

بررسی وضع آلودگی هوای تهران از نظر اکسیدهای ازت

دکتر منصور غیاث‌الدین *
دکتر کرامت اله ایماندل *
مهندس عباسعلی واخیده *

خلاصه:

از آنجاکه هرگونه برنامه ریزی در جهت کنترل آلودگی هوا متضمن شناخت منابع و عوامل آلوده کننده هوا و تعیین غلظت آن از طریق کاربرد روش‌های شناخته شده با استاندارد می باشد لذا گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت بمنظور بررسی غلظت $(NO^2 + NO) NO^X$ در هوای تهران با توجه به امکانات خود در شش ماهه دوم سال ۲۵۳۵ بطور روزانه و در ساعات بین ۸-۲۰ درده نقطه مختلف شهر تهران در پیاده روهای خیابان اقدام به نمونه برداری نموده و بروش Saltzman (دامنه کاربرد آن بین ۰/۰۵ تا ۵ ppm یا $\frac{1}{100}$ تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر است) اندازه گیری بعمل آورد .
نتایج حاصل از این بررسی محدود نشان داد که :

— روند تغییرات غلظت NO^X از ماه مهر بطرف اسفند بتدریج کاهش پیدا میکند و نسبت آن در زمان حداکثر غلظت در ایستگاه راه آهن ۲/۲ برابر دانشگاه تهران می رسد .
— در ایستگاه‌های ده گانه در تمام ماه‌های مورد مطالعه همواره غلظت NO^X در میدان راه آهن بیشتر از سایر نقاط بوده و دامنه تغییرات آن بین ۶۳/۴ تا ۱۶۶/۳ قسمت در بیلیون در نوسان بوده است .

— گاز NO^X در شبانه روز در دونوبت به حداکثر خود میرسد . نوبت اول در ساعات بین ۸-۹ و غلظت آن در ماه دی در منطقه ششم بهمن چهارراه لشکر ۱۵۶/۸ قسمت در بیلیون بوده و بتدریج از میزان آن کاسته میشود و در ساعات ۱۲-۱۴ بحداقل خود رسیده (۳۸/۱) قسمت در بیلیون) و سپس بتدریج مقدار آن افزایش مییابد بطوریکه در ساعات ۱۷-۱۹

برای نوبت دوم حداکثر غلظت خود ۱۴۸/۵ قسمت در بلیون میرسد . توجه این تغییرات را میتوان احتمالاً " به افزایش تراکم ترافیک در ساعات ۷ - ۹ و ۱۷ - ۱۹ و کاهش تراکم ترافیک در ساعات ۱۲ - ۱۴ و فعل و انفعالات فتوشیمیایی مربوط دانست چه اشعه خورشید که لازمه انجام این فعل و انفعالات است در ساعات ۱۲ - ۱۵ حداکثر شدت خود میرسد . گرچه اندازه گیری همزمان ازون صورت نگرفته است ولی با توجه به یافته های ذکر شده احتمالاً " میتوان وجود اسماگ فتوشیمیایی را در تهران پیش بینی نمود .

هدف از تحقیق: بررسی غلظت نیتریک و دی اکسید ازت در هوای تهران .

تعریف مفاهیم و متغیر های مورد مطالعه :

تاکنون شش اکسید* پایدار و یک اکسید ناپایدار (تری اکسید ازت) ازت شناخته شده است که از میان آنها اکسید نیتریک و دی اکسید ازت نقش مؤثری در آلودگی هوا دارند . اکسید نیتریک هنگام احتراق مواد سوختنی در ۱۳۰۰ - ۲۵۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل میشود (۱) گاز بی رنگ ولی در حرارت معمولی اتمسفر با اکسیژن هوا ترکیب شده و گاز دی اکسید ازت که برنگ قرمز قهوه ای می باشد و بسیار سمی و خطرناکست تولید میکند . سرعت اکسید شدن اکسید نیتریک پس از رسیدن به جو با سرعت رقیق شدن آن در هوا رابطه عکس دارد مثلاً اکسید نیتریک موجود در اگزوست اتومبیل هایی که با سرعت زیاد حرکت میکنند چون بسرعت پخش میشود به کندی اکسید می گردد .

