提案は 2020 年 12 月末まで NWIP 投票が行われ、賛成を得た。

また、2021 年度も前年度と同様にオンライン会議が行われた。日本から提案された作業原案（WD）について審議され、ISO-16000-33 の Annex B に技術的な情報などを追記することで合意した。また、WG20 は来年の春に会議を開催し、委員会原案（CD）を登録することとした。委員会原案投票はスキップして、2022 年 9 月にフランスサンドニで行われる国際会議で照会原案（ISO/DIS）を審議することになった。

## C-2 測定結果

### ①化学物質分析結果

表 4 にアルコール噴霧実験での化学物質濃度分析の結果、図 3 にアルコール噴霧実験時の化学物質濃度の経時変化を示す。赤

色の数値は嗅覚閾値を超過した物質である。モノテルペン類総量およびセスキテルペン類、TVOC 濃度は定量上限値を超過した物質があることから参考値とする。

アルコール噴霧実験前後の化学物質濃度は全条件で概ね実験前の方が多かった。一方で Case B,C では Acetaldehyde において実験後の方が気中濃度は大幅に上昇した。Case C のアルコール噴霧実験前の測定では 130ml/m<sup>2</sup>のアルコール塗布から 82 日が経過していたが Acetaldehyde 気中濃度は 1680 μg/m<sup>3</sup>と高く、室内濃度指針値を大幅に超過した。Case B,C においてはアルコール噴霧から 5 日後においても Acetaldehyde 気中濃度は実験前と比較して実験後の方が高かった。

アルコール噴霧に伴う α-Pinene 気中濃度増減の要因は自然放散によるものか、アルコールの噴霧により放散が促進されているためかは、本実験では明らかになっていない。

### ② 臭気評価結果

図 4 に臭気評価経時変化を示す。空気許容度はアルコール噴霧の有無に関わらず全臭気評価時刻で受け入れられる側の申告であったが、Case A の方が Case B,C よりも全評価時刻で空気許容度の平均値は高かった。快不快申告の平均値は Case C の 31 時間時を除いて全評価時刻で、アルコール噴霧の有無に関わらず快適側の申告となった。一方で、Case A の方がアルコールを噴霧した Case B,C よりも、より臭気を快適に感じていた。

### ③溶剤実験結果

表 5 に溶剤実験化学物質分析結果を示す。α-Pinene および Ethanol の酸化過程では

Formaldehyde、Acetaldehyde、Acetone が生成することが明らかになった。木材から主に放散される  $\alpha$ -Pinene と Alcohol の気中化学反応は生じないことが明らかになった。

## D. 考察

### D-1 ISO-16000-33 (新規格案)

WG20 での国際会議後、ISO/TC 146/SC 6/WG 20 N 53 「Draft Minutes」が作成された。日本の新規提案と関連する内容は Draft Minutes 5、6、9、10 であり、内容は以下に示す。

・ WG 20 discusses Annex B, proposed by the Japanese delegation. WG 20 states that the following information should be added to the text in Annex B:

①recovery rates presented are calculated from measurements of spiked clean air samples;

②information on blank values, pre-cleaning and control of standards used.

・ The Japanese delegation is asked to include the discussed changes until the end of the year. The changes should be sent to Nicole Perschau (perschau@vdi.de).

・ WG 20 decides to have an intermediate virtual meeting in spring 2022. Date and time have to be determined.

・ WG 20 will meet again in conjunction with the meeting of ISO/TC 146/SC 6 in 2022.

また、2021 年 9 月 29 日に行われた総会では、ISO/TC 146/SC 6 decides to skip the CD Ballot for ISO/WD 16000-33 (Resolution 501)、SC 6 accepts the report of WG 20 and agrees to skip the CD Ballot for 16000-33(N857).以上の内容が決定された。付録

に Resolutions (N856), Recommendations (N52)を示す。また、ISO-16000-33 の CD として作成された Annex B を示す。

### D-2 考察

#### ・ 化学物質分析

木材に 130 mL/m<sup>2</sup>のアルコールを塗布した場合は、アルコール塗布から 82 日が経過しても Acetaldehyde 気中濃度が 1680  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と高かった。また、Case B,C はアルコール噴霧から実験後化学物質測定 of Acetaldehyde 気中濃度は、実験前化学物質測定と比較して非常に高かった。自然乾燥処理が施された無塗装のスギ材にアルコールが接触した場合には長期間 Acetaldehyde が室内濃度指針値を上回る濃度で放散し続けることが明らかになった。

#### ・ 臭気評価

木材へアルコールを噴霧した場合にはアルコールを噴霧しない場合と比較して臭気評価はわずかに低下するが、許容できる側の快適側内の変動であった。一方で、木材へアルコールを噴霧した場合にはチャンバー内の Acetaldehyde 気中濃度は室内濃度指針値を大幅に超過していることから、室内空気質の悪化を人間が知覚していないことが示された。要因として、木材から揮発するテルペン類の作用が考えられる。 $\alpha$ -Pinene はフィトンチッドの主成分とされ、悪臭を中和する作用がある。木材から放散するテルペン類が Acetaldehyde と混合することで生じた複合臭気のレベルが元の悪臭臭気よりも低下した可能性がある。

