

化学反応場としての黄砂 —多環芳香族化合物の二次生成—

亀田 貴之^{1*}

Asian Dust as a Chemical Reaction Field —Secondary Formation of Polycyclic Aromatic Compounds—

Takayuki KAMEDA^{1*}

Received 31 October 2019

Accepted 27 December 2019

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Mineral Dust Aerosol, Heterogeneous Reaction, Atmospheric Secondary Formation.

1. 緒 言

砂漠（極乾燥地域）や半乾燥地域、乾燥半湿潤地域を含むいわゆる「乾燥地域」の面積は地表の40%以上を占めるとされており（Fernandez, 2002）、そこから発生する鉱物エアロゾルは地球規模で見れば粒子状物質（Particulate Matter; PM）の重要な構成要素のひとつであるといえる。鉱物エアロゾル表面における化学反応としてはたとえば、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）と塩化水素（HCl）ガスや二酸化窒素（ NO_2 ）ガスとの不均一反応が粒子の吸湿性変化の観点から検討されていたり（Itoi and Harano, 2015）、硝酸（ HONO_2 ）や亜硝酸（HONO）のソースとして粒子表面に存在する水と NO_2 との不均一反応が検討されている（Ullerstam *et al.*, 2003）。一方鉱物エアロゾル上における有機物の反応としては、粘土鉱物粒子上での2-bromophenolの二量化（Wang *et al.*, 2019）やアリゾナテストダスト（Arizona Test Dust; ATD）上におけるdicarboxylic acidの光酸化反応（Ponczek *et al.*, 2019）などが検討されているが、無機反応と比較すると有機反応の報告例はきわめて少な

いのが現状である。

有害大気汚染物質のひとつである多環芳香族炭化水素（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAH）は発がん性や変異原性を有することが知られている。PAHは有機物の不完全燃焼による産物であり、ディーゼルエンジンなどの燃焼機関において、燃料中の直鎖炭化水素が短鎖のアルキルラジカルへと熱分解され、それらが環化・縮合を繰り返すことにより生成すると考えられている（Richter *et al.*, 2000）。PAHの人為的な一次発生源には、ディーゼル車などの移動発生源のほかに、工場、発電所、焼却炉、家庭用暖房といった固定発生源からの排出があり（Yang *et al.*, 2010）、近年の産業発展に伴い北京など中国都市部で高濃度となる事例が報告されている（Tang *et al.*, 2005）。黄砂はこのように都市部において発生した有害大気汚染物質を取り込み運搬するだけでなく、化学反応の場としても重要な役割を担っている可能性がある。そこで本稿では、黄砂粒子上におけるPAHの化学反応について、著者らの研究の結果（Kameda *et al.*, 2016; Kameda, 2018）を中心に紹介する。

2. 黄砂粒子上におけるPAHの化学反応

2.1 PAHのニトロ化反応

一次発生源より放出されたPAHは、その蒸気圧に応じてガス相と粒子相に分配され、大気中に拡散する。常温付近では、ナフタレンやアントラセンなど2, 3環のPAHは主としてガス相に存在し、一方ベンゾ[a]ピレンなど5環以上を有するPAHはおもに粒子相に存在

¹ 京都大学大学院 エネルギー科学研究科
〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

¹ Graduate School of Energy Science, Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8501, Japan

* Corresponding Author.

E-mail: tkameda@energy.kyoto-u.ac.jp (T. Kameda)

する。4 環の PAH は両相に存在し、その分配は温度によって変化する (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。

ガス相における PAH の消滅経路としては、ラジカル種による酸化反応があげられる。特に昼間の OH ラジカルとの反応は速く進行し、大気中 PAH の主要な消滅経路のひとつである。一方、夜間には NO_2 と O_3 との反応によって生成する NO_3 ラジカルが PAH の消滅に寄与すると考えられている。OH および NO_3 ラジカルとガス状 PAH との反応は、 NO_2 存在下においてニトロ多環芳香族炭化水素 (Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; NPAH) の二次生成をもたらすことが知られている (Atkinson and Arey, 1994)。