جهت شعله نیز در تولید اکسید های ازت مؤثر است . در شرایط یکسان معمولاً شعله هایی که در جهت افقی میسوزند در حدود دو برابر بیش از شعله هایی که در جهت عمودی میسوزند ، اکسید ازت تولید میکند .

میزان اکسید های ازت تولید شده تا حد معینی با نسبت هوا به سوخت رابطه مستقیم داشته و کاهش آن منجر به نقصان مقدار اکسید های ازت گشته و میزان منو اکسید کربن تولید شده افزایش مییابد (۱ و ۲) .

*1- Nitrous Oxide , N_2O

2- Nitrogen Dioxide , NO_2

3- Nitrogen Sesquioxide , N_2O_3

4- Nitrogen Pentoxide , N_2O_5

5- Nitric Oxide , NO

6- Nitrogen Trioxide , NO_3

7- Nitrogen Tetroxide , N_2O_4

منابع تولید: موتورهای درونسوز (اتومبیل‌های بنزینی - موتورهای دیزل) توربین‌های گازی، کوره‌های بخاری نفت سوزیا ذغال سوز، وسائل گازسوز و زباله‌سوز، و کارخانجات تولید مواد شیمیائی نظیر اسید نیتریک رامیتوان نام برد. گرچه غلظت اکسیدهای ازت در آگروست موتورهای دیزلی $\frac{1}{5}$ تا $\frac{1}{4}$ موتورهای بنزینی است ولی چون مقدار گاز خروجی از آگروست موتورهای دیزلی بمراتب بیشتر از بنزینی است لذا در مجموع اکسید ازت بیشتری تولید میکنند. میزان اکسیدازت تولیدشده توسط زباله سوزها به کیفیت زباله و نوع زباله سوز بستگی دارد. اکسیدهای ازت نقش مؤثری در تشکیل اسماگ فتو شیمیائی دارد و از نظر چرخش فتولیتیکی ابتدا دی اکسیدازت در اثر اشعه ماوراء بنفش نورخورشید به اکسیسید نیتریک و اکسیژن اتمی مبدل شده و آنگاه اتم اکسیژن با اکسیژن اتمسفر ازون تولید مینماید و ترکیب جسم اخیر با اکسید نیتریک منجر به تولید مجدد دی اکسید ازت میگردد (۱ و ۲).

توجیه اهمیت موضوع با بررسی مقالات:

اثرات سوء اکسیدهای ازت روی انسان و حیوان:

مدارک مستند در زمینه مخاطرات بهداشتی ناشی از NO در حدی که در هوای شهرها یافت میشود در دست نیست ولی احتمالاً دی اکسید ازت NO_2 در ریه ها به نیتروژن آمین تبدیل میشود که ماده اخیر علت اثر سرطانزایی مخاطره آمیز است از طرف دیگر دی اکسید ازت ممکنست وارد خون شود و ترکیبی بنام متهموگلوبین تولید نماید. دی اکسیدازت حبابهای ششی را تحریک نموده و چنانچه شخص مدت طولانی در معرض استنشاق یک پی. پی. ام. آن قرار گیرد یک نوع بیماری تنفسی که علائم آن شبیه آمفیزم میباشد در او بروز میکند (۲).

Blacet عقیده دارد که دی اکسید ازت بعنوان کاتالیست شدید تر از انیدرید سولفورودر واکنشهای فتوشیمیائی و ایجاد ازون دخالت داشته و طبق تئوری Haagen-Smith در پیدایش اسماگ تأثیر بسزائی از خود نشان میدهد (۳، ۴، ۵) و در نتیجه اثرات سوء ناشی از آلوده کننده های اخیر را نیز نباید از نظر دور داشت چه دی اکسید ازت و ازون تورم ریه را موجب گشته و انتقال گاز به خون را مهار مینماید. بعلاوه طبق مطالعات Schoettlin و همکارش (۶) چنانچه حداکثر غلظت روزانه اکسیدانهای فتو شیمیائی به $5/25$ پی. پی. ام یا 49 میکرو گرم در متر مکعب هوا برسد حملات آسمی را تشدید مینماید و بررسی انجام شده توسط Heuus و Glasson (۷) نشان داده است که حداکثر غلظت روزانه اکسیدانهای فتوشیمیائی در حد $\frac{1}{10}$ پی. پی. ام و یا 20 میکرو گرم در متر مکعب هوا موجب تحریک چشم میگردد.

