

**Bírálat Krassován Krisztina „Foszfortartalmú aeroszol részecskék a légkörben”
című PhD disszertációjáról**

Közismert, hogy a légköri aeroszol részecskék számos légköri folyamat szabályozásában játszanak alapvető szerepet. Ez a dolgozat azonban nem elsősorban a légköri folyamatok szabályozására fókuszál, hanem arra, hogyan szabályozzák a légköri folyamatok a foszfor geokémiai ciklusát, többek között a jövőbeli (növényi) tápanyag-ellátási szempontot is szem előtt tartva.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁNAK ÚJSZERŰSÉGE vitathatatlan. A foszfor geokémiai körforgalmának vizsgálata nem tartozik a légkörkémiaili kutatások main-stream-jébe, mivel a dolgozat megállapításával ellentétben, a foszforvegyületek nem okoznak globális környezetvédelmi problémákat. Emiatt is sok még a fehér folt a légköri foszforral kapcsolatban, amelyek egy részének feltárására ez az alapkutatás jellegű munka is vállalkozott, és amelyben sok új ismeret született.

A KUTATÁS CÉLJA:

Jelölt három célt nevezett meg a 3. fejezetben.

- 1) A másodlagos aeroszol részecskék keletkezésének tanulmányozása a foszfinból; egy lehetséges képződési folyamat kidolgozása.
- 2) Az ürülék eredetű P-komponensek hozzájárulása a foszfortartalmú részecskék mennyiségéhez, egyes nyomjelző használatával. A reszuszpendált részecskék egészségügyi hatásai.
- 3) Járulékos cél: figyelem keltés az emberiséget érintő, potenciális foszfortápanyag-hiány okozta környezeti problémára, kockázatra

Utóbbi pontnál megjegyzem, hogy egyrészt ez a cél jóval túlmutat a disszertáció témáján, azaz a foszfortartalmú részecskék témáján. Másrészt a foszforforrások kimerülése és az élelmiszer ellátás bizonytalansága nem környezeti probléma, mint ahogyan a kőolaj készletek kiapadása sem az, ellentétben pl. a szintén foszforra (is) visszavezethető eutrofizációval. Harmadrészt ez a cél inkább közgazdasági jellegű disszertációkhoz illene. Negyedrészt a dolgozatban elért nagy mennyiségű és értékes eredmény egyike sem származtat a foszforral és a globális élelmiszerellátási gondokkal kapcsolatos újabb ismereteket. Nem is szerepel ez a téma a tézisekben. Ennek ellenére ez a dolgozat is egy fórum, ezeknek a veszélyeknek az ismertetése, bár tekintve, hogy a disszertációkat igen kevesen olvassák, javaslom, hogy ezekről a problémákról jelölt írjon egy tanulmányt valamelyik tudományos-népszerűsítő folyóiratba, mely nagyobb közönséghez jut el, mint a hasonló témájú, 8 éve megjelent cikk (mtmt2) az Iskolakultúra c. lapban.

Jelölt a kitűzött kutatási célokat egyébként maradéktalanul teljesítette.

A TÉMA AKTUALITÁSA, TUDOMÁNYOS ÉS TÁRSADALMI JENTŐSÉGE

A téma jelen pillanatban nem tartozik a legaktuálisabb problémák közé, de egy alapkutatásnak nem az aktualitás az elsődleges szempontja, hanem a megismerés. És mivel a dolgozat ehhez hozzájárult, a téma tudományos jelentősége is beigazolódik. Társadalmi jelentősége akkor lesz a dolgozatnak, mikor a jövőben kimerülőben lesznek a foszfor források és az ezzel kapcsolatos kutatások (beleértve a P geokémiai ciklusát is) előtérbe kerülnek.

