

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
総合研究報告書

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

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が継続し、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。本分担研究では、研究班によって開発された精度の高いフタル酸エステル類の測定・分析方法に対する国際標準化活動を行っている。また、シックハウス検討会で新規性物質として挙げられている代替物質に関する建材からの放散実験などを行った。平成30年度は、国内に規格化されるDBP及びDEHPの測定・分析方法をISO/TC146(大気の質)/SC6(室内空気)、ISO 16000-33 : 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)」に新規提案(NWI)することを検討した。令和元年度は、ISO/TC146/SC6のWG20に日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法を紹介し、2019年度12月末まで国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法をISO-16000-33の改正案を提出した。令和2年度は、国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法がAnnex Bとして提案されることになり、今現在、ISO-16000-33の改正案としてCD（委員会投票）に進む予定である。また、平成30、31年度に建材からの放散実験を行い、2EHA、TXIBは接着材から、断熱材は2E1HおよびDBP、DEHP、TXIB、TEXANOL、DINPが放散されていることが確認された。特に、TXIB、TEXANOLは水性ペイントから放散速度が高かった。令和2年度の分担研究では、実空間モデルにおける建材からの放散挙動実験を行った。その結果、DBP、DEHPより沸点が低いTEXANOLは資料負荷率の増加につれ、気中濃度も増加傾向であり、DBP及びDEHPの気中濃度より約34～105倍高く測定された。

A. 研究目的

最近、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開催され、指針値の見直しや新たな規制汚染物質が継続的に検討されている。また、フタル酸エステル類について改正指針値

に対応可能な標準試験法が本研究班により開発された。内容は、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019にて公表されている。平成30年度から現在まで、この精度の高い測定法を国際標準とするため新規案を提案しており、この進捗状

況を報告する。また、シックハウス検討会で新規性物質として検討中であるSVOC物質を中心に建材からの放散速度を測定し、室内における放散源を把握した。また、実空間モデルにおける新規性物質として注目されるSVOC物質の放散挙動を測定した。ヒトが存在する空間での測定も行っている。本報告書では平成30年～令和2年までの研究結果を述べる。

## B. 研究方法

### 1) 国際規格化

平成30年度、日本薬学会編 衛生試験法・注解2015：追補2019にて公表された精度の高い方法をISO/TC146（大気（物質）/SC6（室内空気）、ISO 16000-33：2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案することを検討した。

令和元年度、国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法をISO/TC146（大気（物質）/SC6（室内空気）、WG20に発表し、新規提案を提出した。

令和2年度、日本から提案したISO 16000-33に提案した手法を加えることで審査が進んでいる。

### 2) 建材からの放散実験

平成30年～令和元年度は、建材からSVOC物質の放散実験を行った。対象建材は接着剤、塗料、断熱材、床材などである。測定した建材は一般住宅でよく使用されるものであり、量販店の建材売り場から購入した。表1及び2に測定対象建材の概要を示す。測定したすべての接着剤はF-4のカーペットをそれぞれ組み合わせたものである。製作手順としては、ア

ルミニウム板に接着材を塗った後、F-4のカーペットを付着した。塗料は各塗料の表紙に記載された塗り方を利用し、アルミニウム版に各2回ずつそれぞれのペイントを塗り、試験片を製作した。製作した試験片は全て7日以上室内で養生を行った後、放散速度を測定した。断熱材、PVC系床材、PVCタイル、カーペットはJISA 1904（マイクロチャンバー法）の試験片製作方法と同様に作った。

令和2年度は、実空間モデルを製作し、水性ペイントとPVC床材から気中濃度を測定した。

平成30年～令和1年度の測定方法はJISA 1904（マイクロチャンバー法）を用いた。図1にマイクロチャンバー外観を示す。図2にマイクロチャンバー測定方法の工程図を示す。マイクロチャンバーの容積は630ml（±5%）であり、入口直前にベントラインを設けることにより蓋と建材の隙間から外気がチャンバーの中に入らないようにコンタミ対策をしている。

令和2年度は実空間モデルにおけるSVOC放散挙動を測定した。測定対象建材はTEXANOL及びTXIBの放散速度が高かった水性ペイント（水性アクリルエマルション塗料）、PVC系シートを選択し、実空間モデルの内部に施工し、気中SVOC濃度を測定した。表3に実空間モデルの詳細を示す。図3に実空間モデルの写真及び配置図を示す。実空間モデルの容積は13.3(m<sup>3</sup>)であり、実空間モデルの換気回数は0.5±0.05(回/h)である。表4に実空間モデルにおける測定概要を示す。実空間モデル内の試料負荷率[L]は、水性ペイントにおいては0.4、0.7、1.0、PVCシートにお

いては0.5とし、気中SVOC濃度は各試料負荷率に対して3回測定を行った。SVOC物質の捕集にはTenax TA管を用いた。吸引量は200mL/minで、総50Lを捕集した。空気の捕集位置は実空間モデルの中央部であり、床面から1.5mの高さにした。