از طرف دیگر برخی از محققین (Mills ۱۹۵۰) اکسیدهای ازت را در پیدایش

حوادث دهشتناک دونورا (۱۹۴۸) و دره میوز بلژیک (۱۹۳۰) سهمیم دانسته و عقیده دارد که اکسیدهای ازت همراه با ذرات جامد اکسید های فلزی موجود در هوا بعنوان کاتالیست در تبدیل انیدرید سولفوروه انیدرید سولفوریک دخالت دارند (۴) .

مطالعات انجام شده توسط Pearlman و Shy (۹، ۸) روی کودکان مدرسه در سنین ۶-۸ سال نشان داد که اکسیدهای ازت در افزایش موارد بیماریهای تنفسی دخالت دارد. مطالعه دیگری توسط Pearlman (۸) روی کودکان ۲ و ۳ ساله که مدت بیش از یکسال در مناطق آلوده در معرض غلظت زیادی از NO_2 قرار داشتند انجام گرفت و افزایش موارد عفونت تحتانی دستگاه تنفسی نظیر برونشیت نزد آنها ن ملاحظه گردید. از بین اکسیدهای ازت، دی اکسید نیتروژن (NO_2) از نظر اپیدمیولوژی بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات اپیدمیولوژیکی انجام شده نشان داده است چنانچه میانگین حسابی ۲۴ ساعته NO_2 بین ۱۱۷ تا ۲۵۵ میکروگرم در متر مکعب هوا (۰/۰۶۲ و ۰/۱۰۹ پی. پی. ام.) باشد، رابطه معنی داری از نظر آماری بین آن با افزایش بیماریهای تنفسی وجود دارد.

Shy و همکارانش با مطالعه اثر NO_2 در جوامعی که در معرض آن قرار گرفته اند نشان دادند که از نظر عمل تهویه ریوی، حجم بازدم عمیق (FEV 0.75) * نزد کودکان در مقایسه با شواهد کاهش میابد علاوه ۱۸/۸ درصد افزایش موارد بیماریهای تنفسی نزد افرادی که در معرض غلظت های زیاد NO_2 قرار داشته اند دیده شده است (۹، ۸). چنانچه اندازه گیری غلظت NO_2 بیش از ۶ ماه صورت گیرد و میانگین حسابی ۲۴ ساعته آن بین ۱۱۷ تا ۲۵۵ میکروگرم در متر مکعب هوا (۰/۰۶۲ و ۰/۱۰۹ پی. پی. ام.) برسد و همزمان با آن میانگین حسابی نیترات معلق ۳/۸ میکروگرم در متر مکعب هوا یا بیشتر باشد، افزایش وقوع بیماریهای حاد تنفسی مشاهده میگردد.

در مطالعه اپیدمیولوژی گذشته نگر (Retrospective Study) در منطقه چاتانوگا و قرار داشتن کودکان بمدت ۲ تا ۳ سال در معرض مقادیر متوسط و یا زیاد NO_2 در هوای شهری با افزایش موارد برونشیت نزد آنها همراه بوده و این ارتباط از نظر آماری معنی دار میباشد. در این بررسی که غلظت NO_2 بمدت ۶ ماه اندازه گیری شد میانگین حسابی ۲۴ ساعته آن بین ۱۱۸ تا ۱۵۶ میکروگرم در متر مکعب هوا (۰/۰۶۳ و ۰/۰۸۳ پی. پی. ام.) و میانگین حسابی نیترات معلق در هوا بمیزان ۲/۶ میکروگرم در متر مکعب هوا یا بیشتر بود (۸ و ۹ و ۱۰).