一方、4 環以上の PAH は多くが粒子上に存在するため、粒子上に付着した PAH とガス状物質との不均一反応が、PAH の消滅および PAH 誘導体二次生成の重要なプロセスのひとつとなる。気相反応と同様、不均一反応によっても NPAH が二次生成することが、1970 年代に Pitts らによって確かめられた。ガラス繊維フィルター上に保持した PAH と NO_2 との反応が試みられたのが始まりである (Pitts *et al.*, 1978)。4 環 PAH の一種であるピレン (Pyrene; Py) と 1 ppmv の NO_2 との 24 時間の暗反応では生成する 1-ニトロピレン (1-Nitropyrene; 1-NP) の収率は 0.02% ときわめて低いが、痕跡量の硝酸が共存すると収率が 2.85% まで増加することが認められた (Tokiwa *et al.*, 1981)。その後さまざまなサブストレート (substrate: たとえばフライアッシュ、木材燃焼由来粒子、すす粒子、ディーゼル排気粒子 (Diesel Exhaust Particles; DEP) や、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 などの金属酸化物など) の上で同様の PAH- NO_2 反応が試みられた。しかしながら、程度の差はあるものの、いずれのサブストレート上でも PAH とガス状 NO_2 との反応速度は遅く、実大気レベルの NO_2 濃度下においてこの反応による NPAH の生成は無視しうると結論されていた (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。

2.2 黄砂粒子上の気 - 固不均一反応による NPAH 二次生成

ところが近年、天然の土壤粒子上に付着させた PAH と NO_2 との反応が非常に速く進行し、高収率で NPAH を生成することが筆者らの研究によって明らかとなった (Kameda *et al.*, 2016)。

Fig. 1a, b に、シリカ (SiO_2) 粒子および中国砂漠土壤 (Chinese Desert Dust; CDD) 粒子上での Py と濃度 3 ppmv の NO_2 との反応に伴う、Py の減衰とニトロピレンの生成量の経時変化をそれぞれ示す。シリカ上では Py が初期量のおよそ 50% まで減少するのに 12 時間を要したのに対し、CDD 上では反応の進行が著しく、わずか 1 時間で 90% 以上の Py が消失し、同時に最大収率 (~60%) の 1-NP を与えた。生成した 1-NP 自身も続く反応でさらにニトロ化され、強変異原性を有するジニトロピレン (Dinitropyrene; DNP) を生じること

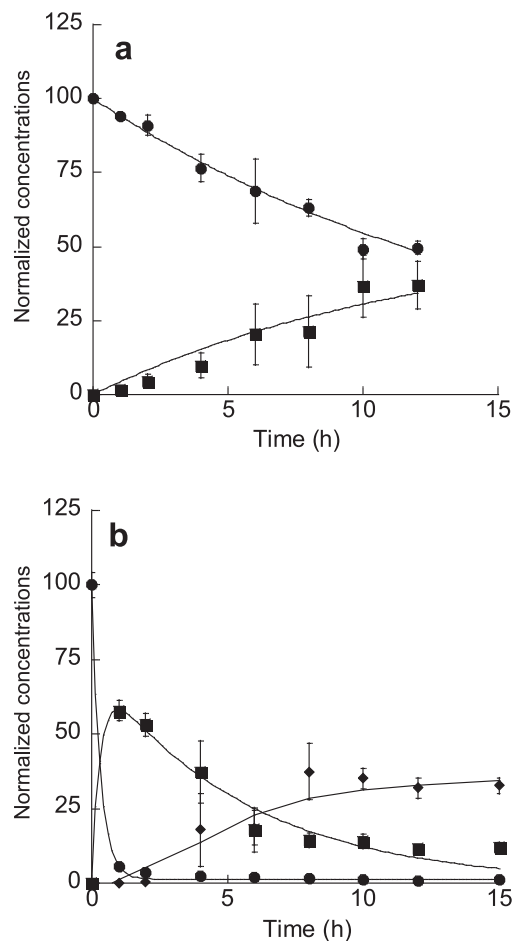


Fig. 1 Concentrations of Py and nitropyrenes (1-NP and DNPs) on quartz (a) and CDD (b) (expressed as a percent of the initial Py concentration) after exposure to 3 ppmv NO_2 for the indicated times. The data points represent mean values (± 1 SD) of triplicate experiments: circles, Py; squares, 1-NP; diamonds, DNPs (= 1,3-DNP + 1,6-DNP + 1,8-DNP). (Reproduced from Kameda *et al.*, 2016)