## E. 結論

### E-1 ISO-16000-33 (新規格案)

研究グループが提案した精度の高いフタル酸エステル類の測定・分析方法を国際規格化するために ISO のオンライン国際会議に参加した。フタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO 16000-33 : 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案し、現在、Annex B として委員会原案 (CD) に提案することになった。その後、委員会投票はスキップして、2022 年 9 月に開催される WG 20 で照会原案 (ISO/DIS) として審議する予定である。

## E-2 結論

スギ素地材へのアルコール噴霧が室内の知覚空気質および化学物質放散に与える影響を把握することを目的に溶剤実験およびアルコール噴霧実験を実施した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ①アルコール塗布から 82 日が経過したスギ材からは Acetaldehyde が室内濃度指針値を上回る濃度での放散が持続する。木材表面にアルコールが接触した場合は表面が乾燥していても長期間 Acetaldehyde が生成され続ける。
- ②同量のアルコールを繰り返し木材に噴霧した場合には繰り返し同程度の Acetaldehyde が生成され続ける。
- ③  $\alpha$ -pinene と Ethanol の酸化生成物としての Acetaldehyde は非常に少ないことから、本実験で確認された Acetaldehyde は ADH (アルデヒド脱水酵素) の酸化分解作用であると考えられる。
- ④ Acetaldehyde の室内濃度が室内濃度指針値を大幅に超過する場合でも木材の中和

効果が作用した場合には、空気質の悪化を人間が知覚出来ない状況があることが示された。

## F. 研究発表

### 1.論文発表

なし

### 2.学会発表

- 1) 益崎慶人,金炫兌,小金井真,田辺新一, TXIB 及び TEXANOL の放散挙動に関する研究,日本建築学会大会学術講演梗概集(東海), pp.1533-1534, 2021.9
- 2) 益崎慶人,金炫兌,小金井真,田辺新一,仕上げ材からの SVOC 放散速度測定,空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.85-88, 2021.9
- 3) Yoshihito Masuzaki, Hyuntae Kim, Makoto Koganei, Shin-ichi Tanabe, A Study on Emission Behavior of SVOC Material in Real Space Model, Healthy Buildings 2021, Honolulu HI, USA, 2022.1

## G. 知的所有権の取得状況

### 1.特許取得

なし

### 2.実用新案登録

なし

### 3.その他

なし



表一覽

表 1 供試材データ

Case	Tree Species	Locality	Felling season	Drying method	Production year	Alcohol contact	Condition
A	Japanese cedar	Tochigi Nikko	December 2017	Natural seasoning treatment (3years and 10mounths)	January 2018		Natural
B							Alcohol
C						✓	Alcohol

表 2 化学物質測定項目

DNP	Equipment	HPLC	Agilent 1260
		Column	Inertsil ODS-HL (GLscience) Silica gel with octadecyl group chemically bonded Inside diameter 3.0mm、 length 150mm、 (3μm)
		Mobile phase	A:Water、 B:Acetonitrile A:50→25% B:50→75%
		Other conditions	Extracted amount : 5mL / Material injection volume : 4μL / Column temperature : 40oC / Detector wavelength : 360nm
		Capture Flow	1.0 L/min
			Quantitative substance
Charcoal	Equipment	Thermal desorption unit	TD-100 (Markes)
		GC	Agilent 6890N(Agilent Technologies)
		GC/MSD system	Hydrogen flame ionization detector (FID)
		Column	QUADREX 007-CW Tempareture : 50°C(3min)→(5°C/min)→70°C(4min)→(15°C/min)→100°C(1min)
		Capture Flow	0.5 L/min
		Quantitative substance	Ethanol(64-17-5)
Tenax-TA	Equipment	Thermal desorption unit	TD-100 (Markes)
		GC	7890B (Agilent Technologies)
		GC/MSD system	5977 (Agilent Technologies)
		Diesob temperature (time)	270°C (10min)
		Secondary desorption temperature (time)	5°C → 280°C (20min)
		Trap conditions	Trap temperature : -150oC / Desorption temperature : 280oC / Desorption time : 2 min
	GC	Column conditions	Inert Cap-1 0.25φ × 60m f.t 1.5μm
		Temperature conditions	Initial temperature : 35°C Holding time : 2min
		Capture Flow	0.5 L/min
	Quantitative substance	α-Pinen (80-56-8)	

表3 臭気評価項目

1. Acceptability			2. Odor intensity			3. Odor hedonics								
	Clearly acceptable			No odor			Extremely pleasant							
	Just acceptable			Slight odor			Very pleasant							
	Just not acceptable			Moderate odor			Pleasant							
	Clearly not acceptable			Strong odor			Rather pleasant							
				Very strong odor			Neutral							
				Overpowering odor			Rather unpleasant							
							Unpleasant							
							Very unpleasant							
								Extremely unpleasant						
4. Odor stimulation						5. Odor Relaxing effects								
	No stimulation						Extremely relaxable							
	Slight stimulation						Very relaxable							
	Moderate stimulation						Relaxable							
	Strong stimulation						Rather relaxable							
	Very strong stimulation						Neutral							
	Overpowering stimulation						Rather unrelaxable							
							Unrelaxable							
										Very unrelaxable				
										Extremely unrelaxable				

