

大気中硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルの測定法

齋藤 育江, 大貫 文, 保坂 三継, 中江 大

Measurement Method for Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate in Ambient Air

Ikue SAITO, Aya ONUKI, Mitsugu HOSAKA and Dai NAKAE

大気中硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルの測定法

齋藤育江*, 大貫 文*, 保坂三継*, 中江 大*

硫酸ジメチル, 硫酸ジエチルについて大気の濃度調査に適用可能な方法を確立した. この方法により測定した都内の住宅近傍 (n=11) における中央値は, 硫酸ジメチル: 2.1 ng/m³未満, 硫酸ジエチル: 2.3 ng/m³であった. 道路沿道では, 2物質ともに住宅近傍より濃度が高かった. 自動車排出ガス (n=14) を調査した結果, 中央値は, 硫酸ジメチルがディーゼル車: 0.17 µg/m³未満, ガソリン車: 77.3 µg/m³, 硫酸ジエチルがディーゼル車: 0.58 µg/m³, ガソリン車: 6.6 µg/m³で, ガソリン車排出ガスの方が濃度が高かった.

キーワード: 大気, 有害大気汚染物質, 硫酸ジメチル, 硫酸ジエチル, 加熱脱着, Tenax TA, 自動車排出ガス, ディーゼル車, ガソリン車

はじめに

硫酸ジメチル及び硫酸ジエチル (Fig. 1) は発がん性^{1,2)}を有し, 大気汚染防止法において, 有害大気汚染物質に指定されている³⁾. 硫酸ジメチルは, 医薬品の中間生成物, 有機合成のメチル化剤として使用され, 作業中の許容基準は0.1 ppm (0.52 mg/m³) である⁴⁾. また, 硫酸ジエチルは, 染料, 医薬品, 農薬合成のエチル化剤として使用され⁵⁾, 平成19年には労働者安全衛生法施行令の一部改正により, 作業環境における濃度低減対策が強化されている⁶⁾. これら2物質の測定方法については, 作業環境レベルに対応した方法の報告^{7,8)}はあるが, 低濃度と考えられる大気中濃度の測定には適用が難しく, 現在, 大気中濃度についてはほとんどデータが無い. そこで本研究ではこれら2物質について, 低濃度レベルまで定量可能な測定方法を検討し, 大気中及び自動車排出ガス中の濃度を測定した結果を報告する.

実験方法

1. 試薬

硫酸ジメチル及び硫酸ジエチル 一級 和光純薬製, アセトン 残留農薬・PCB試験用 和光純薬工業製, Sep-Pak Plus PS-2カートリッジ Waters製, XAD-4 SKC製, Carbotrap 317 SUPELCO製, Tenax TA SUPELCO製, 二酸化窒素検知管 No.9L ガステック製, 二酸化イオウ検知管 No.5Lb ガステック製.

2. 装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下, GC/MS): GC-17A/QP5050A及びGCMS-QP2010, 島津製作所製, 加熱脱着装置: Perkin-Elmer製ATD-400, ポンプ: ミニポンプ MP-Σ30 柴田科学製

3. 実験操作

1) 添加回収試験

4種のサンプラーについて硫酸ジメチル及び硫酸ジエチ

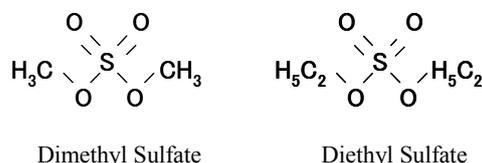


Fig. 1. Structural Formulae of Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate

ルの添加回収試験を行った. 用いたサンプラーは, 加熱脱着用としてCarbotrap 317及びTenax TA (いずれもガラス管) の2種, 溶媒脱着用としてSep-Pak Plus PS-2カートリッジ及びXAD-4の2種である. 試験は各サンプラーに硫酸ジメチル及び硫酸ジエチル0.2 µgを添加し, 温度25°C, 湿度50%の清浄空気を100 mL/minの流速で24時間通気して行った (n=3, 空気量144 L). Tenax TAについては, 添加量を前述の1/10に減らして20 ngとし, 温度25°C, 湿度85%の条件で添加回収試験を追加実施した (n=3). なお, 通気の際には標準物質を添加したサンプラーを前段とし, 後段にもう1本同種のサンプラーを直列に接続して破過の有無を確認した. 通気後のサンプラーは, 加熱脱着用のCarbotrap 317及びTenax TAについては, チューブに50 µg/mLのトルエン-d₈/アセトン溶液を1 µL添加した後, 加熱脱着装置によりGC/MS (GC-17A/QP5050A) に導入して分析した. 分析条件をTable 1に示す. また, 溶媒脱着用のSep-Pak Plus PS-2カートリッジ及びXAD-4については, 前者はアセトン5 mL, 後者はアセトン1 mLで抽出し, トルエン-d₈を50 ng/mLの濃度になるよう添加した後, GC/MS (GCMS-QP2010) に1 µL注入しTable 1の条件で分析した.

