

Válasz Dr. Galbács Gábor professzor, az MTA Doktora, tanszékvezető egyetemi tanár bírálatára

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

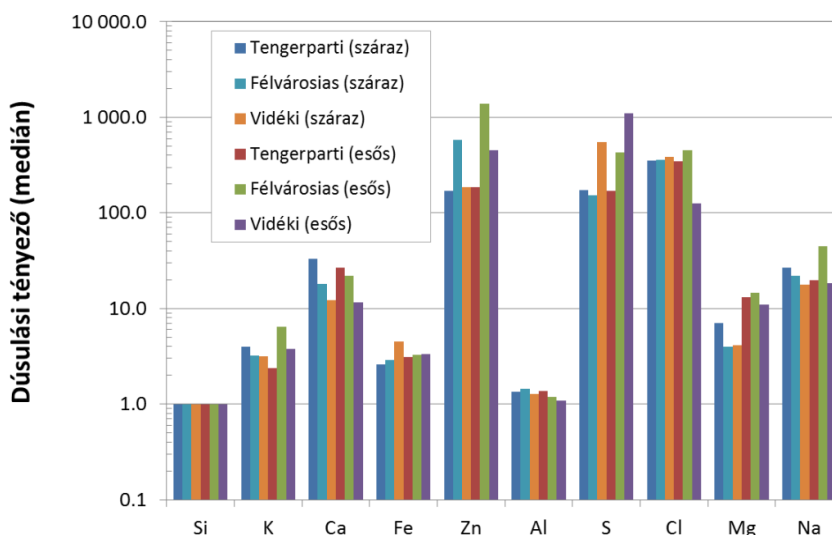
A szerkesztési, formai, illetve nyelvtani hibákra vonatkozó javításait köszönettel elfogadom!

A dolgozat szakmai tartalmával kapcsolatos megjegyzéseire, és kérdéseire a következő válaszokat adom:

- 1.) Köszönettel elfogadom arra vonatkozó megállapítását, hogy a légköri aeroszolra megadott légtérfogatra számított kimutatási határ (LOD) értékek függenek az alkalmazott mintavételi térfogattól! Egyetértek azzal a megállapításával is, hogy a meghatározási határ (LOQ) megadása specifikusabb, mint a LOD-é. Azonban az aeroszolos szakirodalomban a LOD adatok teljes módszerre (mintavételre és detektálásra) vonatkozó megadása terjedt el, ezért általában azutóbbit alkalmaztam a dolgozatban és a kapcsolódó közleményeimben is. Ez abból a szakterületi furcsaság abból adódik, hogy egy adott aeroszol mintavételi és elemző módszert általában együtt optimálunk, a mintavételre (pl. belépő aeroszol vágási átmérőre és mintavételi légtérfogatra), valamint az ionos alkotók és az elemi összetétel meghatározására, például ionkromatográfiás (IC) és XRF módszerekhez. Az optimálást segíti, hogy az aeroszol összetevők troposzférabeli koncentrációja általában nem túl tág határok között változik. Természetesen előfordulnak olyan aeroszoliminták, amelyekből egy-két nyommennyiségben jelenlevő komponenst nem tudunk kimutatni az előzőleg optimált módszerrel.
- 2.) Dolgozatom 57. oldalán a flandriai $PM_{2.5}$ -re vonatkozó ionegyensúly adatok szerepeltetésével jelzem az anion-deficitet, azaz a nem detektált alkotók jelenlétét, amelyek lehetnek szerves komponensek, illetve karbonát. Megjegyzem, utóbbi valóban nem mérhetőnek neveztem az általam alkalmazott – egyébként karbonátos eluens alkalmazó – IC-s módszerrel. Valóban, az eluens cseréjével megoldható a karbonátok IC-s elválasztása és meghatározása, ahogy azt például Kreling és DeZwaan javasolja (Analytical Chemistry, 1986, 58, 3028-3031). Azonban a flandriai $PM_{2.5}$ -ben a karbonátok jelenléte talán kisebb jelentőségű. Feltételezhető, hogy nagyobb részt a durva frakcióban ($PM_{10-2.5}$) vannak jelen, kisebb részt tengervíz, nagyobb részt felszíni kőzetkomponens eredettel. Ennek alapján nagyobb a valószínűsége a szerves, ionos komponensek jelenlétének a $PM_{2.5}$ -ben. Erre utalnak a megfigyelt nagy OC/EC arányok (pl. dolgozat 4.2.8. alfejezete), továbbá, a TW-EPMA eredmények, pl. a Borgerhout-i mintákban, ahol a szerves aeroszollal (Na+Cl, K, S+O, N+O) kombinált szerves részecskék viszonylag gyakori előfordulása figyelhető meg az ősz végi/téli és a tél végi/tavaszi kampányban is, rendre 5-32% és 15-40%. Maenhaut és mtsai eredményei szerint (Science of the Total Environment, 2016, 562, 550-560) a fatüzelésből származó aeroszol 7-11%-os járuléka figyelhető meg a PM_{10} -ben négy flandriai nagyvárosban. Megjegyzem, a troposzférában előforduló szerves vegyületek (pl. VOC) közül számos, nem ionos komponens fotokémiai átalakulásokon mehet keresztül, mások vízoldható formában vannak jelen a gázfázisban (pl. kis szénatomszámú karbonsavak). Ezek közül némely reakciótermékek kondenzálódhatnak az aeroszol fázisban (pl. $>C_5$ alkil-nitrátok), vagy akár felületaktív anyagokkal kombinálódva, illetve savas közegben vízoldhatóvá válhatnak.