分析対象物質は、2EH(2-エチルヘキサノール)、D6(ドデカメチルシクロヘキサシロキサン)、BHT(ジブチルヒドロキシトルエン)、DEP(フタル酸ジエチル)、C16(ヘキサデカン)、TBP(リン酸トリブチル)、TCEP(リン酸トリス(2-クロロエチル)、DBA(アジピン酸ジブチル)、DBP(フタル酸ジ-n-ブチル)、C20(n-イコサン)、TPP(リン酸トリフェニル)、DOA(アジピン酸ジオクタチル)、DEHP(フタル酸-2-エチルヘキシル)、2EHA(2-エチルヘキシルアクリレート)、TEXANOL(テキサノール)、TXIB(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール ジイソブチラート)、DNOP(フタル酸ジ-n-オクタチル)、DINP(フタル酸ジイソノニル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)の20種類の物質である。表5にTenax TA捕集管の加熱脱着条件、表6にGC/MSの分析条件を示す。

## C. 結果

### 1) 国際規格化

平成30年度は、研究班で開発された精度の高い方法を日本薬学会編 衛生試験法・注解2015：追補2019にて国内発表することが行われた。DBP及びDEHPの測定・分析方法について取り纏めを行った。

令和元年度は、2019年10月7日～11日まで、ドイツ・ザンクトアウグスティンで行われたISO/TC146/SC6のWorking

Groupの国際会議に参加した。SC6の総会で国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を紹介した。その結果、SC6で発表した資料はWorking Group 20のDocumentとして正式に承認された。また、掲載予定の英語論文もWG20に提出することにした。SC6の総会でResolution 456として、以下の決議が行われた。今回開発された精度の高い我が国の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)」に追加することとし、改正案を作成し、2019年12月末にWG主査に改正案を提出することとなった。そして、提出を行った。

令和2年度は、新型コロナウイルス感染症のため国際会議はオンラインとなった。ISO-16000-33に対するWG20は2020年9月23日、20:30から22:00に行われた。WG20では、ISO16000-33の改正案について議論した。日本の代表団からは「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、ドイツの代表団からすでにある方法のため現状の規格案で対応できるのではないかとされたが、日本の方法は精度が高いことが述べられ、本文にその名称、Annexに詳細を記載するという結論になった。欧州ではまだ一般的に用いられていない方法であるので、本文中に全てを含むことが出来なかったが、最善の対応であったと考えている。WG20は最終的に日本から提案した精度の高いフタル酸エステ

ル類の測定・分析方法を付属書として含めることを決定した。日本からの新規提案は2020年12月末までNWIP投票が行われ、賛成を得た。今後CD(委員会投票)を提出する予定である。

## 2) 建材からの放散実験

平成30年～令和1年度の研究として、建材からのSVOC放散速度を測定した。その結果を以下に示す。

測定した建材から2E1H、DBP、C20、DEHP、DOA、DINP、TEXANOL、TXIBなどが検出された。

図4に2E1H放散速度を示す。2E1Hは床材のみではなく、接着剤、カーペット、水性ペイントから放散されている。床材F-2の放散速度は $39.46 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

図5にDBPの放散速度測定結果を示す。2019年度に測定した建材の中、壁紙W-1の放散速度は $0.87 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で最も高かった。また、床材F-1の放散速度は $0.35 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、水性ペイントP-2の放散速度 $0.30 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、その他の建材に比べて高い値であった。

図6にDEHPの放散速度測定結果を示す。測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、床材F-3であり、放散速度は $30.78 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。また、床材F-2の $22.10 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、床材F-4の $19.73 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ が測定された。

図7にTEXANOLの放散速度測定結果を示す。2019年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、水性ペイントP-2とP-3であり、放散速度が $47.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上となった。

図8にTXIBの放散速度測定結果を示す。

水性ペイントP-1の放散速度は $47.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。P-1の建材はTEXANOLの放散が少なかったものの、TXIBの放散速度は高く測定された。

図9にDINPの放散速度測定結果を示す。2019年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、 $10.3 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ となった壁紙W-2である。その他の建材からは検出されなかった。

令和2年度の研究結果は以下に示す。図10～12にそれぞれTEXANOL、DBP、DEHPの気中濃度測定結果を示す。

TEXANOLの試料負荷率L[0.4]、L[0.7]、L[1.0]において平均気中濃度はそれぞれ $8.73$ 、 $7.60$ 、 $13.60[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であった。L[0.4]及びL[0.7]の気中濃度の平均値は比較的近い値を示しているが、L[1.0]はL[0.4]及びL[0.7]に比べて1.5倍以上高い値となった。

DBP、DEHPの気中濃度は試料負荷率[L]の違いによる変化は少なかった。この理由は、DBP(沸点： $340^\circ\text{C}$ )及びDEHP(沸点： $385^\circ\text{C}$ )の場合、TEXANOL(沸点： $255^\circ\text{C}$ )に比べて揮発性が低く、気中に拡散する性質よりも壁面等に付着したり、建材表面にブリードアウトされる性質が強いためであると考えられる。また、PVCシートを用いた測定結果を以下に示す。