表4 アルコール噴霧実験化学物質濃度分析結果

Elapsed time time from alcohol application	3h			3h40min			6h40min			26h40min			27h20min			30h20min			31h			34h			Olfactory threshold [µg/h]
	normal			1st spraying			normal			1st spraying			normal			2nd spraying			normal			3rd spraying			
Condition	A-1	B-1	C-1	A-2	B-2	C-2	A-3	B-3	C-3	A-4	B-4	C-4	A-5	B-5	C-5	A-6	B-6	C-6	A-7	B-7	C-7	A-8	B-8	C-8	
Toluene	4.4	6.6	3.7	2.9	12.2	3.0	2.4	9.5	2.2	0.9	3.3	1.1	0.9	15.0	2.2	<0.8	9.1	1.7	0.8	7.8	1.6	0.8	5.7	1.2	1.5
Ethylbenzene	2.5	<0.8	<0.8	1.8	2.1	0.9	1.4	1.2	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	3.9	0.8	<0.8	2.0	<0.8	<0.8	1.6	<0.8	<0.8	0.9	<0.8	0.8
Xylene	2.6	1.0	1.5	1.9	2.9	1.2	1.5	1.7	0.9	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	4.7	1.2	<0.8	2.5	0.8	<0.8	1.8	0.9	<0.8	1.2	<0.8	1.7
Styrene	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	0.9	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	0.9	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	0.2
α-Pinene	1.1	15.2	7.8	1.0	3.6	2.5	1.3	10.8	5.9	0.9	14.8	7.7	1.0	3.7	1.5	0.9	8.2	4.3	0.9	2.2	1.4	1.0	6.3	3.8	0.1
β-Pinene	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	0.2
3-Carene	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	-
Nonanal	1.8	0.9	3.5	0.9	<0.8	4.0	1.3	1.2	2.5	1.6	<0.8	1.4	0.9	<0.8	2.7	0.8	<0.8	1.8	<0.8	<0.8	2.5	1.0	1.2	1.6	2.0
Tetradecane	0.9	1.4	1.9	<0.8	4.7	4.7	0.8	3.4	3.1	<0.8	1.1	1.4	<0.8	3.3	2.6	<0.8	2.4	1.8	<0.8	2.7	2.2	<0.8	2.2	1.7	-
Hxanal	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	0.8	<0.8	0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	8.0
Heptanal	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	0.0
Total content of monoterpenes	10.7	24.0	14.1	7.0	10.4	9.3	8.2	19.7	9.7	9.8	19.5	11.0	8.9	13.7	2.8	6.6	13.2	8.6	4.7	6.6	6.5	7.2	12.1	8.4	-
Total content of sesquiterpenes	18400	31600	15500	17100	15000	7730	16000	22800	11900	12000	20900	10400	11300	10200	4920	10700	15800	8200	10100	7470	4010	10600	13500	6610	-
T-VOC	16900	29100	14000	14300	12600	6460	14000	20300	10100	10400	18600	8790	9550	8730	3970	8640	13600	6840	8270	5730	3110	9120	10800	5160	-
Formaldehyde	18.2	7.7	14.1	17.6	6.8	10.6	16.5	8.3	13.3	13.1	6.1	10.6	12.8	5.6	8.1	12.7	6.4	10.7	12.1	5.7	7.5	12.0	6.3	9.9	6.1x10 <sup>2</sup>
Acetaldehyde	317.9	313.7	1680.0	330.1	2830.0	1870.0	338.1	9080.0	7900.0	178.2	8960.0	7230.0	174.0	4770.0	3020.0	160.2	9200.0	9200.0	150.9	7830.0	4270.0	140.3	9370.0	8990.0	2.7
Ethanol	<320	2430	4000	<320	541000	400000	<320	308000	236000	<320	10800	14400	<320	782000	397000	<320	480000	282000	<320	810000	586000	<320	488000	397000	-

表5 溶剤実験化学物質分析結果

Substances	Pattern1	Pattern2	Pattern3
	$\alpha$ -Pinene	Ethanol	$\alpha$ -Pinene and Ethanol
Formaldehyde	2.7	2.3	2.5
Acetaldehyde	1.4	1.7	2.0
Acrolein	<1.0	<1.0	<1.0
Aceton	3.4	2.8	3.8
Propionaldehyde for synthesis	<1.0	<1.0	<1.0
Crotonaldehyde	<1.0	<1.0	<1.0
iso-Butyraldehyde	<2.0	<2.0	<2.0
Benzaldehyde	<1.0	<1.0	1.7
iso-Valeraldehyde	<1.0	<1.0	<1.0
n-Valeraldehyde	<1.0	<1.0	<1.0
o-Tolualdehyde	<3.0	<3.0	<3.0
Hexaldehyde	<1.0	<1.0	<1.0
2,5-Dimethylbenzaldehyde	<1.0	<1.0	<1.0
$\alpha$ -Pinene	8900	<20.0	9150
Ethanol	<320	3430	3380

