

**Válasz Dr. Kiss Gyula professzor, az MTA Doktora, kutatócsoport vezető tudományos tanácsadó
bírálatára**

Megköszönöm a Professzor Úr részletes és építő bírálatát, dolgozatom pozitív véleményezését, és a kritikai megjegyzéseket!

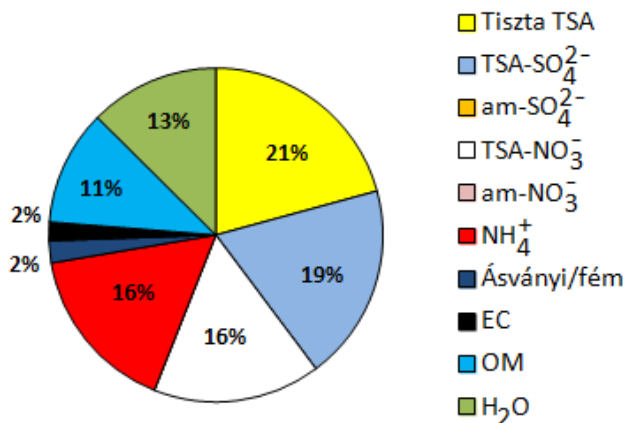
A szerkesztési, formai, illetve nyelvtani hibákra vonatkozó javításait köszönettel elfogadom!

A dolgozat szakmai tartalmával kapcsolatos megjegyzéseire, és kérdéseire a következőket válaszolom:

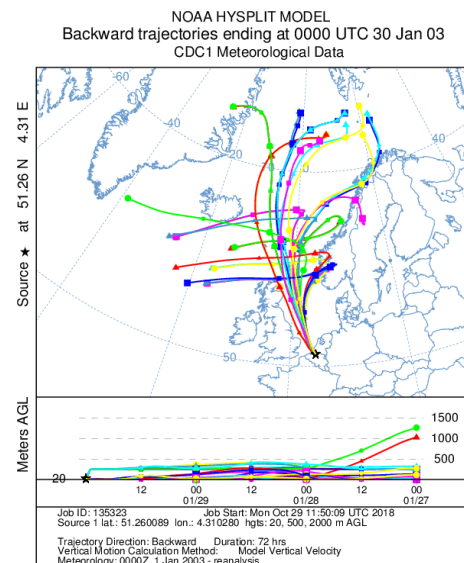
- (1) Az Északi-tenger part menti levegőjében, De Haan mellett a vizsgált alkil-nitrátok igen kis, 0,03-86 pptv koncentrációban voltak jelen a mintavételi időszakban, évszakfüggően kb. átlagosan 0,07-0,1 pptv között. Ezért ezen kísérletekhez szükség volt egy nagytérfogatú levegő-mintavevő építésére és alkalmazására, amelyben szilikagél töltetű oszlopon történt a gázfázisú alkil-nitrátok csapdázása, viszonylag nagy mennyiségű levegő átpumpálásával (közel 300 m³/nap). Azt követte az adszorbeálódott vegyületek szelektív, oldószeres leoldása, belső standard (2-fluoro-toluol) adagolása és megfelelően előkoncentrált, 0,5 mL-nyi mérőoldat készítése. Az ilyen oldatminták kis térfogata (1 µL) került injektálásra a GC-MS mérőrendszerbe. A GC-ITMS elemzések során pár alkil-nitrát, mint pl. a 2C5 és a 3C5, néhány minta esetében valóban nagy detektorjelet adott. Ezek a csúcsok (pontosabban az integrált, csúcs alatti terület) általában a belső standardra nyert beütésszámnál kisebb, vagy ahhoz hasonló tartományba estek. Extrém nagy beütésszám esetén egyszerű oldószer adagolással hígítható a minta, úgy hogy a detektorválaszt, azaz a meghatározni kívánt alkil-nitrát és belső standard csúcsait a kalibráció lineáris tartományában kapjuk.
- (2) Köszönettel elfogadom a mikrohullámú feltáróban végzett oldott szerves nitrogén (DON) bontási program két záró lépésére vonatkozó megjegyzést! A két lépés egymás kiegészítői, amelyeket a mintafeltáró edényzet megfelelően hosszú időtartamú (45 perces) lehűtéséhez/ventilációjához kellett alkalmazni. Ezek valóban összevonhatók lettek volna egy lépésben.
- (3) Köszönettel elfogadom az aeroszol szűrők gravimetriás mérésére vonatkozó kiigazítást! A PM_{2,5} tanulmányban a szűrők gravimetriás mérését az EN12341 protokoll szerint végeztük. A kezeléshez alkalmazott mérőszoba 20 °C-on temperált, míg a relatív páratartalma 50%-os volt.
- (4) A 4.1.2.1. alpontbeli, 20. ábrán a hagyományos, régi típusú fűtési rendszerre vonatkozó nyomszennyező monitorozási és ventilációs kísérleteknél lényegesen kevesebb számú látogató jelent meg a templomban (közel 20 fő), mint az új fejlesztésű, elektromos pad fűtési rendszer hasonló vizsgálatakor (25-30 fő, 21. ábra görbéi). Ezért az utóbbi fűtési rendszer működtetésekor a CO₂ koncentráció nagyobb növekménye jelentkezett a beltéri levegőben a nagyobb mennyiségű kilélegzett levegőnek megfelelően. Az utóbbi ábrán az is látható, hogy az új típusú fűtési rendszer (ismételt) bekapcsolása, és működtetése során a CO₂ szint nem változik szignifikánsan, ami jelzi, hogy ebben az esetben a fűtési rendszer nem befolyásolja lényegesen annak beltéri koncentrációját.