が判明した。CDD 上の場合と類似した結果は、ATD 上における反応でも得られた (Fig. 2a)。

同様の検証を種々の参照サブストレート上で行った結果、CDD および ATD 同様 Py から 1-NP および DNP をすみやかに生成するものと、反応の進行が緩慢なものに大別された。Table 1 に、実験に用いたサブストレート上における Py と 3 ppmv の NO_2 との反応による、Py 減衰の見かけ (擬 1 次) の速度定数 k_{obs} を比較した。モンモリロナイト、カオリンなどの粘土鉱物粒子上の反応で、CDD および ATD 上と同様の速い反応速度が得られた。このことから、CDD および ATD 上における PAH ニトロ化の促進には、それらに含まれる粘土鉱物が寄与していることが疑われた。粘土鉱物に特徴的な性質として、その表面に酸点 (無機固体表面の酸性を示すサイト) を有することがあげられる。そこで、反応実験に用いた粒子表面の酸性質をピリジン吸着

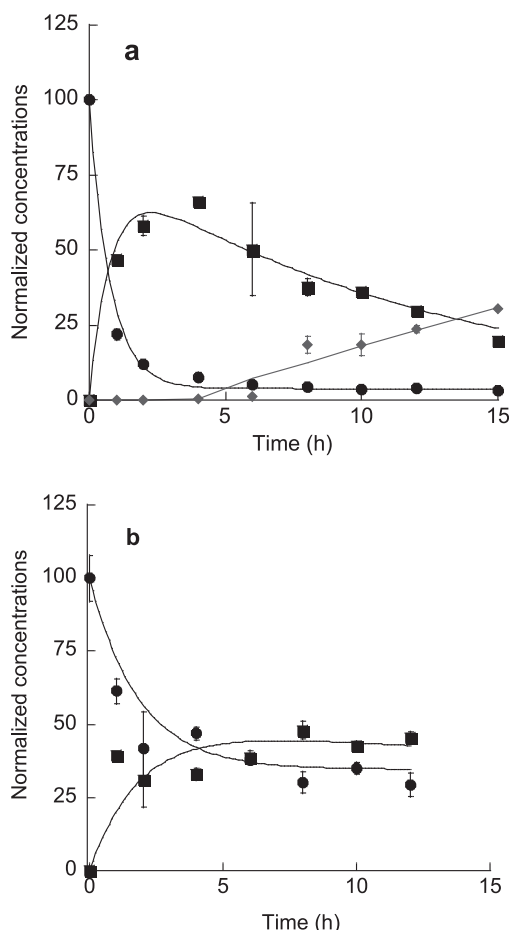


Fig. 2 Concentrations of Py and nitropyrenes (1-NP and DNPs) on ATD (a) and ATD with NH₃ pre-titration (b) (expressed as a percent of the initial Py concentration) after exposure to 3 ppmv NO₂ for the indicated times. The data points represent mean values (± 1 SD) of triplicate experiments: circles, Py; squares, 1-NP; diamonds, DNPs (= 1,3-DNP + 1,6-DNP + 1,8-DNP). (Reproduced from Kameda *et al.*, 2016)

ー赤外分光法にて評価しニトロ化反応速度との関連を検証したところ、表面酸点、とりわけ電子対を受容するルイス (L) 酸点が豊富な粘土鉱物粒子上におけるニトロ化が際立って速く進行することがわかった (Kameda *et al.*, 2016)。また、ATD をヘリウム気流下 200°C で加熱後、ガス状アンモニアで酸点を不活性化処理し Py のニトロ化反応を行ったところ、Py の減衰速度は不活性化処理なしの場合と比較して約 60% 低下し (Table 1), 12 時間の反応後でも DNP は生成しなかった (Fig. 2b)。これらの結果より、CDD, ATD に含まれる粘土鉱物粒子上の L 酸点 (すなわち電子不足部位) が、Py のニトロ化促進に強く影響しているものと考えられた。表面の L 酸点に吸着した PAH は電子を L 酸点に供給するため、自身は活性な PAH ラジカルカチオンとなることが、電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance ;