2) 大気中の硫酸ジメチル, 硫酸ジエチル測定

2008年6月に, 都内5カ所において調査を行った. 調査

* 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

地点は、新宿区 (n=2)、中野区 (n=1)、練馬区 (n=3)、江東区 (n=4) 及び武蔵野市 (n=1) で、いずれも各地点 1 軒の住宅において、屋上またはベランダで 1~4 日間大気を採取した。また、7 月には江東区 (n=3)、練馬区 (n=3) の住宅近傍及び江東区の四ツ目通り沿道 (n=3) において調査を行った。空気採取には Tenax TA を充てん材とするガラス製加熱脱着チューブを用い、流速 100 mL/分で 24 時間大気を採取した (空気量 144 L)。大気採取後の捕集管は 50 $\mu\text{g/mL}$ のトルエン- d_8 /アセトンを 1 μL を添加した後、Table 1 の条件で加熱脱着装置により GC/MS に導入して分析した。

Table 1. Operation Conditions for Thermal Desorption System and GasChromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

Thermal desorption system		
Desorption temp.	230°C	
Desorption time	5 min	
Desorption flow	50 ml/min	
Transfer line temp.	200°C	
Cold trap temp.	10°C-230°C (5 min)	
Cold trap adsorbent	Tenax TA	
Out split ratio	1:10	
GC/MS		
GC Column	DB-1 0.25 mm i.d.×30 m, 1 μm	
Carrier gas	He, 50 kPa	
Interface Temp.	250°C	
Column temp.	40°C(3 min)-12°C/min-220°C(2 min)	
Acquisition Mode	SIM	
	Quantitative ions	Monitored ions
Dimethyl Sulfate	<i>m/z</i> 95	<i>m/z</i> 66
Diethyl Sulfate	<i>m/z</i> 139	<i>m/z</i> 125
Toluene- d_8	<i>m/z</i> 98	

Table 2. Recovery of Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate after 144L Air was passed through

Sampler	Dimethyl Sulfate	Diethyl Sulfate
Carbotrap 317	<0.01%	1.3±0.3%
Tenax TA	93.0±4.5%	98.9±2.5%
Sep-Pak Plus PS-2	54.6±7.4%	67.7±7.6%
XAD-4	7.8±1.4%	67.4±2.4%

3) 自動車排出ガス中の硫酸ジメチル, 硫酸ジエチル測定

2008年6月~8月に、ディーゼル車7台、ガソリン車7台の排出ガスについて調査を行った。排出ガスはアイドリング時に排出口からテドラー®バッグに採取した。次にテドラー®バッグ中の排出ガス500 mLをTenax TAを充てん材とするガラス製加熱脱着チューブで捕集し、50 $\mu\text{g/mL}$ のトルエン- d_8 /アセトンを1 μL を添加した後、Table 1の条件で、硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルを分析した。なお、Tenax TAによる捕集と同時に、検知管を用いて排出ガス中の二酸化窒素 (以下、 NO_2) 及び二酸化イオウ (以下、 SO_2) の濃度を測定した。

結果

1. 添加回収試験

添加回収試験の結果をTable 2に示す。4種のサンプラーについて検討した結果、Tenax TAの回収率が最も良く、硫酸ジメチル：93.0±4.5%、硫酸ジエチル：98.9±2.5%であった。その他のサンプラーでは、0.01%未満~67.7%の回収率であった。なお144 Lの空気を通気した場合、いずれのサンプラーにおいても後段への破過は認められなかった。以上の結果より、測定用のサンプラーとしてTenax TAを用いることとし、低濃度の大气測定に適用可能であることを確認するため、添加量を前述の試験の1/10 (20 ng)、湿度を85%として添加回収試験を行った。その結果、回収率は硫酸ジメチル：88.2±3.8%、硫酸ジエチル：89.9±2.3%であり、大気の実態調査にも適用可能な方法であると考えられた。また、サンプラーからブランクは検出されなかったため、クロマトグラムのS/N=3より空気量144 Lにおける定量下限値を算出したところ、硫酸ジメチル1.2 ng/m^3 、硫酸ジエチル2.1 ng/m^3 と求められた。標準溶液のGC/MSクロマトグラムをFig. 2に示す。