- (5) Köszönettel elfogadom az Opponens $PM_{2.5}$ grafikonra vonatkozó kiigazítást! Sajnos, nem mindig sikerült pontos $PM_{2.5}$ adatokat produkálni/nyerni, ezért több párhuzamos mintavételt végeztünk különböző $PM_{2.5}$ mintavevőkkel. A $PM_{2.5}/PM_{10}$ arányt általában a Partisol $PM_{2.5}$ és Partisol/Eberline PM_{10} mintavételezésből és gravimetriás mérések eredményeiből határoztam meg, mivel általában utóbbi módszer bizonyult a legmegbízhatóbbnak a vizsgált aeroszol koncentráció meghatározási módszerek közül. A mintavételi kampányok során hetente pár alkalommal Dekati-impaktoros mintavételt is végeztem. Az így mintavételezett szűrők gravimetriás elemzési eredményei alátámasztották az előbbi módszerek pontosságát.
- (6) Köszönettel elfogadom a Bírálónak a $PM_{2.5}$ ionos komponenseinek százalékos járulékára vonatkozó javaslatát, amely szerint valóban érdekesebb lett volna azok átlagértékének feltüntetése az összefoglalásban! A kérdezett, kiugróan nagy számító 90-98% körüli összetétel csak pár esetben fordult elő a vonatkozó VMM $PM_{2.5}$ tanulmány – másfél évnyi mintavételezés, illetve monitorozás – során. Sokkal gyakoribb értéknek bizonyult a 40-60% közötti járulék. Az Opponens által kérdezett, nagymennyiségű vízdíszítő összetevőt tartalmazó aeroszol megfelelt egy nagymértékben lecsökkent antropogén aeroszol terhelésnek, a vonatkozó mintavételi ciklus (24 óra) alatt. Összetételét az 1a. ábrán jelenítem meg.

(a)



(b)



1. ábra Különböző aeroszol specieszek százalékos járuléka az antwerpeni ipari behatású mintavételi állomáson (Petroleumkaai) 2003. január 29-én gyűjtött aeroszol mintában ($PM_{2.5}$ tömeg: $6,3 \mu g/m^3$) (a) és vonatkozó légtömeg-pályagörbék (b).