Table 1 Observed pseudo-first order rate constants (k_{obs}) for the reaction of Py on the substrates examined in this study with 3 ppmv NO₂ (Reproduced from Kameda *et al.*, 2016)

Substrates	$k_{\text{obs}} \times 10^5 \text{ (s}^{-1})^*$	DNP formation ‡
Chinese desert dust (CDD)	86 ± 4	+
Arizona test dust (ATD)	36 ± 1	+
Kaolin	110 ± 10	+
Montmorillonite A	53 ± 5	+
Montmorillonite B	29 ± 4	+
Saponite	39 ± 3	—
Potassium feldspar	1.1 ± 0.2	—
Sodium feldspar	0.30 ± 0.06	—
Feldspar	0.86 ± 0.14	—
Limestone	1.4 ± 0.1	—
Dolomite	0.83 ± 0.15	—
Calcium sulfate	1.5 ± 0.5	—
Quartz	1.7 ± 0.1	—
Aluminum oxide	0.25 ± 0.00	—
Iron (III) oxide	9.0 ± 3.3	—
Titanium (IV) oxide	1.4 ± 0.0	—
Montmorillonite K10 $^\parallel$	250 ± 20	+
ATD w/NH ₃ titration §	15 ± 2	—
Graphite $^\#$	1.9 ± 0.1	—

* Errors represent one standard error derived from nonlinear least-squares fitting for the Py decay plots.

‡ Reaction time, 12 h; +, yes; —, no.

$^\parallel$ Acid-activated montmorillonite.

§ Acidic surface of ATD was pre-titrated with NH₃.

$^\#$ As a control.

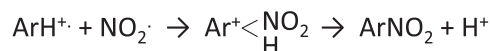
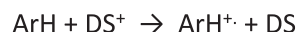


Fig. 3 Proposed mechanisms for the NPAH (ArNO₂) formation on Lewis acid sites of the dust surface (DS) from the reaction of PAH (ArH) with NO₂.

ESR) などを用いた測定で明らかにされている (Muha, 1967)。表面吸着種として共存する NO₂ が PAH ラジカルカチオンと反応し、 σ 錯体を経由してニトロ化 PAH を与える反応機構によりニトロ化が進行したものと推定される (Fig. 3)。

CDD 上および ATD 上における k_{obs} と NO₂ 濃度との関係を Fig. 4 に示す。NO₂ 濃度の増加とともに k_{obs} の値は頭打ちとなり、ダスト表面における Py と NO₂ との反応はラングミュア・ヒンシェルウッド型の機構 (すなわち表面吸着種同士の反応) で説明できることがわかった (Fig. 4 中 Eq. (1))。Fig. 4 のプロットを Eq. (1) でフィッティングして得られたパラメータ (k_{max} および K_{NO_2}) の値を用いて、実大気レベルの NO₂ 濃度 (たとえば 50 ppb) 下における CDD 上 Py 減衰の見かけの速度定数を求めると $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となり、このとき Py の大気内寿命は 4.1 時間と計算される。この値は、これまで大気中 Py の消滅過程としてもっとも重要とされ

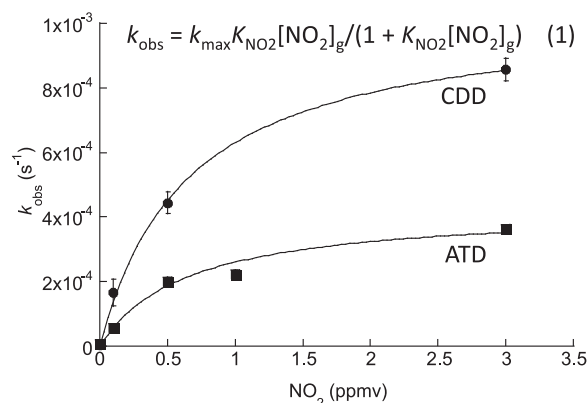


Fig. 4. Pseudo-first order rate coefficient (k_{obs}) as a function of gas-phase NO_2 concentration: K_{NO_2} , obtained adsorption equilibrium constants; k_{max} , the maximum pseudo-first order rate constants. The curves are nonlinear least-squares fits based on Langmuir-Hinshelwood-type mechanism. The error bars represent one standard error derived from nonlinear least-squares fitting for the Py decay plots. (Reproduced from Kameda *et al.*, 2016)