2. 大気中の硫酸ジメチル, 硫酸ジエチル測定

6月に実施した住宅近傍における大気測定結果をTable 3に示す。都内5地点における硫酸ジエチルの濃度範囲は2.1 ng/m^3 未満~3.5 ng/m^3 であり、中央値は2.3 ng/m^3 、平均値は2.2 ng/m^3 であった。硫酸ジメチルは検出されなかった。7月に行った住宅近傍及び道路沿道における測定結果をTable 4に示す。住宅近傍では、硫酸ジメチルは2地点とも検出されなかった。硫酸ジエチルは練馬区で検出され、濃度範囲は2.1 ng/m^3 未満~2.6 ng/m^3 (中央値：2.1 ng/m^3 未満)で

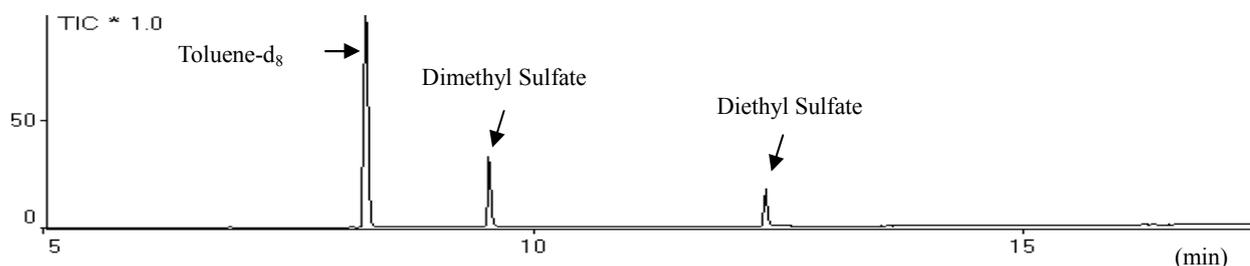


Fig. 2 GC/MS Chromatogram of Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate Standard Solution

Table 3. Concentration of Diethyl Sulfate in Ambient Air in Tokyo in June, 2008 (n=11)

Concentration (ng/m ³)	min.	max.	med.	ave.
Diethyl sulfate	<2.1	3.5	2.3	2.2

Dimethyl Sulfate was not detected.

あったが、江東区では検出されなかった。江東区と練馬区では6月及び7月に測定を実施しており、検出された硫酸ジエチルの最大値を比較すると、6月江東区: 2.5 ng/m³, 練馬区: 3.5 ng/m³, 7月江東区: 2.1 ng/m³未満, 練馬区: 2.6 ng/m³であり、2地点ともに6月の濃度の方が7月よりも高かった。一方、道路沿道では硫酸ジメチル, 硫酸ジエチルともに住宅近傍よりも高濃度で検出され、濃度範囲は硫酸ジメチル: 1.2 ng/m³未満~6.8 ng/m³ (中央値: 4.4 ng/m³), 硫酸ジエチル: 2.1 ng/m³未満~3.6 ng/m³ (中央値: 2.1 ng/m³未満) と、硫酸ジメチルの方が高濃度だった。

