

Válasz

Dr. Horváth László (MTA doktora)

Tóth Ádám „A légköri kátránygömbök keletkezési mechanizmusa és tulajdonságai” című doktori (PhD) értekezéséről készített opponensi véleményére

Köszönetemet fejezem ki dr. Horváth Lászlónak a doktori értekezésem alapos és gyors áttanulmányozásáért, valamint az első bírálat során megfogalmazott megjegyzéseiért, amelyek hozzájárultak a dolgozat végső formájához. Továbbá köszönöm ennek a bírálóknak a megjegyzéseit, észrevételeit.

Válaszom az észrevételre a következők:

„Az angol feliratú ábrákat (2. és 3.) elegánsabb lett volna szinkronizálni, mivel a disszertáció nyelve magyar.”

Az értekezésemben az IPCC 2013-as jelentéséből származó, illetve *Pöschl (2005)* által publikált ábrákat közöltem (források feltüntetésével) angol nyelven. Ezek a szakirodalmi áttekintésben találhatóak, az ábrákon szereplő kifejezések jelentős részét a magyar szakemberek is angolul használják és nem igényelnek komoly nyelvtudást, ezért úgy gondoltam, hogy eredeti formájukban informatívabbak és nem szükséges a magyar nyelvre történő lefordításuk. Elnézést kérek, ha ezek zavaróak voltak.

Válaszaim a kérdésekre a következők:

1. kérdés: Közismert, hogy a luc égetése környezeti szempontból veszélyesebb, mint a gyantát nem tartalmazó fáké. Lehet-e valami szisztematikus különbséget megállapítani a politerpén gyanta tartalmú luc és a másik két fafajból származó kátránygömbök tulajdonságai között a különböző vizsgálati paraméterek összesítése, szintézise alapján.

Válasz: A különféle biomasszákból előállított fakátrányok között tapasztaltam némi fizikai (szín, szag, viszkozitás, vizes/olajos fázisok aránya), illetve kémiai különbséget (pl. elemösszetétel, eltérő FT-IR spektrumok), de a hősök hatására a modell légköri kátránygömbök az összetételük szempontjából nagyon hasonlóakká váltak, ahogyan azt az elemanalízis és az FT-IR eredmények is igazolják. A modell légköri kátránygömbök

Py-GC-MS minőségi elemzési eredményeit összevetve sem találtam különbséget a különböző biomasszákból származó kátránygömböknél. A lucfenyőből származó modell légköri kátránygömbminta Raman spektruma a fehér akácból előállítottá, míg az EC/TC aránya a csertölgyből előállított mintáéra hasonlított.

Összegezve ezeket, semmiféle szignifikáns különbséget nem találtam a lucfenyőből és a másik két fafajból előállított kátránygömbök között.

2. kérdés: A 4.1.3. ban szerepel „Végül a műszerek előtt egy PM₁ ciklon segítségével ... leválasztottam az ~500 nm-nél nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskéket a gázáramból.” Leválasztja-e a PM₁ ciklon az 500-1000 nm tartományban lévő részecskéket? Ha igen, miért nevezik PM₁ ciklonnak? Ha nem választja le, bent marad ez a 500-1000 nm frakció?

Válasz: Igen, a számításaink szerint a kísérletek során beállított áramlási sebességek mellett az alkalmazott ciklon leválasztotta az ~500 nm-nél nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskéket a gázáramból, így azokat nem vizsgáltuk.

A disszertációmban azért neveztem PM₁ ciklonnak, mert ez a hivatalos neve (*BGI Inc.* által gyártott, SCC 2.229 típusú PM₁ ciklon), amit egy *Partisol-FRM Model 2000* aeroszol mintavevőben a PM₁ frakciónál nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskék leválasztására alkalmaznak. Ez valóban félrevezető, ezért elnézést kérek.

3. kérdés: A kátrányos kondenzátumok előállítása során befolyásolja-e a végeredményt a pirolízis ideje, maximális hőmérséklete, hőmérsékleti gradiense?

Válasz: Sajnos, munkám során ilyen jellegű összehasonlító kémiai vizsgálatokat nem végeztem a kátrányos kondenzátumokon, ezért konkrét adatokkal nem szolgálhatok.