てきた気相 OH ラジカル反応の速度定数をもとに計算される寿命 (2.8 時間) と同程度であり、ダスト上における PAH- NO_2 反応の重要性を示している。

2.3 黄砂発生時の実大気観測による NPAH 二次生成の検証

上述したダスト粒子上での NPAH 生成を、北京における実大気観測により検証した例を示す (Kameda *et al.*, 2016)。黄砂は自然起源の粗大粒子で、日本に飛来するものは $3\sim 4\ \mu\text{m}$ に、北京ではより粗大側に粒径分布のピークがあるといわれている。そこで、強い黄砂が観測された 2010 年 3 月および 2011 年 4 月～5 月に中国北京市において、アンダーセンハイボリウムエアサンプラーを用いて大気粒子の分級捕集 (5 段分級; $< 1.1\ \mu\text{m}$, $1.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$, $2.0\sim 3.3\ \mu\text{m}$, $3.3\sim 7.0\ \mu\text{m}$, $> 7.0\ \mu\text{m}$) を行い、黄砂がより多く含まれる粗大粒子フラクションを中心に NPAH の分析・解析を行った。その結果、強い黄砂飛来時に観測地点で Py のニトロ化体である 1-NP 濃度が著しく増加していることがわかった。ここで、1-NP の燃焼発生源からの直接排出の影響を打ち消すため、一次生成 PAH であり化学的に安定で気相への分配がほとんどないベンゾ [k] フルオランテン (Benzo[k]fluoranthene; BkF) との濃度比を追跡することで、1-NP の黄砂上二次生成を評価した。

北京における 2010 年および 2011 年の飛来黄砂濃度と大気粒子中 [1-NP]/[BkF] 比の日変化を、Fig. 5 および Fig. 6 にそれぞれ示す。2010 年の黄砂濃度は、環境省ライダー黄砂観測データ提供ページ (<http://soramame.taiki.go.jp/dss/kosa/en/index.html>, Accessed 23 April, 2010) より得た。2011 年はライダーの観測データが入手できな