図13～15にTEXANOL、DBP、DEHPの気中濃度測定結果を示す。試料負荷率L[0.5]における各物質の平均気中濃度値はそれぞれ $11.60[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 、 $0.11[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 、 $0.34[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であった。TEXANOLの気中濃度は、DBP、DEHPに比べて30倍以上高く検出された。ヒトの存在する空間での測定も行われた。

## D. 考察

### 1) 国際規格化

平成 30 年度では、国内の DBP 及び DEHP 測定・分析方法の規格に対する国際規格化を検討した。

日本における DBP 及び DEHP 測定・分析方法の規格は溶媒抽出方法であるため、ISO 16000-33 規格の中、4 Sampling methods and analytical apparatus の 4.3 Sampling by adsorption and subsequent solvent extraction に該当することが確認された。

令和元年は、ISO/TC146/SC6 の WG20 に参加し、研究班が提案した国内の精度の高いフタル酸エステル類の測定・分析方法を紹介した。その結果、SC6 で発表した資料は Working Group 20 の Document として公式に認められた。また、掲載予定の英語論文も WG20 に提出することにした。さらに、SC6 の総会で Resolution 456 として、国内の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)」に追加することを想定し、改正案を作成し、2019 年 12 月末に WG 主査に改正案を提出した。

令和 2 年度は、新型コロナウイルス感染症のためオンラインによる国際会議が行われた。WG 20 では、ISO16000-33 の改正案について議論した。日本の代表団からは「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、ドイツの代表団から欧州

では使用された経験がなく、Annex に追加することで折り合うことになった。日本から新規提案された規格案は 2020 年 12 月末まで NWIP 投票が行われ、賛成を得た。今後 CD (委員会投票) を提出する予定である。

## E. 結論

### 1) 国際規格化

平成 30 年度は、日本で規格化される DBP 及び DEHP の測定・分析方法を国際規格化のために検討した。日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法を新規提案(NPWI)するためには、項目別の英文の提案書の作成が必要であると考えられた。

令和元年度は、研究班が提案した精度の高い国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を国際規格化のために国際会議に参加した。国内の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)」に追加するため、新草案を作成した。

令和 2 年度は、ISO/TC 146/SC 6/WG 20 N 45 「Recommendation」が作成された。国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法は Annex B (informative) Sampling by adsorption with ODS solid phase disk or SDB copolymer cartridge and subsequent solvent extraction として提案されることになった。今年度の成果として、2021 年 01 月 05 日に、ISO-16000-33 の NWIP(新規提案)が採択され、CD(委員会投票)の提出が予定されている。

## 2) 建材からの放散実験

平成30年～令和元年度の研究成果として、建材からSVOC放散速度を測定した。2E1Hは全ての建材から放散された。また、TXIB、TEXANOLは水性ペイント、PVC建材、カーペットや断熱材から放散され、今後室内の汚染物質として調査が必要である。特に、TXIB、TEXANOLは水性ペイントから放散速度が高かったため、一般住宅より水性ペイントをよく使用している教育施設、オフィス、病院施設などの実態調査が必要であると考えられる。

令和2年度の研究成果として、実空間モデルにおける気中濃度の測定結果、TEXANOL、TXIB、DEHP、DBP等が検出された。しかし、TXIB、TBP、TCEP、2EHA、C16についてはGC/MCの定量上限を超えたため気中濃度の定量が出来なかった。今後、GC/MCの検量線範囲の検討、空気捕集量の調整及び換気量の増加などを検討する。また、水性ペイントのような蒸散型建材の場合、試験片の制作後、養生期間などを検討する必要がある。DBP、DEHPより沸点が低いTEXANOLは、資料負荷率の増加につれ、気中濃度も増加傾向であった。また、DBP、DEHPの気中濃度より約34～105倍高く測定されたため、呼吸によるリスクが高いと予測される。今後、気中濃度とハウスダスト中濃度を測定することで、ヒトを含む実際の空間における汚染状態を調べる必要がある。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

## 2. 学会発表

- 1) Hyuntae Kim, Shin-ichi TANABE, Makoto Koganei, The emission rate of newly regulated chemical substances from building materials, IAQVEC 2019, 10th INT. conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy conservation in building, Bari Italy USB #120, 2019.9
- 2) 小谷菜緒、金炫兌、田辺新一、小金井真、建材から発生する未規制物質の放散速度に関する調査、日本建築学会中国支部研究発表会、2020.3
- 3) 益崎慶人、金炫兌、小金井真、田辺新一、実空間モデルにおけるSVOC物質の放散挙動に関する研究、日本建築学会中国支部研究発表会、Vol.44, pp. 345-348, 2021.3

## 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

表一覧

表1 2018年度に測定した建材の概要

種類	品名	サンプリング名
接着剤	ボンドF L200	AF4-1
	ベンリダインNTR	AF4-2
塗料	オールマイティーNeo	P-1
	アトムハウスペイント	P-2
	サンデーペイント	P-3
断熱材	発砲スチロール	S-1
床材	PVC①	F-1
	PVC②	F-2
	PVC タイル	F-3
	カーペット	F-4