فزانوردان آپولو سویوز که ضمن صعود به جو زمین بطور تصادفی دی اکسید نیتروژن استنشاق نموده بودند مورد بررسی قرار گرفتند. در این مطالعه علائم بالینی و رونتگنوگرافی یک تورم ریوی ناشی از این ماده شیمیایی را تأیید و اندازه گیری هیدروکسی لیزین گلیکوزاید

ادارای ، تجزیه و تخریب احتمالی کلاژن پارانشیم ریوی را نشان داد . (۱۱) .
مطالعه انجام شده در زمینه اثر آلودگی هوا روی بهداشت و سلامت دانشجویان در
هفت دانشگاه کالیفرنیا در سال تحصیلی ۱۹۷۰-۱۹۷۱ نشان داد که افزایش موارد بیماری
دستگاه تنفسی دانشجویان تابع شدت آلودگی هوا بوده و در نقاط آلوده ، این افزایش ۱۶/۷
درصد بود (۱۲) .

نیترژن دی اکسید و اوزون با مهار کردن عمل ماکروفاژهای حبابچه ای ، مقاومت ریوی
را در مقابل عفونت کاهش میدهند (۱۳ و ۱۴ و ۱۵) . چنانچه خرگوش مدت ۴ تا ۸ ساعت
در معرض استنشاق ۵/۷۵ پی پی ام اوزون قرار گیرد شدیداً روی عده پاراتیروئید اثر نموده
تغییرات سلولی و ساختمانی در آن ایجاد مینماید (۱۶) .

تاثیر NO^2 در غلظت ۵/۵ پی پی ام بمدت ۳ تا ۱۴ روز روی خوکچه هندی و موش
به ترتیب با پروتئینوری و نشد پروتئین از ریه در حیوان همراه است (۱۷ و ۱۸ و ۱۹) .
مطالعه انجام شده روی هامستر در غلظت ۵ پی پی ام NO^2 بمدت ۲۴ ساعت (حاد) و
۳۰ روز (مزمن) مشاهده شد که NO^2 قادر است فعالیت پروتئولیتیک* فعالیت سرم پروتئاز
اینهیبیتور ریوی** را افزایش دهد (۲۰) از قرار دادن هامستر در معرض NO^2 و آزمایشات
مختلف انجام شده در این زمینه چنین بر می آید که دی اکسیدازت روی بافتش و ماکروفاژهای
آلوئلی اثر دارد (۲۱) .

باید خاطر نشان ساخت که در مورد نقش NO^2 در پیدایش آمفیزم هنوز اتفاق نظر
وجود ندارد (۲۰ و ۲۲) .
روش انتخاب شده در بررسی :

روش های مختلفی برای اندازه گیری اکسید های ازت در هوا پیشنهاد شده است :

- 1- Griess-Saltzman Method (23)
- 2- Jacobs-Hochheiser Method (24)
- 3- Gas Chromatography (25)
- 4- Long-Path Infrared Spectroscopy (26)
- 5- Electrochemical Oxidation and Reduction (26)

* Proteolytic Activity of Lung

** Serum Proteas Inhibitor Activity

از بین روش‌های فوق‌روشن‌رنگ‌سنجی سالتزمن بعنوان روش پیشنهادی (Tentative Method) مورد قبول غالب انجمن‌های معتبر بهداشتی و تجزیه‌مواد و کمیته‌های بین‌المجامع بوده (۲۷ و ۲۸ و ۲۹ و ۳۰) و مناسب‌ترین روش دستی کاربردی در اندازه‌گیری NO^2 موجود در هوا می‌باشد و از محاسن دیگر آن تعیین مقدار هم‌زمان NO و NO^2 به تفکیک می‌باشد. این روش بر اساس واکنش بین NO^2 و اسید سولفانلیک و ایجاد ملح دی‌آزونیوم استوار است که بازن (۱- نفتیل) اتیلن دی‌آمین دی‌هیدروکلراید ترکیب شده و رنگ آزوئیکی صورتی شدید تولید می‌نماید. هوا ضمن عبور از گاز شوی شیشه‌ای مخصوص وارد محلول معرف گریس سالتزمن شده و این عمل مدت ۳۰ دقیقه یا کمتر صورت می‌گیرد و پس از خاتمه نمونه برداری ۱۵ دقیقه دیگر فرصت زمانی جهت پیدایش رنگ لازم است. رنگ ایجاد شده متناسب با میزان NO^2 در نمونه بوده و در طول موج ۵۵۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود.