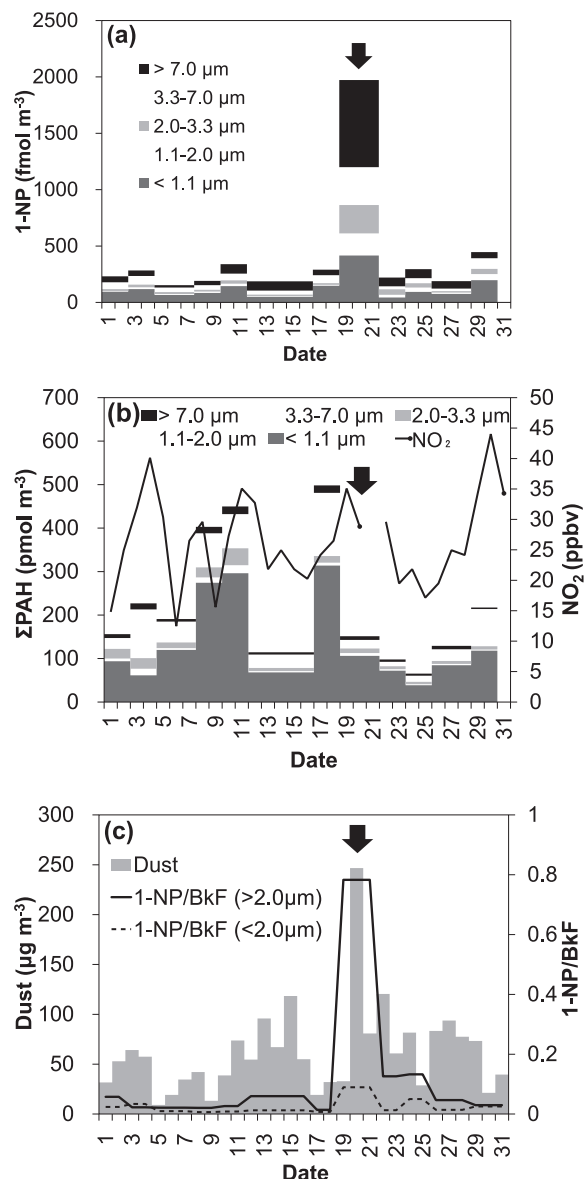


Fig. 5 Atmospheric dust, PAHs, NO_2 and 1-NP concentrations in Beijing in March 2010. (a) Size-fractionated particle-bound 1-NP. (b) Gaseous NO_2 and size-fractionated particle-bound PAHs. (c) Aeolian dust. Variation in concentration of 1-NP relative to that of BkF (1-NP/BkF) is also shown in (c). Arrows indicate a heavy dust period. (Reproduced from Kameda *et al.*, 2016)

かったため、北京市内で観測された PM_{10} 濃度で代替した (www.bjee.org.cn/api/index.php, Accessed 27 July, 2011)。2010 年は、黄砂が観測された期間に粗大粒径 ($> 2.0\ \mu\text{m}$) の粒子中で [1-NP]/[BkF] 比が上昇する傾向が認められ、とくに 3 月 20 日の強い黄砂観測時を含む期間 (3 月 19～22 日) には、観測期間全体の平均値 (0.1) の約 8 倍 (0.8) と、著しい比の増加が観測された (Fig. 5)。また、2011 年にも同じく強い黄砂が観測された期間 (4 月 30 日～5 月 1 日および 5 月 11 日～12

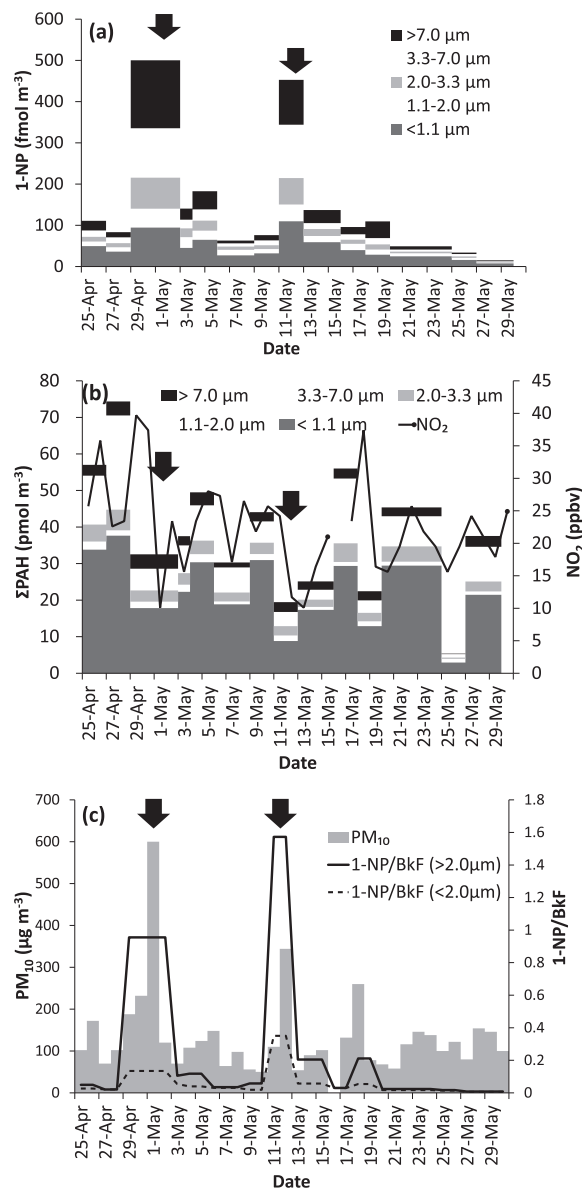


Fig. 6 PM_{10} , PAHs, NO_2 and 1-NP concentrations in Beijing during 25 April – 30 May, 2011. (a) Size-fractionated particle-bound 1-NP. (b) Gaseous NO_2 and size-fractionated particle-bound PAHs. (c) PM_{10} . Variation in concentration of 1-NP relative to that of BkF (1-NP/BkF) is also shown in (c). Arrows indicate heavy dust periods (30 April–1 May and 11–12 May). (Reproduced from Kameda *et al.*, 2016)