A SZAKIRODALOM FELDOLGOZÁSÁNAK SZÍNVONALA megfelelő, az Irodalomjegyzékben több, mint 200 darab hivatkozás található, melyek **TARTALMAZZÁK A TÉMÁVAL ÖSSZEFÜGGŐ FONTOSABB TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEKET.** Jelölt megpróbálta összeszedni a foszforral kapcsolatos, elég szűkösen rendelkezésre álló szakcikkeket. Az irodalmi áttekintés fejezet elég részletesen, 32 oldalon tárgyalja a foszfor előfordulásától, a biogeokémiai ciklusától kezdve egészen annak légköri szerepéig. Ebben a fejezetben ismerteti a jövőben várhatóan (pontosabban nem várhatóan, hanem elkerülhetetlenül) kimerülő foszfor források okozta hiány mérséklésének lehetőségét. **ELEMZŐ MÓDON, KRITIKAILAG DOLGOZTA FEL A TÉMA IRODALMÁT ÉS A KUTATÁSI CÉLOK MEGFOGALMAZÁSAKOR TÁMASZKODOTT A MÁR ISMERT TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEKRE.**

A KÍSÉRLETI MÓDSZEREK HELYESSÉGE; A VÁLASZTOTT MÓDSZEREK ALKALMASSÁGA A CÉLOKBAN MEGFOGALMAZOTTAK VIZSGÁLATÁRA

Mintavételekre egy, a PE-n kifejlesztett és bevált mintavevőt, illetve kaszkád impaktort használt, analízisre pedig GC-MS, illetve PIXE módszereket alkalmazott. Utóbbi 3 rutinszerűen alkalmazott eljárás. Ezek közül mindegyik korszerű, megbízható, a témával kapcsolatos és alkalmazható módszer.

A KUTATÁSI EREDMÉNYEK FELDOLGOZÁSÁNAK SZÍNVONALA, AZ EREDMÉNYEK MATEMATIKAI-STATISZTIKAI ÉRTÉKELÉSE.

E szempontot inkább a mérési eredmények feldolgozási színvonalának nevezném. Egyszerű módszereket alkalmazott, nem volt szükség bonyolultabb matematikai értékelésre, elsősorban a téma jellegénél fogva. A dolgozat fő eredménye, a foszfin-foszforsav átalakulással kapcsolatban inkább felfedező kidolgozás, mint feldolgozás volt, ezzel kapcsolatban magasan kvalifikált folyóiratban jelent meg egy cikke.

AZ EREDMÉNYEKBŐL LEVONT KÖVETKEZTETÉSEK HELYTÁLLÓAK, a finom és a durva frakciójú foszfor megoszlásával kapcsolatban, továbbá a különböző forrásokból származó foszfor forrásmegoszlásával kapcsolatban. Az urulékból származó durva frakciójú foszfortartalmú részecskék arányára nyomjelző vegyületek segítségével következtetett. **SAJÁT EREDMÉNYEIT CSAK RÉSZLEGESEN TUDTA ÖSSZEVETNI AZ IRODALOMMAL,** ennek oka részben a vizsgálatok újszerűsége, részben az erre vonatkozó eredmények szűkösége.

A JELÖLTNEK AZ ÉRTEKEZÉSSSEL ÖSSZEFÜGGŐ PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉGE a Doktori Iskola követelményét kielégíti. Külföldi kiadású idegen nyelvű szakcikke 2 jelent meg, ebből egyikben első szerzős. Az mtmt2 szerint ezen kívül 1 magyar nyelvű szakcikke jelent meg. Ezekre még nem érkezett hivatkozás, ami valószínűleg annak tudható be, hogy ezzel a témával nagyon kevesen foglalkoznak.

A DOLGOZAT SZERKEZETI FELÉPÍTÉSE, TAGOLÁSA

Az össz-terjedelem, mindent beleszámítva (fedőlap, tartalomjegyzék, 3 összefoglaló, angol tézisek, irodalomjegyzék, publikációs jegyzék), összesen 100 oldal. Ebből az irodalmi áttekintés 32 oldal, a kísérleti rész 11 oldal, az eredmények és értékelésük 20 oldal.