نمونه برداری: نمونه برداری متناوب کوتاه مدت، در روز و در ساعت بین ۸-۲۰ بمدت شش‌ماه در نیمه دوم سال ۲۵۳۵ در ده نقطه مختلف شهر مشتمل بر منطقه دانشگاه، خیابان سعدی، ابتدای کاشف، میدان مخبرالدوله، میدان فردوسی، میدان شهناز، میدان شوش، میدان راه آهن، میدان ۲۴ اسفند، خیابان ششم بهمن، چهارراه لشکر، میدان سپه در پیاده‌روهای خیابان (با استثناء محوطه دانشگاه) انجام گردید.

نحوه اجرای تحقیق: بوسیله یک پمپ مکنده و بکمک روتامتری که قبلاً کالیبره شده بود بدقت جریان ۴/۰ لیتر در دقیقه هوا از طریق اتصالات پلاستیکی از نوع تایگون بمدت ۳۰ دقیقه بداخل گاز شوی شیشه‌ای مخصوص* که حاوی ۱۰ میلی لیتر محلول شیمیایی جاذب (اسید سولفانلیک انیدر + آب مقطر عاری از نیترات + اسید استیک گلاسیال + محلول ۱٪ درصد (۱- نفتیل) اتیلن دی‌آمین دی‌هیدروکلراید) بوده هدایت گردید و بعد از وجود NO^2 در هوای نمونه رنگ ثابت صورتی پس از ۱۵ دقیقه تأمل ایجاد می‌شد و بمنظور تعیین مقدار NO هوای خارج شده از گاز شوی اول وارد گاز شوی دوم که حاوی محلول پیرمینگات اسیدی می‌باشد نموده که پس از عمل اکسیداسیون و تبدیل NO به NO^2 متعاقباً "وارد گاز شوی سوم که شرایط آن منطبق با شرایط گاز شوی اول بود گردید. آنگاه شدت رنگ حاصل بوسیله اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۵۰ نانومتر قرائت می‌شد. درصد جذب قرائت شده از اسپکتروفتومتر را روی منحنی استاندارد دی‌کمک نیتريت سدیم با استفاده از روش حداقل مربعات تهیه گردیده بود انتقال داده شد و هم‌زمان با نمونه برداری، فشار و درجه حرارت هوا ثبت و حجم نمونه برداشت شده هوا را در فشار و درجه حرارت استاندارد تصحیح و محاسبه گردید (میزان NO بر حسب NO^2 گزارش شده است).

* Fritted glass bubbler

تجزیه و تحلیل یافته ها :

در بررسی یافته‌های شش ماهه ده ایستگاه نمونه برداری (جدول شماره ۱) ملاحظه میشود که میزان NO^2 و NO از مهر به اسفند کاهش داشته است مثلاً " این کاهش در منطقه دانشگاه بین ۲ تا ۲/۷ برابر بوده است. توجه این امر بیشتر مربوط به نزولات جوی میشود که بخصوص طی ماههای زمستان در تاریخ نمونه برداری اتفاق افتاده است.

بررسی غلظت اکسیدهای ازت در نقاط مختلف تهران و ساعات مختلف روز رابطه مستقیم اکسیدهای ازت را با ترافیک نشان میدهد. در این بررسی نشان داده شده است که میزان NO^x در دیماه در منطقه دانشگاه ۴۵٪ پی. پی. ام بوده در حالیکه در همین ماه در خیابان سعدی - چهارراه لشگر - میدان مجسمه - میدان شوش و در راه آهن به ترتیب (۰/۰۶۵) و (۰/۰۹۵) و (۰/۰۸۶) و (۰/۱۰۳) و (۰/۱۰۹) پی. پی. ام بوده است.