表2 2019年度に測定した建材の概要

建材	商品名	サンプリング名
接着剤	ウッドシール	AF4-1
	ボンドコークホホワイト	AF4-2
	ボンドK120	AF4-3
	速乾ボンドG10Z	AF4-4
	ボンドG103	AF4-5
床材	リノベシート 白ペンキ木柄	F-1
	吸着クッションフロア	F-2
	クッションフロア KF504-S	F-3
	クッションフロア KF528-S	F-4
水性塗料	水性インテリアカラー	P-1
	水性建物用	P-2
	水性バリューコート	P-3
壁紙	プラスチック障子紙	W-1
	補修用カベ紙 HK-16	W-2

表3 実空間モデルの詳細

材料	構造用合板	
大きさ(mm)	2700×2700×1800	
容積(m <sup>3</sup> )	13.3	
各部位の面積(m <sup>2</sup> )	壁	17.6
	床	7.3
	天井	7.3

表 4 実空間モデルにおける測定概要

建材	種類	試料負荷率 [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	測定回数	サンプリング名
水性塗料	-	-	-	BL
	水性 ペイント	L[0.4]	1 回目	①
			2 回目	②
			3 回目	③
		L[0.7]	1 回目	①
			2 回目	②
			3 回目	③
		L[1.0]	1 回目	①
			2 回目	②
3 回目			③	
床材	PVC シート	L[0.5]	1 回目	①
			2 回目	②
			3 回目	③

BL:ブランク値

表 5 加熱脱着の条件(GERSTEL TDS A)

加熱脱着条件	280 °C (10 min)
トラップ温度	-60 °C
注入温度	325 °C (5 min)

表 6 GC/MS の分析条件

使用機器(GC/MS)	Agilent 6890N / 5973 inert
カラム	Inert Cap IMS 30m×0.25mm×0.25μm <sup>df</sup>
GC オープン温度	50°C(2min)→10°C/min→320°C(5min)
スプリット比	低濃度 : splitless、高濃度 : 50 : 1
測定モード	SCAN
SCAN パラメータ	m/z 29(Low)~550(High)
検出器温度	230°C