図一覧

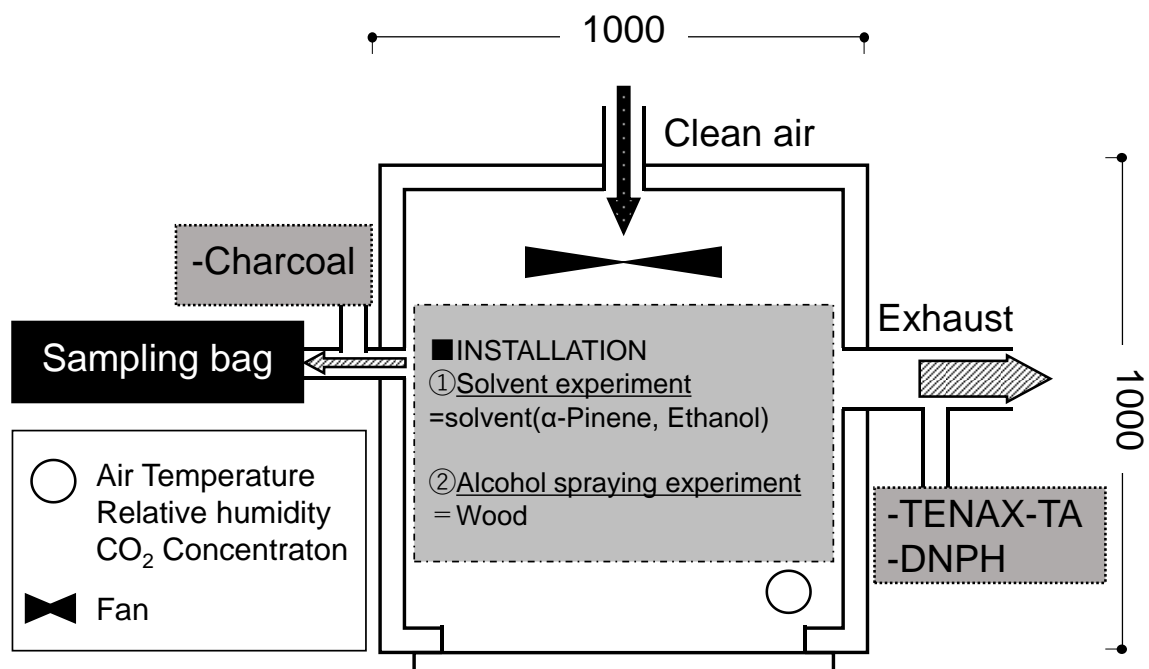


図1 チャンバー平面図

A) アルコール塗布実験

樹種：スギ材（同じ樹から製材された自然乾燥木材、移行材）  
表面条件：a. ノーマル条件（そのまま） b. アルコール塗布条件

表面条件	a. ノーマル条件	b. アルコール塗布条件 130ml/m <sup>2</sup>
アルコール接触経歴	無し	無し / アルコール塗布から2か月後
部材ID	A	B / C