Ennek megfelelően, a kérdéses minta viszonylag nagy mennyiségű (21%) „tisztá” tengeri só aeroszolt (TSA) tartalmazott az ugyancsak jelentős, tengeri aeroszolhoz kapcsolódó szulfát (19%), nitrát (16%) és ammónium (16%) aeroszol tartalom mellett, míg a mintát valamivel kisebb

szerves anyag (OM) (11%), kismértékű EC (2%) és ásványi/fém-tartalom (2%) jellemezte. Megjegyzem továbbá, hogy a minta gyűjtése során a $PM_{2.5}$ nagymértékben lecsökkent koncentrációját ($6,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) figyeltem meg a tenger felőli, viszonylag „tisztá” légáramlatoknak köszönhető (ld. 1b. ábra, HYSPLIT modellel számított pályagörbék). Ez alátámasztja a kis EC/OM, illetve ásványi+fém-tartalomra nyert járulékokat. Illetve, ahogy az várható, az egyes specieszek járulékának meghatározásánál nagyobb bizonytalansággal kell számolnunk a lecsökkent aeroszol tömeg és alkotóinak koncentrációi miatt.

- (7) A szerves szén (OC) összetételre vonatkozó észrevételeket is köszönettel elfogadom! Ezeket valóban előnyösebb lett volna megadni a szerves anyag (OM) tömeggel, amely hasznosabb a tömegmérleg számításokhoz. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy a szakirodalom jelentős része az OC/EC arányokat alkalmazza a másodlagos szerves aeroszol (SOA) képződés kimutatására. Tehát az OC meghatározása és az előbbi arány kiszámítása és megadása is fontos, amiből következtetni lehet a SOA képződés nagyságára.
- (8) A 17. táblázatban látható EC+OC egyik maximuma egy mintavételi napon valóban eléri a 77%-ot, mégpedig a Zelzate-i ipari/városi antropogén hatással jellemezhető mintavételi helyen az 1. kampány során. Ez a járulék megoszlik $1,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ EC és $0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ OC értékek között, melyeket az ACPM berendezéssel határoztam meg. Az OC tartalmat a megfelelő OM értékre konvertálva (átszámítási faktor városi aeroszorra: 1,6 – Turpin és Lin közleménye alapján, Aerosol Science and Technology, 2001, 35, 602-610) megfelel $0,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ OM értéknek, amely az adott $PM_{2.5}$ tömeg 29%-a. Tekintetbe véve az EC értéket, a nyert össz mennyiség megfelel közel 87% EC+OM tartalomnak.
- (9) Ahogy az Opponens is jegyzi, az aeroszolbeli szerves nitrogénre vonatkozóan valóban nem végeztem külön összetétel-elemzést. Ezen frakció száraz ülepedésének hozzájárulását a teljes száraz nitrogénvegyületekből eredő fluxushoz képest elhanyagolhatónak tekintettem. Ezt részben indokolják az alkil-nitrátokra megfigyelt, több nagyságrenddel kisebb koncentrációk (ppt tartomány), és kis nitrogén-fluxusbeli járulékok, összevetésben a többi, nitrogén szárazülepedésében nagy súllyal részvevő gáz (pl. NH_3) és aeroszol szervesetlen speciesz (pl. NH_4^+ , NO_3^-) fluxusa mellett. Továbbá, Hertel és mtsai (Atmospheric Environment, 1995, 29, 1267-1290) modell adatai szerint a szerves nitrogén tenger feletti deponációs sebessége igen kicsi ($0,027 \text{ cm/s}$), amely a vegyületcsoport viszonylag kismértékű járulékát jelenti az aeroszol N-fluxushoz. Egy másik nyár eleji, Északi-tengeri tanulmányban de Hoog és mtsai (Atmospheric Environment, 2005, 39, 3231-3242) egyedi aeroszol részecskék TW-EPMA analízisével számos tengeri aeroszolt elemeztek Berner-impaktoros mintavételt követően. Tenger felőli és kontinentális légtömegekből számos szerves-N tartalmú egyedi részecskét figyeltek meg a $0,25\text{-}8,0 \mu\text{m}$ -es tartományban (pl. szerves+S, „tisztá” szerves, biogén, NaCl+szerves). Ezekből a részecske csoportokból a nitrogén relatív járuléka $0,6\text{-}7,5\%$ (m/m), amely összességében megfelel közel 18%-nyi troposzférikus szerves nitrogénnek, az összes (szerves+szervesetlen) nitrogéntartalmú részecskét tekintetbe véve.