図一覧



図1 マイクロチャンバー外観

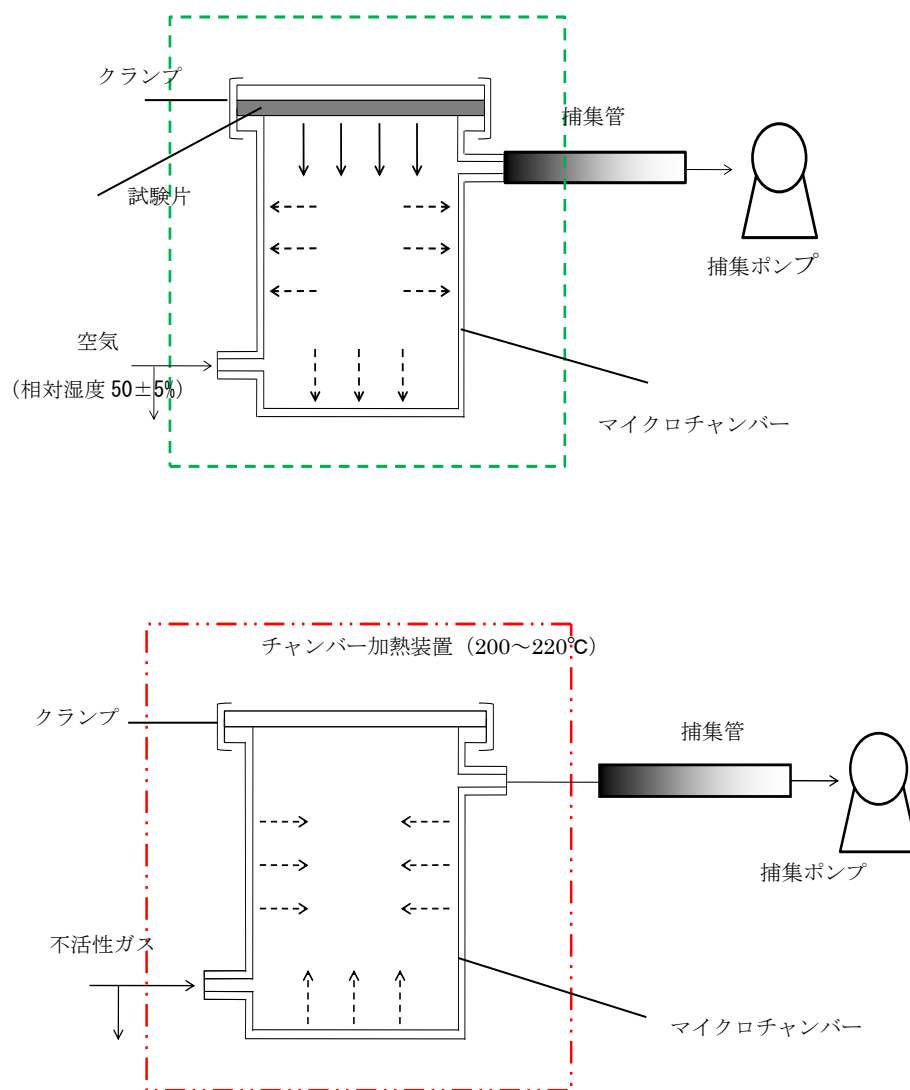


図2 マイクロチャンバー測定方法の工程図

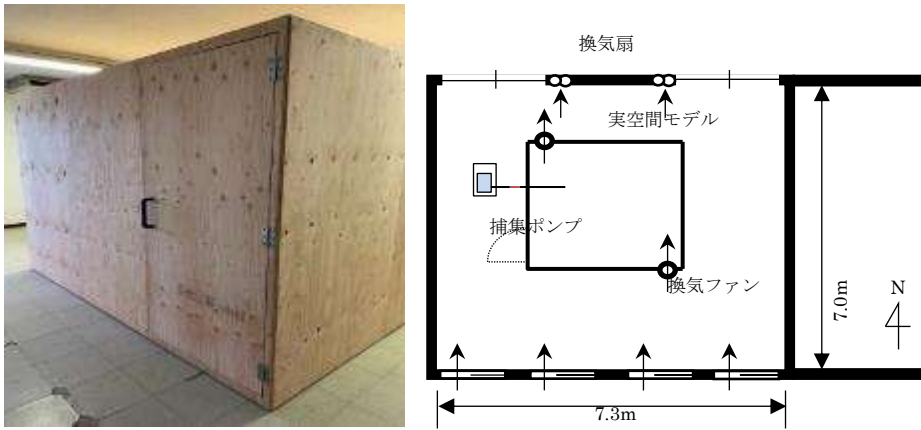


図3 実空間モデルの写真及び配置図

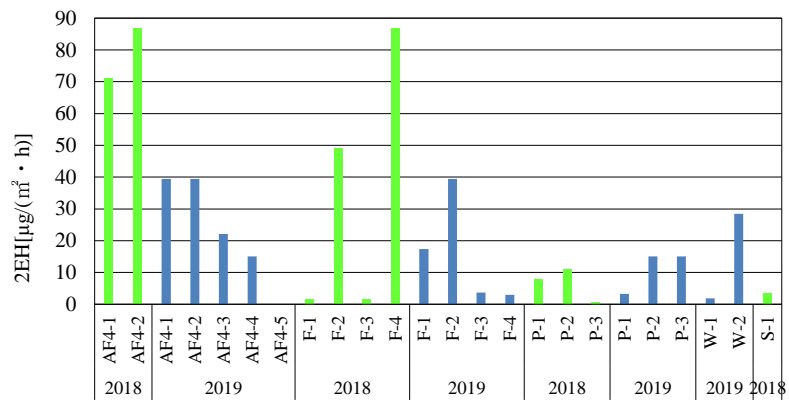


図4 2EH放散速度結果

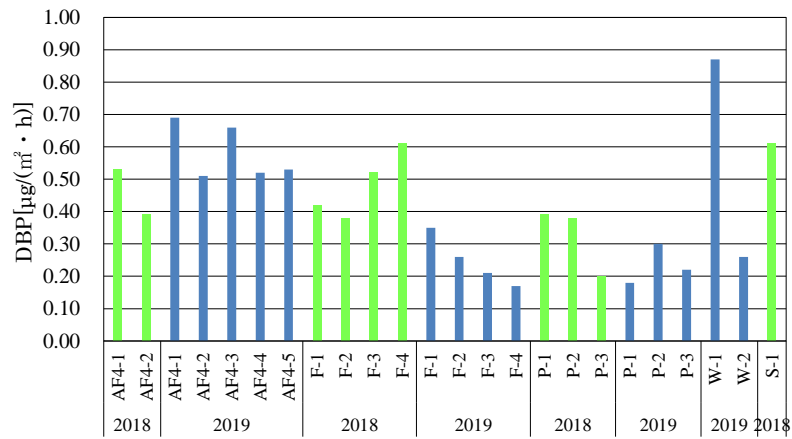


図5 DBP放散速度結果