3. 自動車排出ガス中の硫酸ジメチル, 硫酸ジエチル測定

大気測定の結果、住宅近傍よりも道路沿道において硫酸ジメチル, 硫酸ジエチルの濃度が高い傾向が見られたため、発生源と推定される自動車排出ガスの調査を行った。調査

対象自動車は、ディーゼル車については製造年: 平成11年~平成17年, 排気量: 2.98 L~6.92 Lであり、ガソリン車については、製造年: 平成7年~平成19年, 排気量: 0.66 L~2.5 Lであった。自動車排出ガスの測定結果をTable 5に示す。なお、排出ガス500 mLを分析に用いた場合の定量下限値は、硫酸ジメチル: 0.17 µg/m³, 硫酸ジエチル: 0.30 µg/m³であった。調査の結果、自動車排出ガスからは、硫酸ジメチル, 硫酸ジエチルが検出され、濃度の中央値は、硫酸ジメチルについてはディーゼル車: 0.17 µg/m³未満, ガソリン車: 77.3 µg/m³, 硫酸ジエチルについてはディーゼル車: 0.58 µg/m³, ガソリン車: 6.6 µg/m³であった。硫酸ジメチルと硫酸ジエチルを比較すると、ディーゼル車では硫酸ジエチルの方が高濃度だったのに対し、ガソリン車では硫酸ジメチルの方が濃度が高かった。また、ディーゼル車とガソリン車とを比較すると、2物質ともにガソリン車における中央値がディーゼル車よりも10倍以上大きく、道路沿道で検出された硫酸ジメチル, 硫酸ジエチルはガソリン車排出ガスの寄与が大きいと推察された。SO₂及びNO₂濃度については、ガソリン車よりもディーゼル車の方が濃度が高く、濃度の中央値は、SO₂がディーゼル車: 4.0 ppm, ガソリン車: 0.80 ppm, NO₂がディーゼル車: 110 ppm, ガソリン車: 9.0 ppmであ

Table 4. Concentration of Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate in Residential Area and Roadside in July, 2008

Concentration (ng/m ³)	Nerima-ku (n=3)			Koto-ku (n=3)			Roadside (n=3)		
	min.	max.	med.	min.	max.	med.	min.	max.	med.
Dimethyl sulfate	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	6.8	4.4
Diethyl sulfate	<2.1	2.6	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	<2.1	3.6	<2.1

Table 5. Concentration of Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate in Automobile Exhaust Gas

Concentration (µg/m ³)	Diesel cars (n=7)			Gasoline cars (n=7)		
	min.	max.	med.	min.	max.	med.
Dimethyl sulfate	<0.17	0.55	<0.17	11.0	307	77.3
Diethyl sulfate	<0.30	2.8	0.58	0.66	48.7	6.6
SO ₂ (ppm)	2.2	5.6	4.0	0.10	6.0	0.80
NO ₂ (ppm)	43	160	110	1.0	160	9.0

Table 6. Correlation Coefficients for Dimethyl Sulfate, Diethyl Sulfate, NO₂ and SO₂ Concentrations in Automobile Exhaust

Compounds	Diesel cars		Gasoline cars	
	NO ₂	SO ₂	NO ₂	SO ₂
Dimethyl sulfate	-0.741	-0.630	0.941**	0.944**
Diethyl sulfate	-0.877**	-0.784*	0.277	0.303

* p < 0.05, ** p < 0.01

った。次に、排出ガス中の硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、 SO_2 及び NO_2 濃度について単相関分析を行った結果をTable 6に示す。ディーゼル車については、硫酸ジエチル濃度と NO_2 、 SO_2 濃度との間に有意な負の相関が見られ、 NO_2 、 SO_2 濃度が高いほど硫酸ジエチル濃度が低かった。一方、ガソリン車では硫酸ジメチル濃度と NO_2 、 SO_2 濃度との間に有意な正の相関が見られ、 NO_2 、 SO_2 濃度が高いほど硫酸ジメチル濃度が高かった。

考察

住宅近傍における大気中硫酸ジエチル濃度は、6月よりも7月の方が低かった。この原因としては、夏期の高温の寄与が推察された。大気調査中の東京の平均最高気温は、6月：25.6°C、7月：32.5°Cであったため、7月には高温と強い紫外線のために硫酸ジエチルの分解が促進され、大気中濃度が低くなったと考えられた。

住宅近傍及び道路沿道の測定結果を比較すると、住宅近傍では硫酸ジエチルのみが検出されたのに対し、道路沿道では硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの両方が検出され、濃度は硫酸ジメチルの方が高かった。この原因としては、硫酸ジメチルと硫酸ジエチルの反応性の違いが主な要因と考えられた。硫酸ジメチルは硫酸ジエチルに比べて60倍以上反応が早い⁹⁾ことから、排出ガス中の硫酸ジメチルは道路沿道から住宅近傍に拡散する間に急速に濃度が減少することが原因と考えられた。