A vízdísz aeroszolban jelenlevő szerves, anionos specicszek meghatározására direkt és indirekt aeroszol meghatározási technikákat fejlesztettek ki. Indirekt, nagyérzékenységű technika például az IC-val kapcsolt tömegspektrometria (MS). A környezet levegőbeli aeroszolt direkt módon mintavételező és analizáló berendezésre jó példa az IC-val kombinált részecskét folyadékban elnyelő (particle-into-liquid) mintavételező aeroszol monitorok (PILS, MARGA), valamint a nagyfelbontású MS rendszerek (pl. aeroszol-HR-TOF-MS). Utóbbival, rövid mintavételezéssel (10 s) nagyszámú szerves komponens mutatható ki egy-egy aeroszol mintából (Aiken és mtsai, Analytical Chemistry, 2007, 79, 8350-8358).

- 3.) A Dar es Salaam-i aeroszolk elemzéséhez kapcsolódik a dolgozat 81. oldalának 2. bekezdésében írt Zn, Cl, K és S aeroszol komponensek antikorrélációjára, illetve korrelációjára vonatkozó megállapításom. Itt szeretném pontosítani, hogy a tengeri aeroszol eredetű Cl esetében annak koncentrációja antikorrélált, míg a K és a S korrelált a Zn koncentrációjával. Ugyanakkor, a kén koncentrációja a klóréval antikorrélációt mutatott, ami arra utal, hogy az aeroszolbeli kén forrása nagyobb részt szárazföldi, antropogén eredetű, amit alátámasztanak a főkomponens elemzéssel (PCA) nyert eredmények (dolgozat 21. táblázata). Itt az első főkomponens nagy töltése a NO₂-ra és a Zn-re utal az antropogén eredetre, azaz az ipari és/vagy a közlekedésből származó emisszióra. Megjegyzem, hogy a PCA eredmények alapján a biomassza égetést, mint a Zn fő forrását, kizártam, mivel az a 3. főkomponensben nem jelenik meg nagy töltöttséggel. Az aeroszolbeli Zn (és S) antropogén jellegének további bizonyítékul szolgálnak nagy, 100 feletti dúsulási faktoraik, a lenti grafikonon mellékelteknek megfelelően (1. ábra).