بطوریکه ملاحظه میشود غلظت اکسیدهای ازت در میدان شوش و راه آهن در حدود ۲/۳ برابر دانشگاه و چهار راه لشگر و میدان مجسمه نزدیک دوبرابر دانشکده بهداشت بوده است. با توجه باینکه هیچگونه منبع دیگری تولید اکسید ازت در مناطق یاد شده وجود ندارد اختلاف فوق را میتوان منحصرأً به ترافیک مربوط دانست.

نمونه برداری و آزمایش هوا در ساعات مختلف روز (منحنی شماره ۱) دو نقطه اوج رانشان میدهد که اولی بین ساعت ۸ - ۱۰ صبح و دومی ۵ تا ۸ بعد از ظهر اتفاق افتاده است و این نقاط اوج نیز با جریان ترافیک شهر مطابقت دارد. تغییرات غلظت گازهای منواکسید و دی اکسید ازت تقریباً " شبیه یکدیگر است (منحنی ۱) با این تفاوت که در ساعات ۱۱ صبح تا چهار بعد از ظهر بیش از ۴۰ درصد از مجموع اکسیدهای ازت را دی اکسید ازت تشکیل میدهد و در سایر مواقع حدود کمتر از ۳۰ درصد از گازها متعلق به دی اکسید ازت است که پدیده^۶ اکسیداسیون منواکسید ازت را تحت تأثیر اشعه خورشید نشان میدهد و بدیهی است ادامه اکسیداسیون در ساعات بعد از غروب آفتاب در اثر فعل و انفعال منواکسید ازت با اوزن تشکیل شده در روز می باشد بنابراین در شرایط تهران و با وجود غلظت نسبتاً زیاد اکسیدهای ازت تشکیل اکسیدانهای فتو شیمیائی قطعی به نظر میرسد. اندازه گیری اوزن توسط مرکز ژئوفیزیک دانشگاه تهران گرچه در ایستگاههای معدودی صورت گرفته است ولی تا حدودی این فرضیه را توجیه مینماید، که جهت تأیید، به بررسی‌های گسترده‌ای نیازمند است.

بطور کلی طی این بررسی غلظت NO همواره از NO^2 بیشتر بوده و مقدار مجموع اکسیدهای ازت از حداکثر مجاز ایالات متحده آمریکا (سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا) که میانگین حسابی سالیانه دی اکسید ازت را ۵٪ پی. پی. ام و برای یک ساعت ۲۸٪ پی. پی. ام