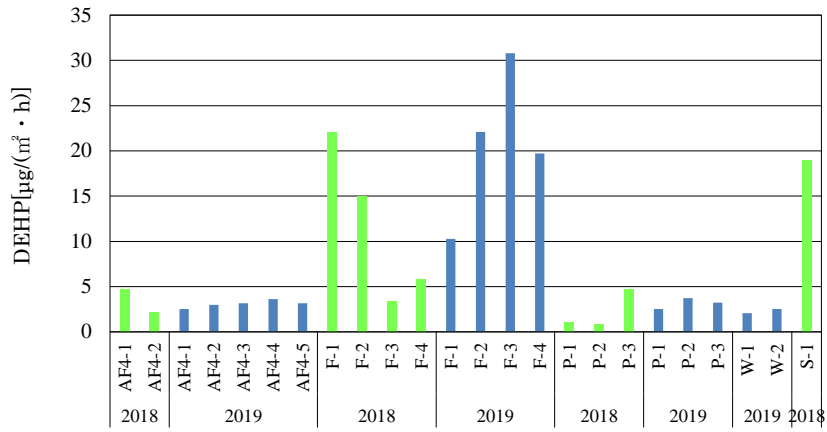


圖6 DEHP放散速度結果

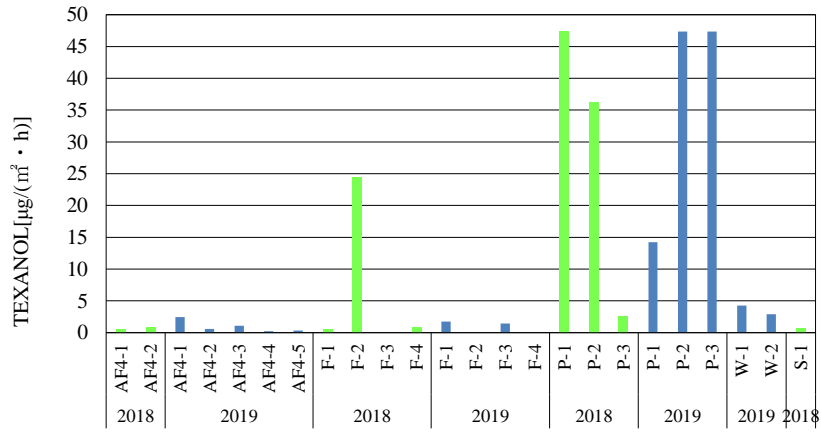


圖7 TEXANOL放散速度結果

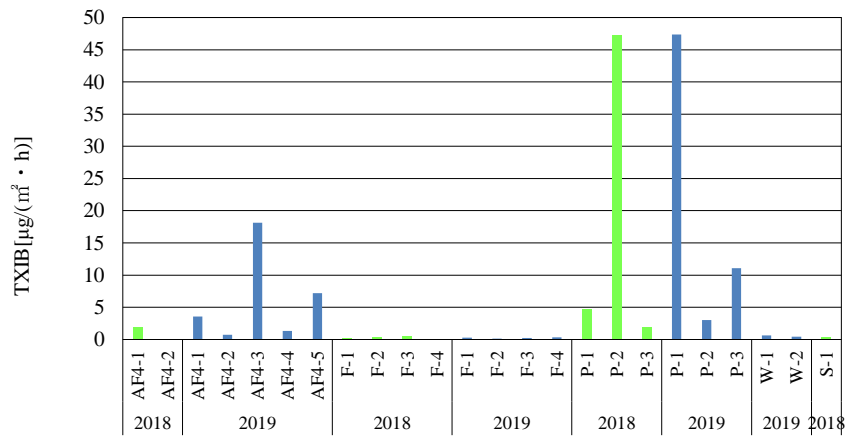


圖8 TXIB放散速度結果

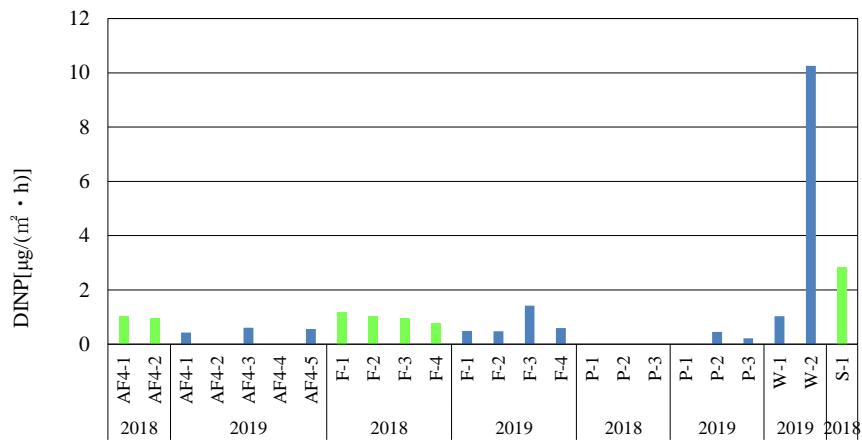


図9 DINP放散速度結果

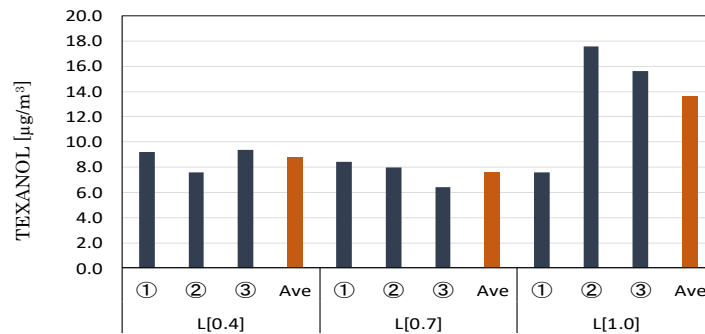


図10 TEXANOL 気中濃度結果(水性ペイント)