ディーゼル車よりもガソリン車において、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの濃度が高かったことについては、燃料成分の違いが主な要因と推察された。ディーゼル車の燃料は軽油で、炭素数10~20の炭化水素混合物が主成分であるのに対し、ガソリンは炭素数4~10の炭化水素が主成分である。硫酸ジメチルは工業的にはメタノールと硫酸から合成されるが、ガソリンは軽油に比べてメタノール、エタノール等、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの原料となる炭化水素を多く含むと考えられる。したがって、それらが燃焼の際に燃料中の硫黄と反応して硫酸ジメチル、硫酸ジエチルが生成することから、ガソリン車の排出ガスにおいて、ディーゼル車よりも濃度が高かったと推察された。

硫酸ジメチル、硫酸ジエチル濃度と NO_2 、 SO_2 濃度との間には有意な相関が見られたが、その関係はディーゼル車とガソリン車で異なっていた。ディーゼル車においては硫酸ジエチルと NO_2 、 SO_2 との間に有意な負の相関がみられ、ガソリン車においては硫酸ジメチルと NO_2 、 SO_2 との間に有意な正の相関がみられた。ディーゼル車には、近年、ディーゼル排気粒子除去装置(Diesel Particulate Filter 以下、DPF)の設置が義務付けられている¹⁰⁾が、DPFには酸化触媒が組み込まれているものが多い¹¹⁾。酸化触媒は排出ガス中の揮発性有機化合物を酸化分解する働きを持つが、同時に窒素を酸化して、排出ガス中の NO_2 濃度を増加させる¹²⁾。したがって、酸化触媒の作用により排出ガス中の硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの濃度は減少するが、 NO_2 、 SO_2 濃度は増加す

るという現象が生じ、その程度は酸化触媒の効果に依存すると考えられた。一方、ガソリン車には排気触媒としてプラチナ、パラジウム、ロジウムを使用した三元触媒が組み込まれており、窒素酸化物は還元され、炭化水素は酸化分解される¹³⁾。したがって、触媒効果が高いほど NO_2 、 SO_2 及び硫酸ジメチル、硫酸ジエチルはともに濃度が低くなると考えられた。

まとめ

- 1) 大気汚染防止法において有害大気汚染物質に指定されている硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルは、大気中濃度についてはほとんど報告が無いことから、低濃度レベルまで定量可能な測定方法を検討した。その結果、捕集材にTenax TAを充てんしたガラス製加熱脱着チューブを用い、加熱脱着装置によりGC/MSに導入する方法を確立した。本法で空気144Lを採取した場合の定量下限値は、硫酸ジメチル1.2 ng/m³、硫酸ジエチル2.1 ng/m³であった。
- 2) 2008年6月に都内5ヵ所で大気調査を行ったところ (n=11)、硫酸ジエチルの濃度は2.1 ng/m³未満~3.5 ng/m³ (中央値: 2.3 ng/m³)であり、硫酸ジメチルは検出されなかった。また、7月の住宅近傍における調査でも、硫酸ジエチルのみが検出され、その濃度は2.1 ng/m³未満~2.6 ng/m³ (中央値: 2.1 ng/m³未満)であった。一方、7月の道路沿道では住宅近傍よりも濃度が高く、硫酸ジメチル: 1.2 ng/m³未満~6.8 ng/m³ (中央値: 4.4 ng/m³)、硫酸ジエチル: 2.1 ng/m³未満~3.6 ng/m³ (中央値: 2.1 ng/m³未満)であった。
- 3) 2008年6月~8月に、ディーゼル車7台、ガソリン車7台の排出ガスについて測定を行った。その結果、硫酸ジメチルはディーゼル車: 0.17 µg/m³未満~0.55 µg/m³ (中央値: 0.17 µg/m³未満) ガソリン車: 11.0 µg/m³~307 µg/m³ (中央値: 77.3 µg/m³)、硫酸ジエチルはディーゼル車: 0.30 µg/m³未満~2.8 µg/m³ (中央値: 0.58 µg/m³)、ガソリン車: 0.66 µg/m³~48.7 µg/m³ (中央値: 6.6 µg/m³)であった。2物質ともにガソリン車における中央値がディーゼル車の10倍以上高く、道路沿道で検出された硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルはガソリン車の排出ガスからの寄与が大きいと推察された。