A belga Északi-tengerhez képest kiugróan, 4-5-ször nagyobb antropogén behatású területekről, pl. Dél-kínai-tenger mellől származó kísérleti adatok azt jelzik, hogy az aeroszolbeli szerves-N, évszaktól függően 12%-a, illetve 24%-a a teljes aeroszol-N-nek (Nakamura és mtsai, Atmospheric Environment, 2006, 40, 7259-7264). Egy másik tanulmányban Chen és mtsai (Journal of

Atmospheric Chemistry, 2010, 65, 49-71) rendre 3,6- és 2,8-szor nagyobb oldható szervesen aeroszol-N tartalmat mutatott ki óceáni, illetve kontinens felőli légtömegekből, összevetésben az aeroszolbeli szerves nitrogénnel. A dolgozatbeli északi-tengeri nitrogén-ülepedési tanulmány szerint az esővízben oldott szerves nitrogén a nyárközépi és a téli-tavaszi kampány alatt rendre 15%, illetve 5% járuléku a teljes N-fluxushoz. Ennek megfelelően, az aeroszolbeli szerves-N ülepedés becsléséhez maximális, 24%-os (aeroszolbeli) értéket tekintetbe véve, azok megfeleltethetők 3,6%, illetve 1,2% szerves száraz N-deponáció járuléknak a teljes nitrogén fluxusra vonatkoztatva. Kétségtelen azonban, hogy pontosabb adatok nyerhetők az aeroszolminták csapadékbeli DON-hez hasonló módszerrel végzett elemzésével.

- (10)A hajóemisszióból származtatott légszennyező-eloszlási térképek (pl. PM_{10}) időbeli állandóságára vonatkozóan számos tényezőt kell tekintetbe venni. Egyrészt, hogy mekkora a hajóforgalom sűrűségének változása az évek folyamán, másrészt milyen típusú, üzemű, elsődleges, illetve másodlagos motorokkal felszereltek a tengerjáró hajók, milyen típusú tengeri dízelolajat használnak fel az érintett vízterületre (esetünkben az Északi-tengerre) vonatkozóan. Szezonális változások is megfigyelhetők az érintett vízterületeken. A hajóforgalom sűrűsége általában évről-évre enyhe növekedést mutat az észak-atlanti vizeken, míg a kontinens felőli antropogén emisszió enyhén csökkenő, vagy legalább is fluktuáló hatást (pl. OSPAR, EMEP jelentések, 2014). Tehát várható, hogy a dolgozatban közölt koncentráció-térképek, bár az aeroszol specieszek eloszlása reprezentatív maradhat (mivel feltételezhető, hogy a nemzetközi és a nemzeti fő hajózási útvonalak nem módosulnak), abszolút értékben korrekcióra szorulnak. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy a tanulmányozott vízterület egy ún. SECA/ECA övezet, ahol a tengerjáró hajókra alkalmazni kell a légszennyező kibocsátás korlátozását (is) előíró MARPOL egyezményt. Erre jó példa a 2010-től és 2015-től csökkentett, rendre, 1,00% (m/m) és 0,10% (m/m) kéntartalmú tengeri dízelolaj alkalmazására vonatkozó előírat az IMO kontroll tervezet szerint. Ennek betartásával, illetve betartatásával csökkenés várható a troposzférikus SO_2 és PM koncentrációban, valamint a szulfát-aeroszol járulék vonatkozásában a hajóutak mentén, illetve környezetükben.

Végezetül még egyszer megköszönöm Kiss Gyula professzor úr építő bírálatát, dolgozatom pozitív véleményezését!

Budapest, 2018. október 14.



Dr. Bencs László