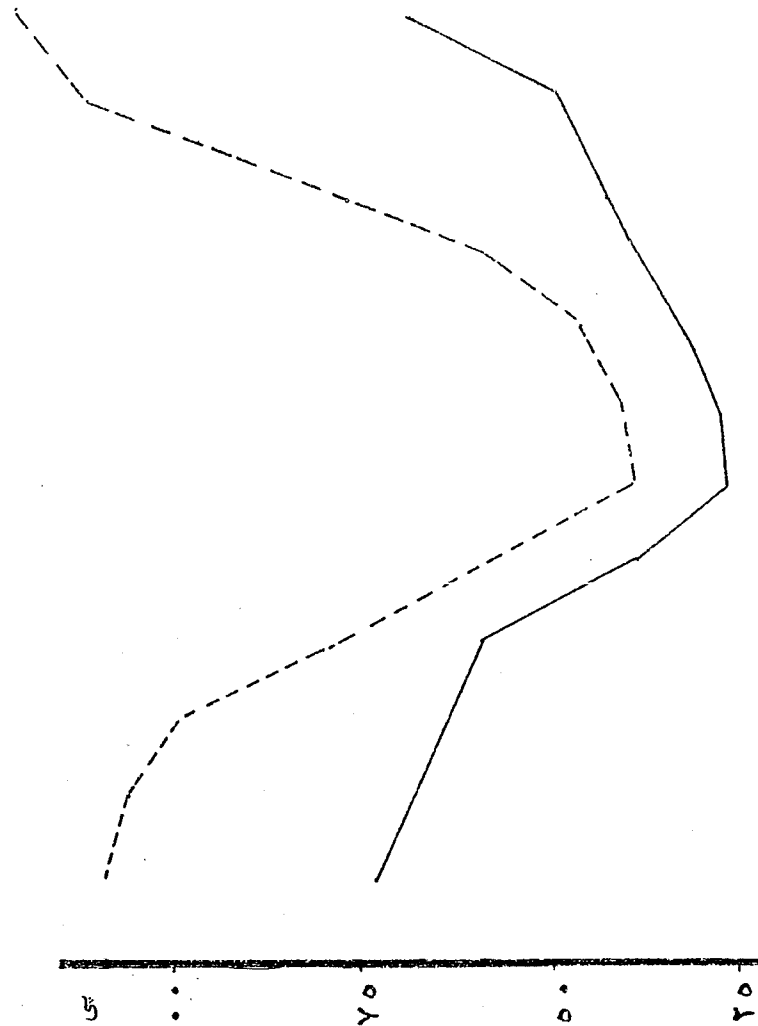
جدول شماره ۱

متوسط غلظت اکسیدهای ازت ، منواکسید ازت و دی اکسید ازت در ده ایستگاه نمونه برداری تهران بر حسب قسمت در میلیون

تاریخ	NO ²		NO		NO ^x	
	حداقل	حداکثر	متوسط	حداقل	حداکثر	متوسط
مهر	۷۹/۸	۲۰۷/۷	۱۴۲/۹	۴۸/۶	۱۲۹/۳	۹۰/۹۷
آبان	۶۸	۱۹۵/۵	۱۳۱/۱	۴۰	۲۰/۹	۷۴/۶
آذر	۳۴/۴	۱۲۲/۴	۱۸/۶	۲۴/۴	۸۹	۴۷/۷
دی	۳۸/۱	۱۵۶/۱	۸۹/۱	۲۶/۶	۱۰۷/۵	۵۷/۵
بهمن	۳۸	۱۶۶/۳	۸۲/۸	۳۰	۱۱۴	۵۲/۲
اسفند	۲۲	۵۸	۴۵	۱۸	۳	۲۳

گراف شماره ۱ تغییرات غلظت NO و NO^2 در ساعات مختلف روز

----- NO
————— NO^2



The first one appears at 8-9 am and the second peak from 5-7 pm. The NO concentration has always been higher than NO².

The time between 11 am and 4 pm NO² constitute more than 40% of the total Nitrogen Oxides, but it was less than 30% at all other times.

Looking to stations and hourly variation of Oxides of Nitrogen the role of traffic seems to be significant in production of NO^x.

The overall concentration of Nitrogen Oxides are somehow higher than ambient air quality standards established by U.S. and most of the European countries.

REFERENCES

1. Strauss Werner "Air pollution Control, Part I" John Wiley-Interscience Publisher New York (1971) p. 35-94.
2. Seinfeld, John H. "Air Pollution Physical and Chemical Fundamentals". McGraw-Hill Book Company (1975) p. 22, 73.
3. Haagen-Smit, A.J. "Industr. Engng. Chem.", 44, 1342 (1952).
4. W.H.O. "Air Pollution" World Health Organisation, Geneva. p. 149-153, 164-171 (1961)
5. Blacet, F.E. "Indust. Engng. Che.", 44, 1339 (1952).
6. Schoettlin, C.E. and Landau, E. "Air Pollution and Asthmatic Attacks in the Los Angeles Area" Public Health Rep., 76:545 (1961).
7. Heuss, J.M., and Glasson, W.A. "Hydrocarbon Reactivity and Eye Irritation." Environ. Sci. Technol., 2:1109 (1968).
8. Pearlman, M.E., Finklea, J.F., Creason, J.P., Shy, C.M., Young, M.M. and Horton, R.J.M. "Nitrogen Dioxide and Lower Respiratory Illness". Pediatrics, 47, 391 (1971).
9. Shy, C.M., Creason, J.P., Pearlman, M.E., McClain, K.E. and Benson, F.B. "The Chattanooga School Study: Effects of Community Exposure to Nitrogen Dioxide, Incidence of Acute Respiratory Illness." J. Air Pollut. Control Ass., 20, 539 (1970).
10. Gregory, K.L., Malinoski, V.F. and Sharp, C.P. "Cleveland Clinic Fire: Survivorship Study 1929-1965" Arch. Environ. Health,
11. Hatton, D.V., Leach, C.S., Nicogossian, A.E. and Ferrante, N.D. "Collagen Breakdown and Nitrogen Dioxide Inhalation." Arch.