アルコール塗布の繰り返しとテルペン類・アルデヒド類気中濃度変化

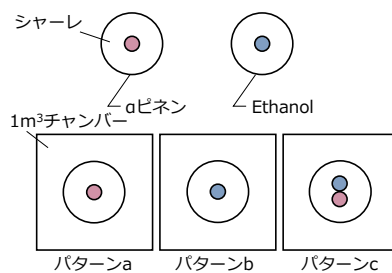


化学物質分析・臭気評価

図2 アルコール塗布実験手順

B) 溶剤実験

③ αピネンとエタノールの原液を使用した  
気中反応実験 @1m<sup>3</sup>チャンバー



化学物質分析

図3 溶剤実験手順

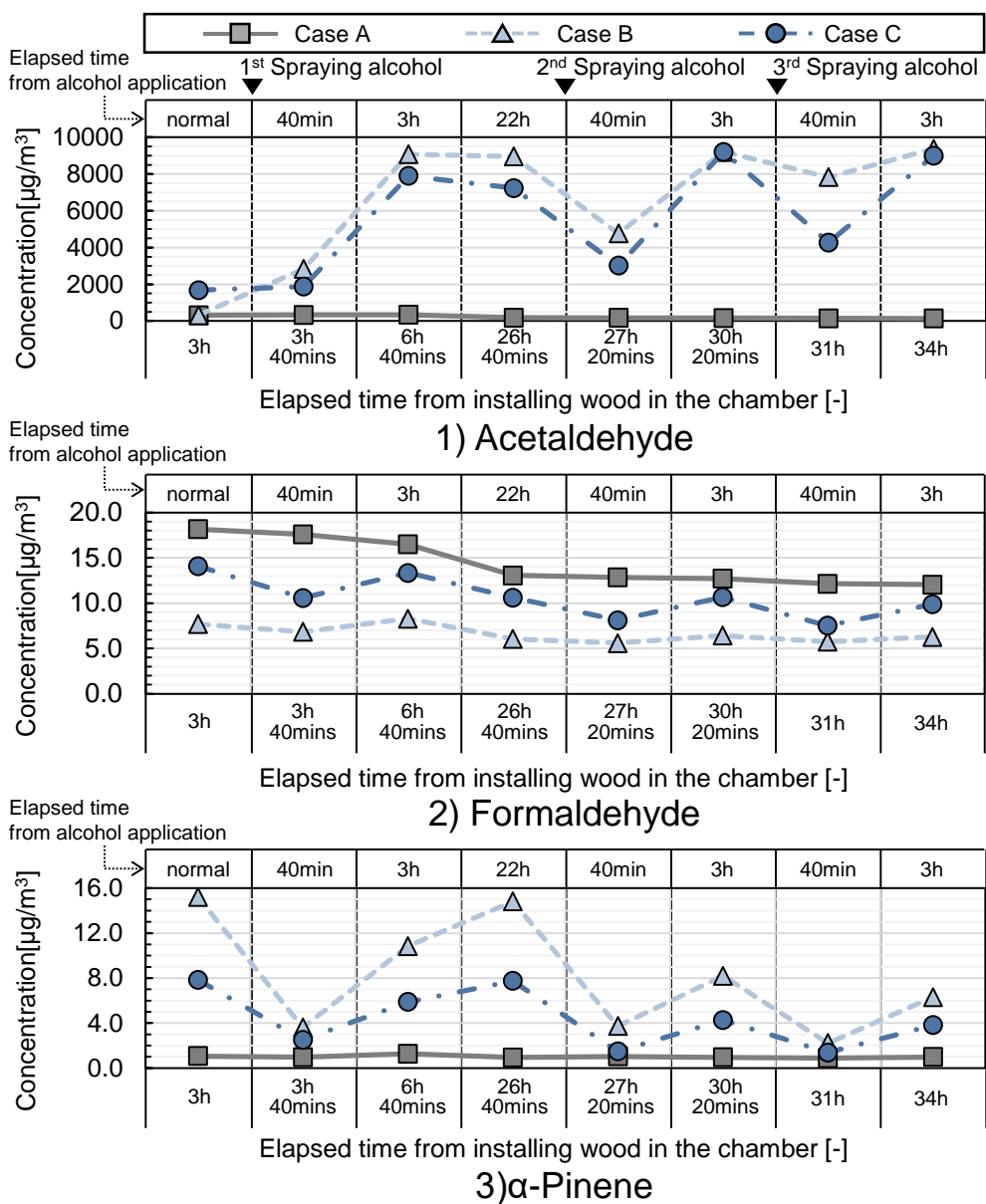


図3 アルコール噴霧実験化学物質濃度の経時変化

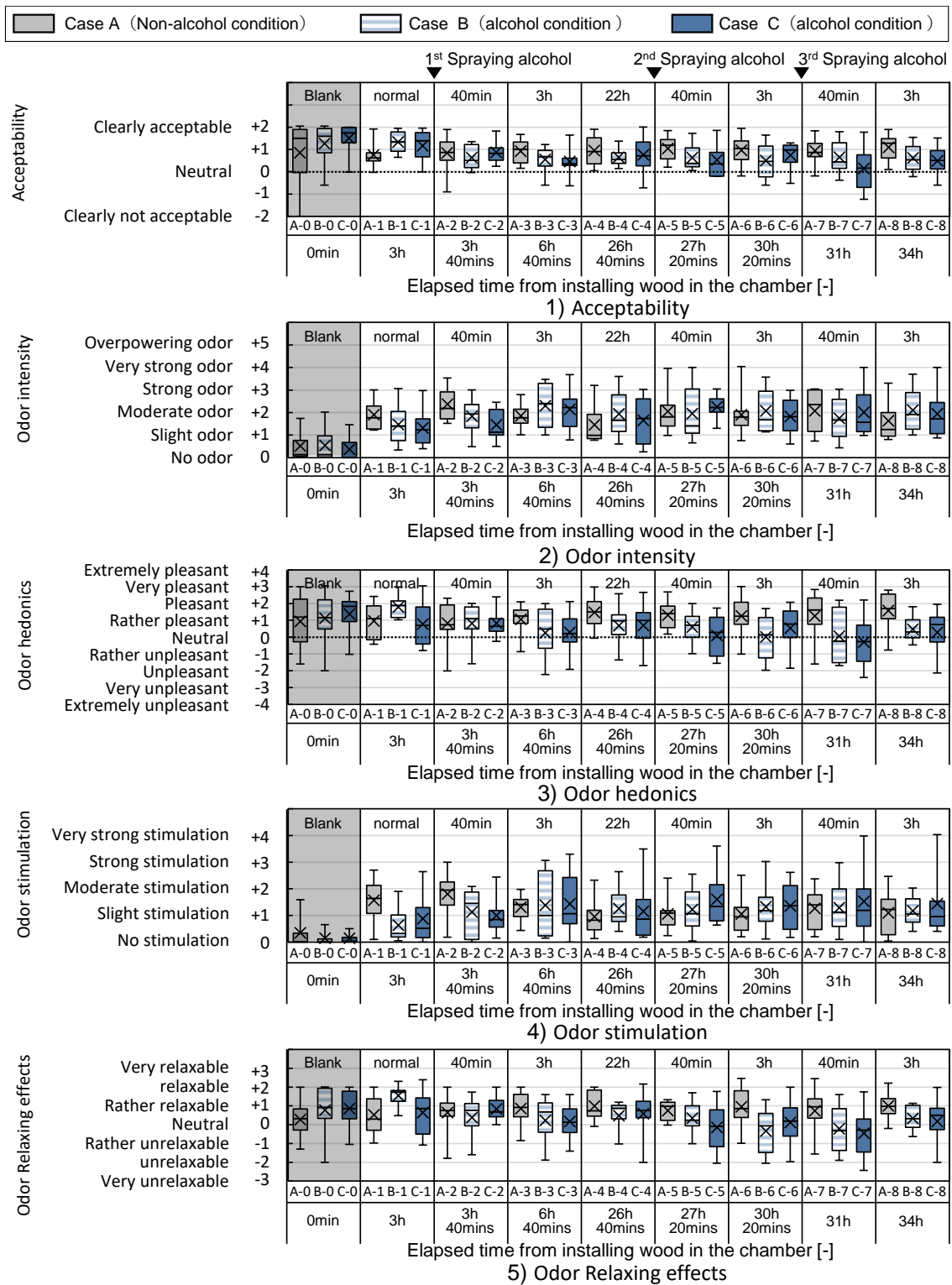


図4 臭気評価経時変化

【参考文献】

- 1) JIS A 1901:2015, Determination of the emission of volatile organic compounds and aldehydes by building products -- Small chamber method, Japanese Industrial Standards, 2015 (in Japanese)
- 2) 厚生労働省, 経済産業省, 消費者庁: 新型コロナウイルスの消毒・除菌方法について (厚生労働省・経済産業省・消費者庁特設ページ)  
[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/syoudoku\\_00001.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/syoudoku_00001.html)  
(accessed 2021-9-20)
- 3) Tohmura, Si., Ishikawa, A., Miyamoto, K. et al. Acetaldehyde emission from wood induced by the addition of ethanol. *J Wood Sci* 58, pp.57~63, 2012

**Meeting of ISO/TC 146/SC 6  
"Indoor air"**

Web conference  
29 September 2021

**Resolutions (N856)**

Resolution 501

ISO/TC 146/SC 6 decides to skip the CD Ballot for ISO/WD 16000-33.

**Draft Minutes (N857)**

13 Report of WG 20 – Determination of phthalates

Elisabeth Hösen informs that WG 20 has met on 20 September 2021. WG 20 asks SC 6 to skip the CD Ballot for 16000-33.

Shinobu Sakai adds that a new measuring method has been added as an informative annex and no major changes took place in the main document.

SC 6 accepts the report of WG 20 and agrees to skip the CD Ballot for 16000-33.

**Meeting of ISO/TC 146/SC 6/WG 20  
"Determination of phthalates"**

Web conference  
20 September 2021

**Recommendations (N52)**

Recommendation 36

ISO/TC 146/SC 6/WG 20 asks the Japanese and the British delegations to include the discussed changes.

**Draft Minutes (N53)**

5. WG 20 discusses **Annex B**, proposed by the Japanese delegation. WG 20 states that the following information should be added to the text in **Annex B**:

- recovery rates presented are calculated from measurements of spiked clean air samples;
- information on blank values, pre-cleaning and control of standards used.

6. The Japanese delegation is asked to include the discussed changes until the end of the year. The changes should be sent to Nicole Perschau (perschau@vdi.de).

ISO/TC 146/SC 6 WG20

COMMITTEE DRAFT Ver. 1.1

Prepared by Shinobu SAKAI, Japan

Dec 08, 2021

**ISO**

**16000-33**

**Indoor air —**

**Part 33:**

**Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**

*Air intérieur —*

*Partie 33: Détermination des phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM)*

**Annex B**  
(informative)

**Sampling by adsorption with ODS solid phase disk or SDB copolymer cartridge**

**B.1 Apparatus, operating materials and chemicals**

**B.1.1 Sampling system**, according to [Figure B.1](#) and [B.2](#).

**B.1.2 Pump**, suitable for a volume flow of approximately 2 l/min or 10 l/min under the conditions of the sampling, recommended sampling volume of approximately 2.88 m<sup>3</sup> to 14.4 m<sup>3</sup> in 24 h.

**B.1.3 Gas volume meter**, the maximal measurement inaccuracy shall not exceed 5 %.

**B.1.4 ODS solid phase disk**, 47 mm in diameter. The filter was rinsed with fresh acetone five times and dried on clean bench prior to use then installed in an aluminum holder.

**B.1.5 SDB copolymer**, (mesh 30/60; 400 mg) was cleaned and packed into glass tube (length = 21 mm; diameter = 19 mm) before shipping, so that it could be used without further cleaning. The cartridge was installed in an aluminum holder.

**B.1.6 Sampler holder**, parts of the holder for the solid phase disk or cartridge that contact the sampler should comprise Teflon®.

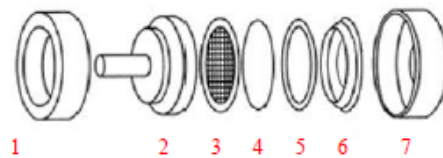
**B.1.7 Glass centrifuge tube**, 10 ml.