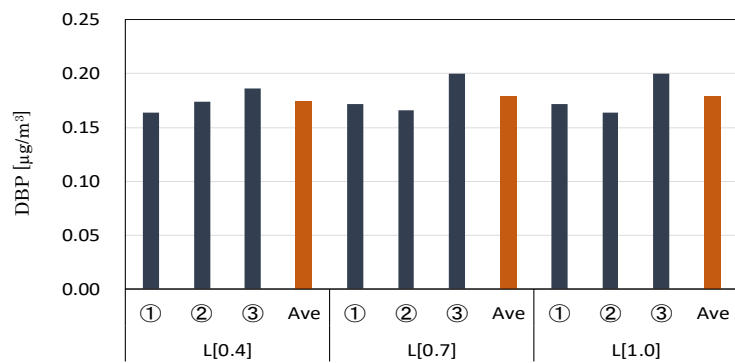


図11 DBP 気中濃度結果(水性ペイント)

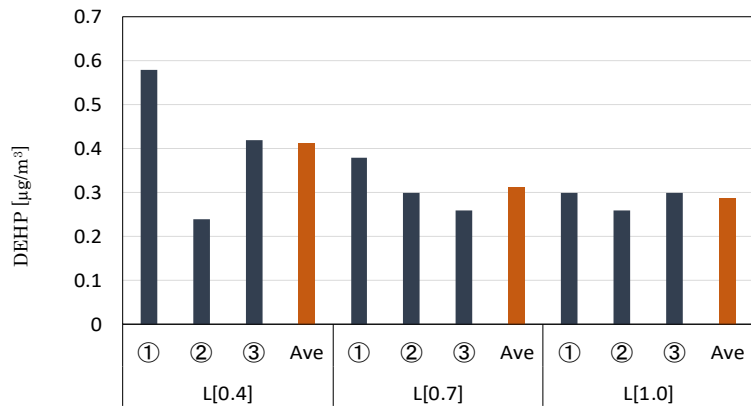


図 12 DEHP 気中濃度結果(水性ペイント)

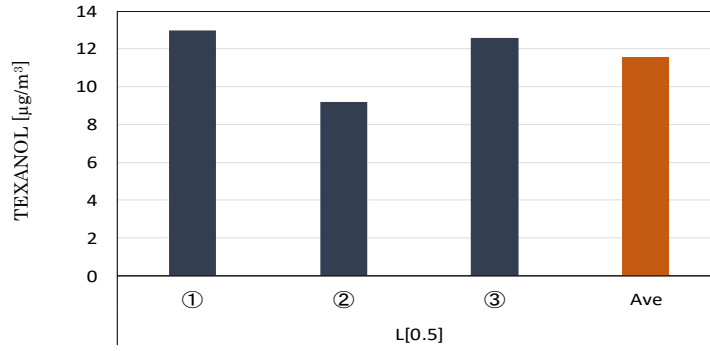


図 13 TEXANOL 気中濃度結果(PVC シート)

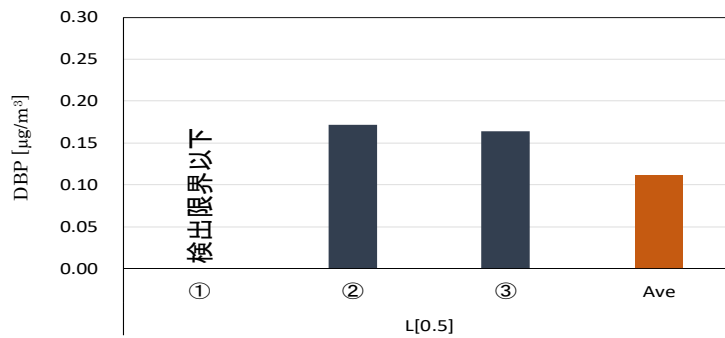


図 15 DBP 気中濃度結果(PVC シート)