日)に粒径 $> 2.0 \mu m$ の粒子中で [1-NP]/[BkF] 比が上昇した (Fig. 6)。これらの結果は、実大気中の黄砂表面において、1-NP が二次生成していたことを示唆している。

黄砂表面で二次生成するあらゆる有害化学物質を網羅的に分析することは困難なため、粒子抽出物の毒性を指標に、黄砂時における化学物質の二次生成を評価した (Kameda, 2018)。ここでは、NPAH が示す直接変異原性に対して高い感受性を有する *Salmonella typhimurium* MN2009 株を用いた *umu* 試験を、2009–2010 年に北京

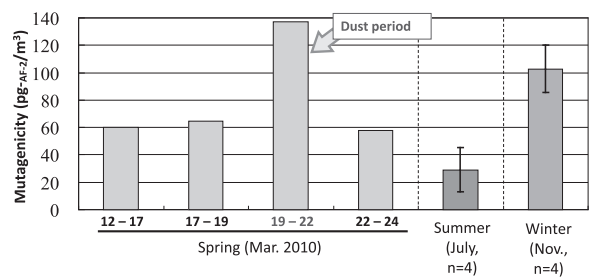


Fig. 7 Direct mutagenicity of soluble organic fractions of size-fractionated ambient airborne particles ($> 7.0 \mu m$) collected in Beijing. AF-2: 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide. (Reproduced from Kameda, 2018)

で捕集された実大気試料に対して実施した。*umu* 試験は微生物が示す SOS 応答という性質を利用し、DNA への損傷により誘導される *umuC* 遺伝子の発現量を評価する変異原性試験の一つであり、遺伝毒性のスクリーニングに用いられている。もっとも粒径の大きいフラクションにおける粒子 ($> 7.0 \mu m$) の直接変異原性 (代表的な変異原物質である 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide 濃度換算値)には冬 ($103 \pm 17 \text{ pg m}^{-3}$) $>$ 春 ($80 \pm 38 \text{ pg m}^{-3}$) $>$ 夏 ($29 \pm 16 \text{ pg m}^{-3}$) と明確な大小関係が認められた。とりわけ強い黄砂が観測された 2010 年 3 月 19 日–22 日の試料は、全観測期間中でもっとも高い活性値 (137 pg m^{-3}) を示した (Fig. 7)。われわれが黄砂飛来時の二次生成を指摘した 1-NP の実大気粒子変異原性に対する寄与は、せいぜい 2% 程度にすぎないことが報告されている (Hayakawa *et al.*, 1995)。したがって、黄砂飛来時における高い大気変異原活性は 1-NP の二次生成による寄与だけでは説明ができず、大気の直接変異原性への寄与が大きいさまざまな化合物が黄砂上で二次生成していたことを示唆している。

3. おわりに

本稿では黄砂粒子上における NPAH の二次生成について、著者らの研究結果にもとづき概説した。ここで紹介した実験の結果は暗所における反応によって得られたものであるが、Py への NO_2 の取り込みは、光照射下では光の強度に依存することが報告されている (Ammar *et al.*, 2010)。光励起された Py もラジカルカチオンを生成することから (Ammar *et al.*, 2010)、光照射下においてはニトロ化反応がさらに促進される可能性がある。また、鉱物エアロゾル上ではニトロ化以外の化学反応も促進され得るものと考えられ、今後は対象となる物質や反応を拡大するとともに、有害物質二次生成の結果引き起こされる可能性のある健康影響との関連についても検証していくことが必要である。