- Environ. Health, 18:508-515, April (1969).
12. Durham, William, H. "Air Pollution and Student Health" Arch. Environ. Health Vol. 28:241-254 May 1974
 13. Goldstein, et al "Ozone and Nitrogen Dioxide Exposure" Arch. Environ. Health Vol. 28:85-90 Feb (1974)
 14. Goldsmith, J.R. "Effects of Air Pollution on Human Health". In Stern Ac (ed). Air Pollution. New York Academic Press Inc., 547:615 (1968).
 15. Hine, C.H., Meyers, F.H., Wright, R.W. "Pulmonary Changes in Animals exposed to Nitrogen Dioxide: Effects of Acute Exposure". Toxicol. Appl. Pharmacol. 16:201-213 (1970).
 16. Atwal, Onkar, S. and Wilson, Thursa "Parathyroid and Changes following Ozone Inhalation." Arch. Environ. Health Vol. 28: 91-100 Feb. (1974).
 17. Sherwin, Russel P. and Layfield, Lester, J. "Proteinuria in Guinea Pigs exposed to 0.5 ppm Nitrogen Dioxide." Arch. Environ. Health Vol. 28:336-341 June (1974).
 18. Sherwin, R.P. and Layfield, L.J. "Protein Leakage in the Lungs of Mice exposed to 0.5 ppm Nitrogen Dioxide." Arch. Environ. Health Vol. 31:116-118 (1976).
 19. Sherwin, R.P., Carlson, D.A. "Protein Content of Lung Lavage Fluid of Guinea Pigs exposed to 0.36 ppm Nitrogen Dioxide: Disc-gel electrophoresis for amount and types. Arch. Environ. 27:90-93 (1973).
 20. Kleinerman, J. and Rynbrandt, D. "Lung Proteolytic Activity and Serum Protease Inhibition after NO₂ Exposure." Arch. Environ. Health (37-40) Jan/Feb (1976).
 21. Rynbrandt, D., Kleinerman, J. "Nitrogen Dioxide and Pulmonary Proteolytic Enzymes: Effect on Lung Tissue and Macrophages." Arch. Environ. Health 156-172 (July 1977).
 22. Freeman, G., Haydon, G.B. "Emphysema after low level exposure to NO₂." Arch. Environ. Health 8:125-128 (1964).
 23. Saltzman, B.E. "Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere." Jour. Analytical Chemistry, 26: 1949-1955, December 1954.
 24. Jacobs, M.B., and S. Hochheiser "Continuous sampling and Ultramicro-determination of Nitrogen Dioxide in Air." Anal. Chem. 30:426-428 (1958).
 25. Morrison, M.E. and W.H. Corcoran "Optimum Conditions and Variability in Use of Pulsed Voltage in Gas-Chromatographic

- Determination of Part-Per-Million Quantities of Nitrogen Dioxide.”
Jour. Anal. Chem. 39:255-258 (1967).
26. NAPCA “Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides.” National Air Pollution Control Administration, Washington, D.C. Publication No. AP-84 Pages 5-1 January (1971).
 27. Intersociety Committee “Methods of Air Sampling and Analysis.” Published by American Public Health Association (APHA), Washington, D.C. 329, 1972.
 28. ASTM “1974 Annual Book of ASTM Standards Part 26 Gaseous Fuels; Coal and Coke; Atmospheric Analysis.” American Society for Testing and Materials Designation: D1607-69, (1974).
 29. Hendrickson, E.R. “Air Sampling and Quantity Measurement.” in: Air Pollution, Capt. 16 Vol. 11 2nd edition, A.C. Stern (ed.), Academic Press, New York, 1968 (Fifth Printing, 1972).
 30. Jacob, B., Morris “Chemical Analysis of Air Pollutants”. Inter-Science Publisher, INC., New York (1969).