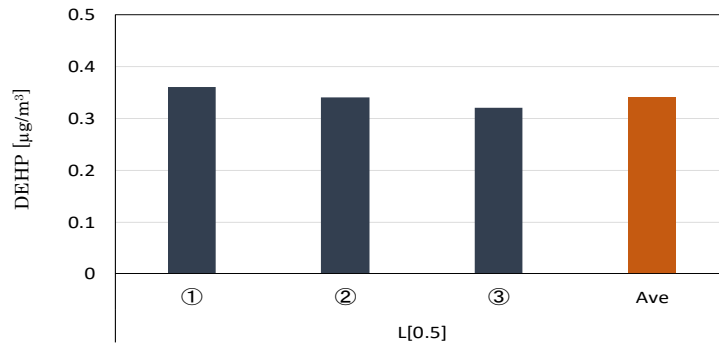
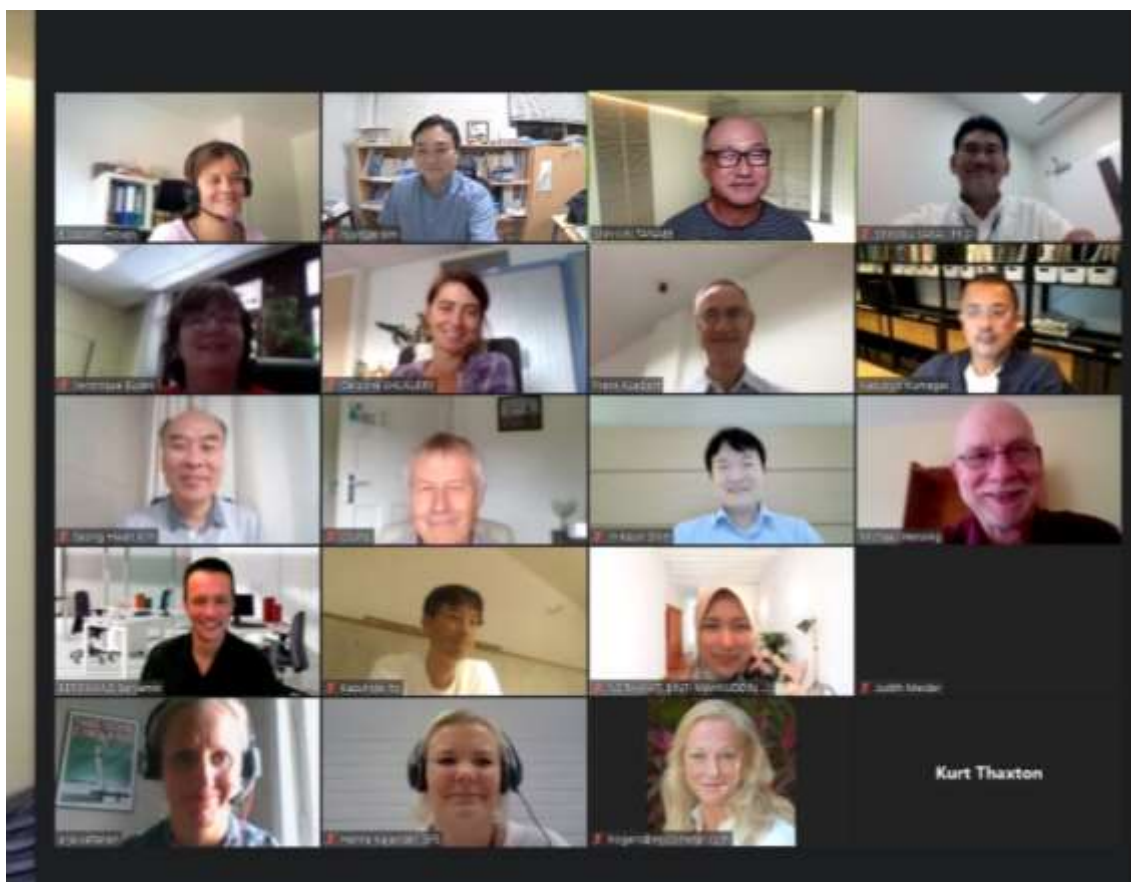


図 16 DEHP 気中濃度結果(PVC シート)

付録



2020年度 ISO/TC46/SC6 オンライン会議の画像

以下、新規ISO-16000-33のAnnex Bを示す。

**Annex B**  
(informative)

**Sampling by adsorption with ODS solid phase disk or SDB copolymer cartridge and subsequent solvent extraction**

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

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

**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.

**B.1.5 SDB copolymer cartridge**.

**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.

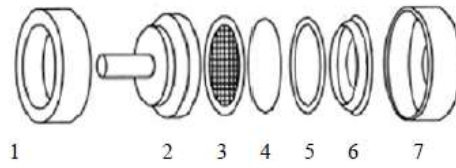
**B.1.8 Laboratory sampling facilities**, hygrometer, thermometer, barometer.

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

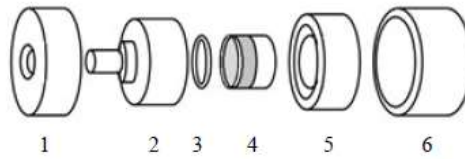




**Key**

- 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 µl 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 values

In the blank test with ODS solid phase disk and SDB copolymer cartridge, DEP, DBP, and DEHP were detected from all adsorbents (Table X), while the two other target phthalates – DiBP and BBP – were not detected<sup>[X]</sup>.

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

Analyte	ODS disk A	ODS disk B	SDB cartridge
DEP	2.0 ± 0.10	2.6 ± 0.20	1.3 ± 0.20
DiBP	<0.2	<0.2	<0.2
DBP	23.6 ± 3.0	30.1 ± 4.5	10.1 ± 1.5
BBP	<1.0	<1.0	<1.0
DEHP	23.0 ± 5.6	32.7 ± 4.4	13.7 ± 2.8
Internal standards: D <sub>4</sub> -DBP, D <sub>4</sub> -BBP, D <sub>4</sub> -DEHP			

#### B.5 Interlaboratory validation study for ODS filter method and SDB cartridge method

To establish the method performance characteristics, an interlaboratory validation study was carried out<sup>[X]</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 X.1 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<sub>R</sub>), of DBP was 8.6% for ODS filters and 5.1% for SDB cartridges, while RSD<sub>R</sub> 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 X.1).

**Table B.2. 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				