A szakirodalom szerint az alkalmazott hőmérséklet, a hőmérsékleti grádiens és a képződött vegyületek tartózkodási ideje a pirolizátorban jelentősen befolyásolja a keletkező kátrányos kondenzátum összetételét (pl. az olajos és vizes fázisok arányát, benne található komponenseket és azok mennyiségét, stb.) és fizikai paramétereit (pl. sűrűségét, viszkozitását, stb.) (Morf *et al.*, 2002; López *et al.*, 2010; Gauthier *et al.*, 2013; Marques és Pereira, 2014; Park *et al.*, 2014; Sadaka, 2014).

A kísérleteim során a biomasszák pirolízisének hőmérsékleti gradiensét úgy kellett megválasztanom, hogy egységnyi tömegű fából a lehető leghatékonyabban (kis kátránygőz-vesztéssel) tudjak folyékony halmazállapotú kátrányos kondenzátumot előállítani.

Léteznek lassú és gyors pirolízisű módszerek is (Mohan *et al.*, 2006; Maschio *et al.*, 1992), de a módosított Kjeldahl-lombik szárának gyenge hűtése csak a kis hőmérsékleti gradiens alkalmazását (~ 25 °C/perc) tette lehetővé, mert ellenkező esetben nagy kátránygőz-vesztéség lépett volna fel, ami megváltoztatta volna a vizes és az olajos fázisok arányát. Továbbá ez a hőmérsékleti gradiens áll közelebb a természetes égési körülményekhez is. A pirolízis maximális hőmérsékletét (~ 530 °C) pedig úgy választottam meg, hogy azon a hőmérsékleten már biztosan ne képződjön több illékony pirolízis termék a lombikban. Ezért ez a paraméter nem befolyásolta a kátrányos kondenzátumaim összetételét.

4. kérdés: Higroszkóposak-e ezek a kátránygömbök? Ha igen, a C/O arányt befolyásolja-e a vízfelvétel? Vagy csak a részecskék felszínén akkumulálódhat a víz?

Válasz: A részecskék C/O moláris elemaránya szoros összefüggésben áll a részecskéket alkotó komponensek összetételével, azok polaritásával és így a higroszkóposságával. A szakirodalomban a légköri kátránygömbök C/O moláris elemaránya széles tartományban (1-10) változik, így valószínűleg igen sokféle higroszkópossággal rendelkező kátránygömb található a légkörben.

Semeniuk és munkatársai (2007) szavannatüzekből származó, nagy C/O moláris elemarányúval rendelkező (az általam tanulmányozott modell kátránygömbökhöz hasonló) légköri kátránygömbök higroszkóposságát tanulmányozták környezeti transzmissziós elektronmikroszkóp (E-TEM) segítségével. Eredményeik alapján az ilyen összetételű (C/O moláris elemarány: ~ 10) légköri kátránygömbök a koromrészecskékhez hasonlóan csekély mértékű vízfelvételre és térfogatnövekedésre képesek. Ezek alapján az általam tanulmányozott modell légköri kátránygömbök is csak kis mértékben lehetnek higroszkóposak és a koromrészecskékhez hasonlóan inkább a felületükön akkumulálódhat a víz.

5. kérdés: A 9. ábra szerint a modell BrC méreteloszlása tri-modális, a 200, 550 és 700 nm körüli csúcsokkal, szemben a természetes kátránygömbökkel. Mi lehet ennek az oka? Artifact jelenség-e a laboratóriumi körülmények miatt, vagy előfordul-e ilyen méreteloszlás természetes körülmények között is?

Válasz: Valószínűleg a korlátozott számú TEM felvétel és az azokon vizsgálható részecskék viszonylag kis száma miatt alakulhatott ki az eloszlásgörbén egy-egy kiugró csúcs. Nem kizárható azonban, hogy a porlasztás során fellépő művi behatások (*artifact*) is közre

játszottak ezek kialakulásában, mivel a részecskék méreteloszlását a porlasztási körülmények (a porlasztógáz áramlási sebessége, a porlasztófelület pórusátmérője, az emulzió hőmérséklete és összetétele, stb.) is módosíthatják. Ezért lehet, hogy bizonyos kitüntetett mérettartományokba tartozó részecskék képződésének jobban kedvezett valamelyik paraméter (pl. pórusátmérő), mint a többinek.