謝辞 本研究を実施するにあたり試料採取にご協力をいただいた 財団法人東京顕微鏡院 瀬戸 博氏に深謝いたします。

(本研究の概要は第49回大気環境学会2008年9月で発表した。)

文献

- 1) International Agency for Research on Cancer : IARC *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 71, 575, 1999, IARC Press, Lyon.
- 2) International Agency for Research on Cancer : IARC *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to*

- Humans*, 71, 1405, 1999, IARC Press, Lyon.
- 3) 環境省：大気汚染防止法の一部を改正する法律，環大規，平成9年02月12日
 - 4) 東京消防庁警防研究会：危険物データブック，324-325, 1993, 丸善，東京.
 - 5) 東京消防庁警防研究会：危険物データブック，286-287, 1993, 丸善，東京.
 - 6) 厚生労働省：労働安全衛生法施行令の一部を改正する政令，平成19年政令第375号，平成19年12月14日.
 - 7) 厚生労働省：作業環境測定基準，厚生労働省告示第368号，平成16年10月1日.
 - 8) 明山恵美子，吉村恵史，服部和幸：大阪府公害監視センター所報 業務編（報告），**21**, 21-25, 2000.
 - 9) Holwitt, -E and Krasna, -A. I.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **167**, 161-164, 1975.
 - 10) 東京都環境局：都民の健康と安全を確保する環境に関する条例，平成12年東京都条例第215号，平成12年12月22日.
 - 11) 国立環境研究所：環境展望台 技術解説 自動車排ガス対策技術（脱硝触媒，DPF）
<http://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=35>（2010年7月22日現在，なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
 - 12) 木下輝昭，小谷野眞司，岡村 整他：東京都環境科学研究所年報2007, 29-33, 2007.
 - 13) 山口潤一郎：よくわかる最新元素の基本と仕組み，163-164, 2007, 秀和システム，東京.

Measurement Method for Dimethyl Sulfate and Diethyl Sulfate in Ambient Air

Ikue SAITO*, Aya ONUKI*, Mitsugu HOSAKA* and Dai NAKAE*

There are few reports regarding the concentrations of dimethyl sulfate and diethyl sulfate in ambient air, which are listed as hazardous air pollutants. In this study, an advanced method for dimethyl sulfate and diethyl sulfate analysis, which can detect these compounds at ng/m^3 level, was developed. A thermal desorption tube containing Tenax TA was used for air sampling (144 L), and the detection limit for dimethyl sulfate and diethyl sulfate with the Tenax TA sampler followed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis was $1.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ and $2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectively. Ambient air in Tokyo residential areas sampled in June 2008 ($n = 11$) and July 2008 ($n = 6$) contained diethyl sulfate $<2.1\text{--}3.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ (median, $2.3 \text{ ng}/\text{m}^3$) and $1.2\text{--}2.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ (median, $<2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$), respectively. Dimethyl sulfate was not detected from both air samples. In road-side areas sampled in July 2008 ($n = 3$), concentrations of the two compounds were higher than those of residential area, and dimethyl sulfate was found to be $<1.2\text{--}6.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ (median, $4.4 \text{ ng}/\text{m}^3$) and diethyl sulfate was $<2.1\text{--}3.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ (median, $<2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$). The result of the ambient air measurements showed that the automobile exhaust gas might be an emission source of the two compounds. Exhaust gas of diesel cars ($n = 7$) and gasoline cars ($n = 7$) were analyzed and found to have a dimethyl sulfate concentration $<0.17\text{--}0.55 \text{ ng}/\text{m}^3$ (median, $<0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and $11.0\text{--}307 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (median, $77.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), respectively, and a diethyl sulfate concentration $<0.30\text{--}2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (median, $0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and $0.66\text{--}48.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (median, $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), respectively. In comparing the exhaust gas of diesel cars and gasoline cars, both compounds were higher in gasoline cars than diesel cars. Therefore, it is considered that dimethyl sulfate and diethyl sulfate detected in road-side areas are predominantly emitted from gasoline cars.

Keywords: ambient air, hazardous air pollutants, dimethyl sulfate, diethyl sulfate, thermal desorption, Tenax TA, automobile exhaust gas, diesel car, gasoline car

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** Tokyo Kenbikyoin Foundation
1-100-38 Takamatsu-cho, Tachikawa-shi, Tokyo 190-8535 Japan