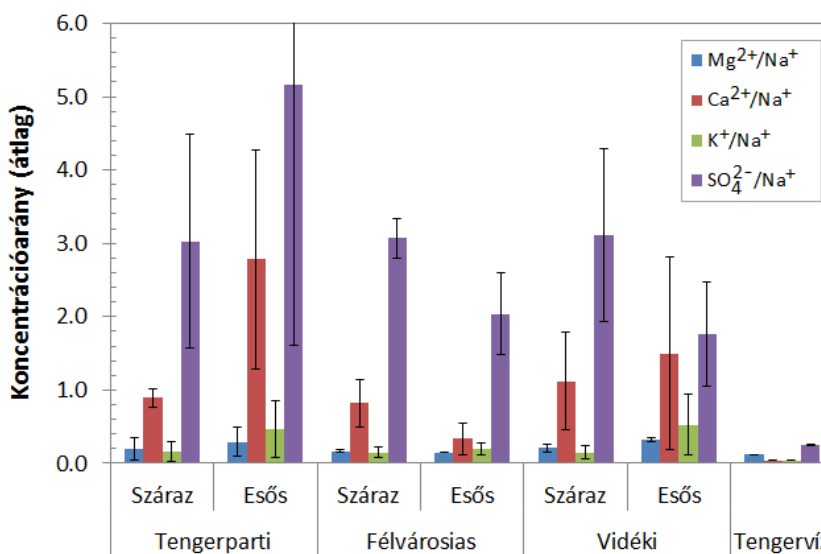


1. ábra Különböző aeroszol komponensekre számított dúsulási tényezők medián értékei a három Dar es Salaam-i mintavételei helyen a száraz és az esős évszakban (referencia elem: Si).

- 4.) A 35., 36., 40., 43., 44. és 53. ábrákon rendre a gáz-aeroszol konverziós faktork, tengeri aeroszol klorid átalakulási faktork, elemi és vízdísz aeroszol komponens koncentrációk átlagos és évszak, vagy mintavételei kampány szerinti váltakozását megjelenítő grafikonokat tüntettem fel. A különböző adatsorokból számított szórások jól reprezentálják az atmoszférikus gázok koncentrációjának és az aeroszolk időben változó összetételének megfelelő, viszonylag nagy

fluktuációkat. Ez azért megvalósítható, mivel az alkalmazott analitikai mérési eljárások hibája és szórása lényegesen kisebb, ezért elhanyagolható, a fenti környezeti paraméterek természetes fluktuációjához képest. Munkám során vizsgáltam a mért és számított adatsorok eloszlását, minimum, maximum, átlag, szórás, medián és kvartilis értékeit, hogy teljesebb képet kapjak a környezeti paraméterek változásáról, illetve eltéréseikről. Statisztikai vizsgálatokhoz a nemparametrikus Mann-Whitney próbát alkalmaztam, amikor szükséges volt.

Ahogy az Opponens is írja, a dolgozat 45. ábráján a nátriumionra vonatkoztatott aeroszol és tengervízbeli ionarányokhoz nem tüntettem fel szórásokat. Ennek oka, hogy utóbbiak lényegesen kisebb fluktuációval jellemezhetők, mint a tenger felett képződött aeroszol, amely szállítódása során számos átalakulási folyamaton mehet keresztül. Összetételének megváltozása indikálja a troposzférabeli átalakulási folyamatokat, pl. a döntően NaCl tartalmú, tengeri aeroszol „öregedését”, azaz átalakulását más nátriumsókká (pl. NaNO_3 , Na_2SO_4). Munkám során a felszíni tengervíz-összetétel kismértékű ingadozásának demonstrálására a Belga Északi-tenger vízterületeiről (Westhinder, Bligh Bank, Thornton Bank, Akkeart Bank) gyűjtött adatokat is kiértékeltem. Az eredmények azt mutatták, hogy a felszíni tengervíz sótartalma kismértékben változik a távoli zátonyoknál (pl. $34,5 \pm 0,4\%$), míg a partközeli vizeken kisebb átlagos sótartalom, de annak nagyobb ingadozása körvonalazódik (pl. $33,1 \pm 1,5\%$). Az Indiai-óceán legtöbb területére az átlagos felszíni sótartalom és váltakozása $35,5 \pm 0,4\%$ (ld. R. R. Rao, International Journal of Ocean and Climate Systems, 2015, 6(2) 87-111.). Ezt az ingadozást reprezentálják a tengervízre vonatkozó szórásértékekkel kibővített átlagos ionarányok a mellékelt 2. ábrán. Látható, hogy a tengervíz összetétel szórásértékei szignifikánsan kisebbek, mint az aeroszolos ionarányok esetében tapasztalható szórások. Az aeroszol alkotók átlagos ionarányai általában szignifikánsan nagyobb értékeket jelenítenek meg, ami jelzi a vizsgált specieszek nagyobb részt szárazföldi eredetét (kivétel a Mg^{2+} néhány mintavételi ponton/évszakban).