6. kérdés: Az 5. táblázat megjegyzése szerint: „Az adott komponens koncentrációja megegyezik hátsó szűrőn (*back-up filter*) mértével”. Ez azt jelenti, hogy ezek a komponensek a legkisebb mérettartományban jelennek meg?

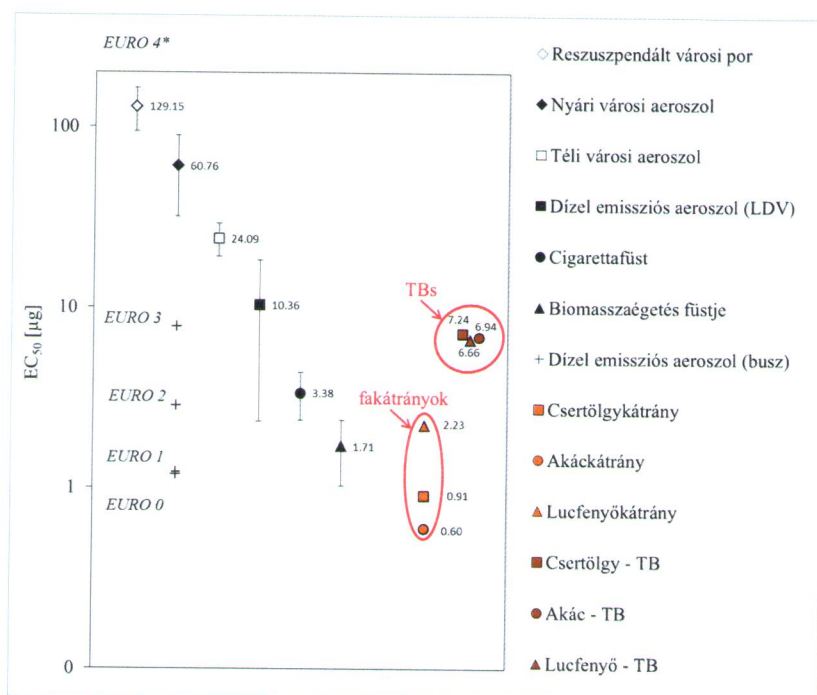
Válasz: Ezek a vegyületek közel egyforma arányban (a kromatogramokon található csúcs alatti területük alapján) voltak mérhetőek az első és a hátsó szűrőkön, amiből arra lehet következtetni, hogy nagy valószínűséggel inkább gáz (gőz) halmazállapotban voltak jelen ezek a komponensek a gázáramban és onnan abszorbeálódtak a szűrőkre a mintavételkor. Azonban nem kizárható az sem, hogy a nagyon kis aerodinamikai átmérőjű részecskékből képződtek a Py-GC-MS mérések során az említett komponensek.

7. kérdés: Aromás komponensek (benzolszármazékon keresztül a furánig) is előfordulnak a BrC-ben, ahogy ez a disszertációból is kiderül. Milyen veszélyes lehet ezeknek a toxicitása? Becsülhető-e a BrC légköri koncentrációjából, illetve a BrC aromás tartalmából, mennyire közelíti meg az egészségügyi határértéket? Mert amellet, hogy a koromrészecskékhez hasonlóan ezek is a belélegezhető (mélyebb légutakba lejutó) tartományba esnek, az aromások plusz karcinogén veszélyt jelentenek.

Válasz: A Py-GC-MS vizsgálatok csak minőségi elemzések voltak, mert nem kvantitatív jellegű összehasonlítás volt az eredeti célja a vizsgálataimnak. Így nem tudtam a kapott eredményeket egészségügyi határértékekkel összevetni, valamint ilyen jellegű becsléseket elvégezni.

Azonban a fakátrányok és a belőlük előállított modell légköri kátránygömbök ökotoxikológiai (*Vibrio fischeri* baktériummal történt biolumineszcenciás) vizsgálatát is elvégeztem, melyeket nem közöltem a doktori disszertációmban. Ezen eredményeim alapján a kvarcszűrőkre gyűjtött fakátrányminták EC₅₀ értékei Turóczi és munkatársai (2012) által vizsgált biomasszaégetésből, illetve az EURO 0/1/2-es típusú dízelmotorokból származó aeroszolmintákkal voltak azonos tartományban (1. ábra). A nagy C/O moláris elemarányval rendelkező modell légköri kátránygömbök a fakátrányokhoz képest kevésbé voltak

ökotoxikusak (nagyobb EC_{50}), ami magyarázható a kátránygömbök kisebb víz- és egyéb oldószeroldhatóságával. Ökotoxicitásuk a könnyű személygépjárművek (ún. *LDV*) és az EURO 3-as dízelmotorokból származó aeroszolmintákéval volt hasonló tartományban. Összefoglalva ezeket az eredményeket, a nagy C/O moláris elemarányú légköri kátránygömbök a dízel-koromrészecskékéhez hasonló ökotoxicitással rendelkezhetnek.