A DOLGOZAT TÁBLÁZATAI, ÁBRÁI EGYÉRTELMŰEK, VILÁGOSAK, AZ IRODALMI HIVATKOZÁSOK SZABÁLYOSAK

A DOLGOZAT STÍLUSA alapvetően jó, egyes helyeken (2.3.1; 2.3.2; 2.3.3), szokatlanul patetikus, ami a természettudományos értekezésekre nem jellemző, mint ahogyan a

felkiáltójel használata sem. A globális foszforprobléma ugyan lényeges, de a dolgozatnak nem ez a témája. Ehhez képest ez túl részletesen van tárgyalva.

A DOLGOZAT KÜLSŐ MEGJELENÉSE megfelelő.

APRÓBB SZAKMAI, A DOLGOZAT LÉNYEGÉT NEM BEFOLYÁSOLÓ ÉSZREVÉTELEIM:

A foszfor probléma megoldására tett javaslatoknál hiányolom az irodalmi hivatkozásokat (29. oldaltól).

A kivonat 4. sorában szerepel: „*az aeroszol fázisban*”, illetve az 59. oldal 3. bekezdésében is „*aeroszolfázisban*” (de itt már egybe írva). Aeroszol fázis nincs, maga a légköri aeroszol egy három fázisból álló diszperz rendszer. Helyesen „*a részecske fázisban*”. A 34. oldal első mondatában már helyesen van definiálva az aeroszol. Az aeroszol kifejezés használata a részecskék helyett több helyen is előfordul.

A 15. oldal utolsó mondata: „*Ezek a folyamatosan működő ... folyamatok alakítják ki a talajok átlagos foszfortartamát ..., amit $3-20 \times 10^4 \text{ Tg P}$... értéknek határoztak meg.*” Ez a dimenzió nem átlagos foszfortartalom, amit vagy tömeg %-ban, vagy tömegkoncentrációban adnak meg.

A 2.1, *a foszfor előfordulása a természetben* című pontban különböző szerzők által számszerűsíti az élő és élettelen természetben előforduló foszfor mennyiségét. Ugyanakkor ezek a mennyiségek szerepelnek az 1. táblázatban is, itt csak egy szerző (Yuan, 2018) által becsülve. A szövegben felsorolt és a táblázatban lévő értékek azonban különböznek, néhol nagyságrendileg is, mint pl. a foszfátkőzet, és a szárazföldi biomassza esetében. Nyilván a különböző szerzők becslései különböző hibákkal rendelkeznek, de ezeket egymás mellett kéne szerepeltetni a szövegben és a táblázatban is, esetleg kritikai megjegyzésekkel. Valószínűleg a később megjelent cikkek hivatkoznak a korábbi becslésekre, és az eltérés okára is rámutatnak. Mindenesetre zavaró, hogy a szövegben és a táblázatban más-más értékek szerepelnek ugyanarra a mennyiségre.

24. oldal 4. sor: „*az intenzív művelésbe vont termőtalajok évente kb. 100 kg foszfort veszítenek!*” Mekkora területről?

A 2.3 pont címét: „*globális foszfor paradoxon*” kifejezést már az elővédésnél sem értettem. A paradoxonnak lehetetlenség, megmagyarázhatatlanság jelentése van, az a tény viszont, hogy a foszfor egyrészt hamarosan hiánycikké váló növényi tápanyag, másrészt környezet szennyező, könnyen megmagyarázható.

28. oldal, alulról az 5. sor: „*sajnos Európának nincsenek foszfátkészletei*”. És az orosz, pl. a Kola-félszigeti foszfátbányák?

2.3.3 pont első mondat: „*a fosszilis energiahordozók ... felhasználásuk során megsemmisülnek*”, nem semmisülnek meg, inkább átalakulnak.

2.4.2 pont címe: „*az illékony foszfortartalmú részecskék eredete*”. Ez a cím azt sugallja, hogy olyan részecskékről van szó, melyek illékonyak, azaz szublimációval, vagy párolgással

gázfázisba kerülnek. A fejezetből viszont az derül ki, hogy ennek ellenkezőjéről van szó, a gázfázisú foszfin kondenzációjáról. Az első mondatban az oldható foszfor mennyiségére nem a tömeg (g), hanem áram (g/év) dimenziójú egység lett megadva. Hogy mennyi oldható foszfor van a légkörben, ebből nem derül ki.