2. ábra Ionos alkotók átlagos koncentrációaránya, annak váltakozása tengervízben és a Dar es Salaam-i légköri aeroszolokban a három mintavételi ponton különböző évszakokban.

Az 54. ábrán vonatkozásában a tengerparti monitor állomás (De Haan) adatait alkalmaztam, mint megfelelőnek ítélt háttérszennyezést a tengerjáró-hajók emissziójából származó/képződött légköri gázok koncentrációjának korrekciójára. A megjelenített szórások reprezentálják a különböző tengeri területek felett megfigyelt összetételváltozásokból számított eredő szórásértékeket, azaz megfelelnek egyfajta tengeri szennyező koncentráció ingadozásnak.

- 5.) Az UV-elnyelő aeroszol (UVPM) koncentrációjának alakulásával kapcsolatosan a dolgozat 26. oldalán valóban csak röviden említem a mérési alapelvet.

Az aethalométerek működési elvüket tekintve, optikai elven, a deponált aeroszol részecske rétegen bekövetkező fényelnyelés jelenségét használják fel a légköri korom (BC) koncentráció meghatározásához. A mérési ciklus során (amely általában 1 perc és 1 óra között állítható), egy aeroszol-felfogó felület kisméretű (néhány mm átmérőjű) pontjára (amely programozottan, a berendezés által továbbítható, kvarcszálas szalag) levegő átpumpálásával aeroszol részecskék deponálódnak. Ezen aeroszol rétegen bekövetkező fényelnyelés mértékét határozza meg a készülék. Például az AE-42 típusú – általam is alkalmazott – két hullámhosszú, hordozható aethalométer 880 nm-en végzi a transzmissziós mérést, amiből a hullámhosszfüggő abszorpciós koefficiens és a deponációs szűrőfelület nagyságának ismeretében kiszámítja a deponálódott BC mennyiségét, majd a mintavételi ciklusban átpumpált légtérfogatot (általában 3,9 dm³/perc) tekintetbe véve megadja a BC légköri koncentrációját.

Az UVPM meghatározása az említett aethalométer típus opcionális mérési lehetősége, amellyel a 370 nm-es hullámhosszán elnyelést mutató, „UV-aktív”-nak nevezett aeroszolok mérése valósítható meg. Megjegyzem, a módszerrel nyert adatok inkább informatív jellegűek, mivel a monitorozni kívánt, UV-aktív specicsenek (pl. többgyűrűs aromás szénhidrogének – PAH-ok) mellett az egyéb „barna szénaeroszol” (angol szakirodalomban „brown carbon”-ként (BrC) említett, színes aeroszol) és a BC is elnyelést mutat a vizsgált színekpartományban. A fenti megfontolásokat figyelembe véve az UVPM adatokat nem diskusszáltam részletesen dolgozatomban, bár úgy értékeltem, hogy bizonyos mértékig elfogadható indikátorai az aeroszolbeli PAH vegyületek jelenlétének, amelyek a tengerjáró-hajók kipufogógázaiában is jelen vannak. Utóbbiakról részletesen írtam a vonatkozó Északi-tengeri hajóemisszióval foglalkozó pályázat zárójelentésében, illetve egy kéziratunk van jelenleg készülében, amelynek témája a gáz-, és aeroszol fázisú PAH vegyületek tengeri feletti eloszlásának vizsgálata. Ennek keretében lehetőség nyílik arra, hogy az UVPM mérési eredményeket összevegyem a vonatkozó PAH koncentrációkkal.