**B.1.8 Laboratory sampling facilities**, hygrometer, thermometer, barometer.

**B.1.9 Solvent**, acetone for residual agricultural chemical test, free of blank values (solvent shall be tested for the absence of phthalate blank values).

**B.1.10 Internal standards**, suitable are, e.g. the ring-deuterated compounds D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP as well as the non-deuterated diallyl phthalate (DAIP); see [Clause 5](#) and [Table 3](#).

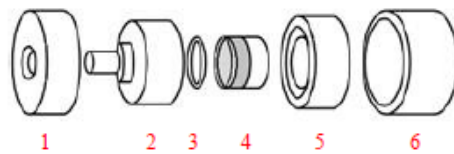
**B.1.11 GC-MS**, gas chromatographic (GC) system, fitted with a mass spectrometric (MS) detector.



**Key**

- 1 Pump side cap (made of aluminium)
- 2 Screen holder (made of Teflon®)
- 3 Support screen (made of Teflon®)
- 4 Solid phase disc
- 5 O-ring (made of Teflon®)
- 6 Solid phase disc retainer (made of Teflon®)
- 7 Air sampling side cap (made of aluminium)

**Figure B.1 — Scheme of holder for solid phase disk**



**Key**

- 1 Pump side cap (made of aluminium)
- 2 Cartridge holder (made of Teflon®)
- 3 O-ring
- 4 SDB copolymer cartridge
- 5 Cartridge retainer (made of Teflon®)
- 6 Air sampling side cap (made of aluminium)

**Figure B.2 — Scheme of cartridge holder**

## B.2 Sampling

After installing the solid phase disc or cartridge in the sampler holder, wrap the entire holder assembly with aluminium foil, put in a closed metal container and carry to the measurement site. Then, prepare two identical holders separately, one for the operation blank (to be kept in the analysis facilities until sampling is completed), the other for transport to the measurement site and intended as the travel blank.

For sampling, place the holder 1.2 to 1.5 m above the measurement site and connect it to the suction pump. Run the suction pump and collect the sample air at a flow rate of 2 l/min to 10 l/min for 8 to 24 h.

After sampling, detach the holder from the suction pump, wrap in aluminium foil, store in a closed metal container and transport back to the analysis facilities. The holder for the travel blank test should be handled in the same manner as the sampling holders, minus the air sampling procedure.

Furthermore, record the weather conditions at the time of measurement (such as air temperature, humidity and pressure) and the sampling details (such as start and end time of air sampling and volume of air sampled).

**NOTE** For the solid phase disc holder, disassemble the parts into pieces, place them in a metal bucket or glass beaker before use, perform ultrasonic cleaning in acetone for 10 min, air dry and assemble the cleaned solid-phase disc. At that time, use a pincette that has been ultrasonically cleaned in acetone for 10 min. Cartridge holders do not require cleaning before use. When mounting the cartridge in the holder, wash your hands with soap and be careful not to directly touch the air sampling side of the cartridge.

The operation blank test is performed to confirm the extent of contamination from the environment in the preparation of the test solution.

The purpose of the travel blank test is to confirm the extent of contamination during the time from sampling to sample solution analysis. In the case the travel blank value is equal to or lower than the operation blank value, it is confirmed that there is no contamination during transfer. If the travel blank value is larger than the operation blank value, contamination occurred during transport and the origin of contamination should be pursued. Measures should be taken to prevent contamination during the retest. In calculating the concentration in air, the travel blank value is subtracted from the measured value.

### B.3 Test solution preparation

Remove the solid phase disc from the holder and fold it into a glass centrifuge tube. Remove the cartridge from the holder and transfer the internal SDB copolymer resin to a glass centrifuge tube. Add 5 ml of acetone and 5  $\mu$ l of internal standard solution to the centrifuge tube extract ultrasonically for 20 min and centrifuge at 2,500 rpm for 10 min; then, use the supernatant as the test solution.

### B.4 Blank test

In the blank test with ODS solid phase disk and SDB copolymer cartridge, DEP, DBP, and DEHP were detected from all adsorbents (Table B.1), while the two other target phthalates – DiBP and BBP – were not detected.

**Table B.1 — Blank values of phthalates in each adsorbent ( $n=3$ ; ng  $\pm$  s.d.)**

Analyte	ODS disk A	ODS disk B	SDB cartridge
DEP	2.0 $\pm$ 0.10	2.6 $\pm$ 0.20	1.3 $\pm$ 0.20
DiBP	<0.2	<0.2	<0.2
DBP	23.6 $\pm$ 3.0	30.1 $\pm$ 4.5	10.1 $\pm$ 1.5
BBP	<1.0	<1.0	<1.0
DEHP	23.0 $\pm$ 5.6	32.7 $\pm$ 4.4	13.7 $\pm$ 2.8
Internal standards: D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP			

### B.5 Recovery test

Recovery test was performed using the deuterated phthalates. Each adsorbent was spiked with 0.5  $\mu$ g of D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, and D4-DEHP. Then, indoor air was passed through at a flow rate of 2 l/min or 10 l/min for 24 h (corresponding to an air volume of 2.88 m<sup>3</sup> or 14.4 m<sup>3</sup>;  $n = 3$ ). After air was passed through, the adsorbents were extracted by ultrasonication for 10 min using 10 ml of acetone. A 5 ml aliquot of the extract was then concentrated under nitrogen to 0.5 ml. the internal standards that were added the 5 ml extract before concentration were D10-Fuloranthen for the recovery test. After GC-MS analysis, the percentage recoveries were calculated.