また、本結果に依拠すれば、黄砂のみならず粘土鉱物を含む土壌中では同様のニトロ化反応が容易に進行

すると考えられる。一旦地面に沈着した黄砂粒子はもちろんのこと、農地や公園などの砂地、未舗装の道路などにおいても有害化学物質が非意図的に生成している可能性は否定できず、それらの（再）飛散にも注意を払う必要がある。冒頭にも記したように、砂漠を含む乾燥地帯は世界中に広がっており、本稿に示したような鉱物エアロゾル上での化学反応は東アジアに特有の現象ではないと推察される。このような有害物質の非意図的生成が広い範囲で起こっているとすると、PMによる健康被害の見積りにも大きな影響を与える可能性がある。PM組成成分の種類および濃度を適正に評価し、その結果にもとづく健康影響評価を進めていくことが求められる。

References

- Ammar, R., Monge, M. E., George, C. and D'Anna, B.: Photoenhanced NO₂ Loss on Simulated Urban Grime, *Chem. Phys. Chem.*, **11**, 3956–3961 (2010)
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Chemistry of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens, *Environ. Health Perspect.*, **102**, 117–126 (1994)
- Fernandez, R. J.: Do Humans Create Deserts?, *Trends Ecol. Evol.*, **17**, 6–7 (2002)
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, San Diego, CA (2000)
- Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T. and Miyazaki, M.: Distributions of Nitropyrenes and Mutagenicity in Airborne Particulates Collected with Andersen Sampler, *Mutat. Res.*, **348**, 57–61 (1995)
- Itoi, K. and Harano, A.: Heterogeneous Reactions of HCl, NO₂, and O₃ with CaCO₃ Particles, *Eaorozu Kenkyu*, **30**, 262–269 (2015) (in Japanese)
- Kameda, T., Azumi, E., Fukushima, A., Tang, N., Matsuki, A., Kamiya, Y., Toriba, A. and Hayakawa, K.: Mineral Dust Aerosols Promote the Formation of Toxic Nitropolycyclic Aromatic Compounds, *Sci. Rep.*, **6**, 24427 (2016)
- Kameda, T.: Secondary Formation of Toxic Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons Promoted on Mineral Dust Aerosols, *Trans-Boundary Pollution in North-East Asia* (Hayakawa, K., Nagao, S., Inomata, Y., Inoue, M., Matsuki, A., eds.), Nova Science Publishers, NY, 129–145 (2018)
- Muha, G. M.: Electron Spin Resonance Studies of Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Silica-Alumina. I. Perylene, *J. Phys. Chem.*, **71**, 633–640 (1967)
- Pitts, J. N., Van Cauwenberghe, K. A., Grosjean, D., Schmid, J. P., Fitz, D. R., Belser, W. L., Knudson, G. P. and Hynds, P. M.: Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives, *Science*, **202**, 515–519 (1978)
- Ponczek, M., Hayeck, N., Emmelin, C. and George, C.: Heterogeneous Photochemistry of Dicarboxylic Acids on Mineral Dust, *Atmos. Environ.*, **212**, 262–271 (2019)
- Richter, H. and Howard, J. B.: Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot—A Review of Chemical Reaction Pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**, 565–608 (2000)
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V. F., Toriba, A., Kizu, R. and Hayakawa, K.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulates and Their Relationship to Emission Sources in the Pan-Japan Sea Countries, *Atmos. Environ.*, **39**, 5817–5826 (2005)
- Tokiwa, H., Nakagawa, R., Morita, K. and Ohnishi, Y.: Mutagenicity of Nitro Derivatives Induced by Exposure of Aromatic Compounds to Nitrogen Dioxide, *Mutat. Res.*, **85**, 195–205 (1981)
- Ullerstam, M., Johnson, M. S., Vogt, R. and Ljungström, E.: DRIFTS and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of SO₂ and NO₂ on Mineral Dust, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 2043–2051 (2003)
- Wang, Y., Peng, A., Chen, Z., Jin, X. and Gu, C.: Transformation of Gaseous 2-Bromophenol on Clay Mineral Dust and the Potential Health Effect, *Environ. Pollut.*, **250**, 686–694 (2019)
- Yang, X. Y., Igarashi, K., Tang, N., Lin, J. M., Wang, W., Kameda, T., Toriba, A. and Hayakawa, K.: Indirect- and Direct-Acting Mutagenicity of Diesel, Coal and Wood Burning-Derived Particulates and Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Mutat. Res.-Genet. Toxicol. Environ. Mutag.*, **695**, 29–34 (2010)