- 6.) A kérdésre vonatkozó, 4.5.3. alfejezetben az Északi-tenger és a tengerparti mintavételi pont felett meghatározott gázszenyvezők eloszlását mutatom be. Specifikusan, az NO₂ koncentrációja valóban kisebb a sűrűn navigált/hajózott vízterületek felett, ami inkább utal annak gyors lebomlására/átalakulására. Erre bizonyíték a tanulmányozott vízterületek felett mért, megnövekedett NO és O₃ koncentráció. Továbbá a HNO₂ és a HNO₃ gázok átlagos koncentrációja közel kétszeres a hajózási útvonalak és a sűrűn navigált vízterületek felett, azaz rendre 0,43 µg/m³ és 0,75 µg/m³, összevetésben a nyílttengeri zátonyoknál és a horgonyzási zónában mért értékekkel. Ezek az adatok alátámasztja a fenti megfontolást a NO₂ gyors bomlására, illetve az O₃ gyors keletkezésére vonatkozóan. Ez a kísérleti eredmény nem áll ellentétben azokkal a szakirodalmi adatokkal (pl. Mölders és mtsai, Atmospheric Environment, 2010, 44, 1400-1413),

amelyek a modellezett troposzférikus NO_x koncentrációra (azaz a $\text{NO}+\text{NO}_2$ mennyiségére) vonatkozóan megnövekedett értéket közölnek a hajózási szezonra. Ezeknél a NO nagyobb, a NO_2 kisebb koncentrációjú, de összességében a NO_x megnövekedett értékű, az ugyancsak megnövekedett troposzférikus O_3 szint mellett. Megjegyzem, hogy a szakirodalom közöl olyan korai hajóemissziós modellt, amely a kipufogógázból származó NO_2 lassú troposzférabeli átalakulásával számol, ezért túlbecslést ad az ebből származó másodlagos aeroszol képződésére, illetve annak globális hűtő hatására (Lawrence és Crutzen, Nature, 1999, 42, 167-170).