Table B.2 shows the recovery of deuterated phthalates spiked to the adsorbents, after passing through indoor air (2.88 m<sup>3</sup> or 14.4 m<sup>3</sup>). The percentage recoveries were in the range 89.7-95.5% at the air sampling of 2.88 m<sup>3</sup> and 85.9-100% at the air sampling volumes of 14.4 m<sup>3</sup>, indicating that the deuterated phthalates were almost quantitatively recovered from any of the adsorbents.

**Table B.2 — Recovery of deuterated phthalates ( $n=3$ ; ng  $\pm$  s.d.)**

Analyte	ODS disk A	ODS disk B	SDB cartridge
Air volume: 2.88 m <sup>3</sup> (2 l/min for 24h)			
D4-DEP	95.5 $\pm$ 1.9	94.2 $\pm$ 4.8	93.3 $\pm$ 8.6
D4-DBP	94.8 $\pm$ 4.7	92.1 $\pm$ 6.8	92.1 $\pm$ 7.8
D4-BBP	93.1 $\pm$ 1.5	92.0 $\pm$ 3.4	91.0 $\pm$ 6.8
D4-DEHP	91.8 $\pm$ 3.4	91.8 $\pm$ 4.5	89.7 $\pm$ 6.6
Air volume: 14.4 m <sup>3</sup> (10 l/min for 24h)			
D4-DEP	96.5 $\pm$ 2.6	90.2 $\pm$ 6.8	94.6 $\pm$ 4.2
D4-DBP	98.6 $\pm$ 3.9	92.1 $\pm$ 5.4	93.8 $\pm$ 2.8
D4-BBP	92.8 $\pm$ 4.2	92.0 $\pm$ 3.4	92.3 $\pm$ 5.8
D4-DEHP	100 $\pm$ 5.0	90.6 $\pm$ 4.8	85.9 $\pm$ 4.5
Internal standards: D <sub>10</sub> -Fuloranthen			

## B.6 Interlaboratory validation study

To establish the method performance characteristics, an interlaboratory validation study was carried out<sup>[34]</sup>.

Accuracy, which was determined by the recovery study, was evaluated by preparing two kinds of adsorbents (ODS filters and SDB cartridges) spiked with 4 ug of DBP and DEHP. Table B.3 shows the results of intra- (within) and inter- (between) reproducibility in the recovery test.

In the case of DBP, the recoveries were between 85.3 and 107.9% (ODS filters), and 92.1 and 105.0% (SDB cartridges). In the case of DEHP, the recoveries were between 84.5 and 107.3% (ODS filters), and 73.3 and 103.3% (SDB cartridge).

The within-laboratory reproducibility, relative standard deviations (RSD<sub>r</sub>), of DBP were 2.1–13.6% for ODS filters and 2.0–7.5% for SDB cartridges. RSD<sub>r</sub> of DEHP were 4.0–20.7% for ODS filters and 0.8–8.1% for SDB cartridge. On the

other hand, the interlaboratory reproducibility, relative standard deviation ( $RSD_R$ ), of DBP was 8.6% for ODS filters and 5.1% for SDB cartridges, while  $RSD_R$  of DEHP was 9.7% for ODS filters and 13.1% for SDB cartridges.

The interlaboratory reproducibility ( $RSD_R$ ) values were compared with the predicted levels of precision obtained from the Horwitz equation. The predicted  $RSD_R$  was calculated to be 16.55%, according to the Horwitz equation. The HorRat value—the ratio of  $RSD_R$  (measured) to the predicted  $RSD_R$  (Horwitz)—gives a comparison between the actual precision and the precision predicted by the Horwitz equation. The HorRat values ranged from 0.31 to 0.79 (Table B.3).

**Table B.3 Recovery, repeatability, and reproducibility of the method calculated using two adsorbents spiked with DBP and DEHP ( $n = 5$ )**

			Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab E
DBP	ODS filter	Recovery (%)	103.5	101.1	107.9	85.3	101.6
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	3.0	2.1	2.8	8.4	13.6
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	8.6				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.52				
	SDB cartridge	Recovery (%)	96.3	102.0	100.1	92.1	105.0
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	6.9	2.0	7.5	4.5	2.3
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	5.1				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.31				
DEHP	ODS filter	Recovery (%)	107.3	104.8	95.0	91.7	84.5
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	4.2	4.0	4.8	6.7	20.7
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	9.7				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.59				
	SDB cartridge	Recovery (%)	96.6	103.3	85.4	97.9	73.3
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	6.6	1.9	8.1	2.3	0.8
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	13.1				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.79				