1. ábra A különböző aeroszolminták ökotoxicitásának (EC_{50}) összehasonlítása, kiegészítve a modell légköri kátránygömbök- és fakátrányminták eredményeivel. Megjegyzés: az EURO 4 dízelmotorokból származó aeroszolminták nem voltak ökotixikusak.

(eredeti diagram forrása: Turóczy *et al.*, 2012).

Érdekességgéppen szeretném megemlíteni, hogy egy közelmúltban megjelent tanulmány szerint (Pardo *et al.*, 2020) a biomasszaégetésből származó aeroszol részecskék (a modell légköri kátránygömbök alapanyagával megegyező módon előállított, vízdoldható fakátrány cseppek) igazoltan igen komoly veszélyt jelentenek az emberek egészségére tartós belégzésük esetén. Pardo és munkatársai (2020) patkányokon végzett inhalációs kísérleteik alapján megállapították, hogy a biomasszaégetésből származó aeroszol részecskék nagy koncentrációban történő belégzése az embereknél is sejtelhalást, oxidatív stresszt, mitokondriális károsodást és a légzőszervek védelmi mechanizmusának elnyomását okozhatja.

Felhasznált irodalom:

- Gauthiera, G., Melkiora, T., Grateau, M., Thierya, S., Salvador, S.: Pyrolysis of centimetre-scale wood particles: new experimental developments and results, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **104**, 521–530, <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.017>, 2013.
- López, D., Acelas, N., Mondragón, F.: Average structural analysis of tar obtained from pyrolysis of wood, *Bioresource Technology*, **101**, 2458–2465, <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.036>, 2010.
- Marques, A., V. and Pereira, H.: Aliphatic bio-oils from corks: a Py–GC/MS study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **109**, 29–40, <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.07.016>, 2014.
- Mohan, D., Pittman, C., U., Jr., and Steele, P., H.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & Fuels*, **20**, 848–889, <https://doi.org/10.1021/ef0502397>, 2006.
- Morf, P., Hasler, P., Nussbaumer, T.: Mechanism and kinetics homogeneous secondary reaction of tar from continuous pyrolysis of wood chips, *Fuel*, **81**, 843–853, 2002.
- Pardo, M., Li, C., He, Q., Levin-Zaidman, S., Tsoory, M., Yu, Q., Wang, X., and Rudich Y.: Mechanisms of lung toxicity induced by biomass burning aerosols, *Particle and Fibre Toxicology*, **17**, <https://doi.org/10.1186/s12989-020-0337-x>, 2020.
- Park, J., Lee, Y., Ryu, C., Park, Y.-K.: Slow pyrolysis of rice straw: analysis of products properties, carbon and energy yields, *Bioresource Technology*, **155**, 63–70, <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.084>, 2014.
- Sadaka, S.: Pyrolysis, 2014.
- Elérhető az alábbi linken: <http://masters.donntu.org/2014/feht/razdobudko/library/article9.pdf>
- Semeniuk, T. A., Wise, M. E., Martin S. T., Russell, L. M., Buseck, P. R.: Hygroscopic behavior of aerosol particles from biomass fires using environmental transmission electron microscopy, *J. Atmos. Chem.*, **56**, 259–273, <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9055-5>, 2007.
- Turóczy, B., Hoffer, A., Tóth, Á., Kovács, N., Ács, A., Ferincz, A., Kovács, A. and Gelencsér, A.: Comparative assessment of ecotoxicity of urban aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 7365–7370, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7365-2012>, 2012.

Ismételten köszönöm dr. Horváth László opponensi véleményét. Köszönöm, hogy támogatja a munkám elfogadását és ezúton kérem válaszaim elfogadását.

Köszönettel:



Tóth Ádám

doktorjelölt

Veszprém, 2020. október 28.