- 7.) A 4.5.5. alfejezetben az ultrafinom aeroszolra végzett méréseimet ismertetem, ahol a 10-300 nm közötti aeroszol mérettartományt mintavételeztem, egy Aerasense típusú korszerű, nagy mintavételi gyakoriságú monitorral. A készülék adatfeldolgozó szoftvere lehetővé teszi a szennyezési epizód jelzett mintavételezését úgy, hogy egy-egy „marker” elhelyezését biztosítja az egyes mérési időpontok és adatok mellé. Ezt az opciót alkalmazva, 16 s időtartamú monitorozási gyakoriságot beállítva mintavételeztem a tengeri „háttér” levegőt és az egyes, szél felett elhaladó tengerjáró-hajók kipufogó csóváját. Ezzel a berendezéssel és a párhuzamosan üzemeltetett aethalométerrel időben megfelelően feloldott, pontos adatokat nyertem a hajók által kibocsátott szennyező csóvák részecske és BC koncentrációjára vonatkozóan a vizsgált aeroszol mérettartományban. Ezen értékek mindig szignifikánsan kiemelkedtek a tenger felett tapasztalt háttérszennyezésből. Ezt jelezte egyrészt a nagymértékben megnövekedett részecske és BC koncentráció, másrészt az átlagos részecskeátmérő éles változása, annak lecsökkent értéke. Megjegyzem, a tenger feletti troposzférában jelenlevő „háttér” aeroszol zavaróhatása kevésbé jellemző, illetve tapasztalataim szerint, ez korrigálható, ahol szükséges (pl. kikötőbeli, tengerparti mintavételezésnél).
- 8.) A légköri aeroszolkon területeken folytatott kutatásaim igen eltérő irányultságúak voltak, nagyobb részt olyan céllal, hogy a társadalom számára közvetlen, vagy közvetett módon hasznosuljanak. Ilyen volt a flandriai légköri $\text{PM}_{2.5}$ téma, a tengerparti nitrogén-üledéssel, majd a tengerjáró-hajók emissziójával foglalkozó pályázatok. De ide tartozik a tanzániai aeroszol tanulmány, ahol az aeroszolösszetétel, illetve savasság, valamint az ezekkel összefüggő fémkorrózió vizsgálata is az egyik fontos – dolgozatomban nem említett – cél volt, továbbá a templomi fűtésrendszerek tanulmányozása, ahol az értékes képzőművészeti alkotások védelme, „megelőző konzerválása” mellett a látogatói komfort is figyelmet nyert. Nehezen tudnék kiemelni fontos, vagy kevésbé fontos területeket, illetve eredményeket. Kutatási eredményeim közül, amelyeket újdonságértékűnek ítélttem, azokat igyekeztem belefoglalni a dolgozathoz mellékelte tézispontokba.

A kifogásolt tézispontokkal kapcsolatosan a következőket válaszolom:

1.4. tézispont: Véleményem szerint nem triviális, hogy egy fűtési rendszer hogyan hat a beltéri gáz- és aeroszol szennyezőkre. A légszennyező koncentráció monitorozása és deponálódásuk mértékének meghatározása fontos kutatási feladat minden egyedi mikrokörnyezetben, bármilyen új, kis sugárzási hőmérsékletű fűtési rendszerrel szerelik is azt. Példaként említhetem az elektromos, IR-rendszerű fűtéssel kapcsolatos újabb eredményeimet, mely szerint a beltéri formaldehid (CH_2O) és a CO_2

koncentrációváltozását befolyásolhatja az egyébként elektromos betáplálású fűtés, pl. vidéki, erdővel borított környezetben, ahol a bekeveredő biológiai VOC esetleges termikus – fűtési rendszer hőátadása általi – lebontása lényeges folyamat lehet. Ez megnövelheti az említett szennyezők koncentrációját (CH₂O, CO₂) a beltéri levegőben.

2.8. tézispont: Ebben a tézispontban a Flandriára felsorolt emissziós források azonosítására vonatkozó eredményeket döntően egy receptor modellezési módszerrel, azaz a PM_{2.5}-ből meghatározott aeroszol alkotók főkomponens elemzésével értem el. Ezért megítélésem szerint új, nem maguktól értetődő eredmények a flandriai PM_{2.5} emissziós forrásaira vonatkozóan.

3.4. tézispont: Véleményem szerint új eredményeket jelenítenek meg a Dar es Salaam-ra, illetve Tanzániára vonatkozó adatok, mivel klorid-veszteség és tengeri só aeroszol átalakulást/továbbítást először közölnek. Csak összehasonlítóképpen, Flandriára vonatkozóan általában a száraz (nyári) évszakban nagyobb az aeroszolbeli (tengeri) klorid veszteség, míg a tenger felett képződött aeroszol szállítás a kontinens felé nagyobb a téli, esős évszak folyamán. Dél-Európára vonatkozóan azonban már előbbivel ellentétes trendet figyeltek meg más kutatócsoportok, hasonló (DNY-i, tenger felőli) uralkodó széljárás mellett (pl. Viana és mtsai, Atmospheric Environment, 2007, 41, 315-326.).

Végezetül még egyszer megköszönöm Galbács professzor úr építő opponensi munkáját, dolgozatom pozitív véleményezését!

Budapest, 2018. október 1.



Dr. Bencs László