48. oldal első sora: „durva (PM_{10}) frakciójú részecskék” elnevezés nem helyes, a PM_{10} ugyanis teljes egészében tartalmazza a finom frakciót is, a 10 mikron feletti durva részecskéket viszont nem.

59. oldalon: 3. bekezdés 5. sor „*páracsepp*” nincs. Pára = vízgőz. L. még relatív páratartalom, ami a vízgőz relatív mennyiségét jelenti. A párákat folyadékcseppeknek nevezni rossz meteorológus szokás.

60. oldal, az egyenletek alatt: „*ammónium-foszfát sókat*”, egyes szám, ammónium-foszfát só ebben a reakció csoportban csak egy van (a többi hidrogén-foszfát).

9. ábra felirata: „*részecskék méret szerinti eloszlása*” helyesen a részecskék tömegének részecskeméret szerinti eloszlása. És a mértékegység szerintem helyesen: $ng \cdot m^{-3} \cdot \mu m^{-1}$ úgy, ahogy a korábbi disszertációban volt. A baj ott csak az volt, hogy a koncentráció eloszlása volt feltüntetve ($dc/d \log d$), nem a tömegé, de ez itt már jó, ($dm/d \log d$).

10. ábrák felirata az y tengelyen és a jelmagyarázatban: „*foszfortartamú részecskék koncentrációja*” helyett jobb lett volna „*részecskék foszfortartamának koncentrációja*”. Ugyanígy a 12. ábrán „*részecske koncentráció*” helyett koncentráció a részecskékben.

A szerkesztéssel kapcsolatban:

Apróbb szerkesztési hibák (felesleges zárójelek, szóközők, névelő hiánya stb.), kisebb fogalmazási hibák előfordulnak.

6. ábra: az ábrán előforduló (a) és (b) jelet magyarázni kellett volna. Az olvasó pl. nem tudja, mi a szerepe az ábra (a) részének a kaszkád impaktorban.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A gázfázisú foszfin igazolt légköri jelenlétére és fotokémiai reakció-mechanizmusára alapozva hipotézist állított fel a képződő foszforvegyületek további sorsára, a másodlagos légköri aeroszol lehetséges képződésére vonatkozóan. Hipotéziseit a reakciótermékek fiziko-kémiai tulajdonságaira és a gázfázisú SO_2 és NO_x jól ismert gáz-részecske átalakulásának analógiájára alapoztam. **Elfogadható, figyelemre méltó, és további kutatásokra ösztönző hipotézis.**

2. Különböző helyszíneken méret szerint gyűjtött légköri aeroszol minták kémiai elemzésével meghatározta a finom tartományban mért összes foszfor és a foszfortartalmú részecskék kibocsátása szempontjából releváns forrásokra jellemző nyomjelző (marker) elemek koncentrációját. A tengeri só aeroszol részecskék tanulmányozásánál széles körben használt „többlet szulfát koncentráció” analógiájára bevezette a „többlet foszfor

koncentráció” fogalmát és döntően másodlagos eredetét közvetett módon, de nemzetközileg elsőként kísérletileg is bizonyította. **Elfogadható, új eredmény.**

3. Nemzetközileg elsőként bizonyította be kísérletileg az állati eredetű ürülék jelenlétét városi környezetben a reszuszpendált részecskék belélegezhető (PM₁₀) frakciójában. Kísérleteit az ürülékek speciális nyomjelző vegyületeinek, az epesavak kimutatására és koncentrációjuk meghatározására alapozta. **Elfogadható, új eredmény.**

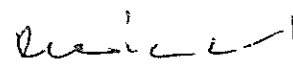
4. A szakirodalomban más célú vizsgálatok során leírt foszfor/epesav illetőleg foszfor/száraz ürülék tömeg arányok felhasználásával megállapította, hogy a száraz ürülékből származó részecskék hozzájárulása városi környezetben a reszuszpendált részecskék belélegezhető (PM₁₀) frakciójához jellemzően 0,2 m/m % $\pm$ 0,1 m/m %, ami komoly és eddig figyelembe nem vett közegészségügyi és járványügyi kockázatokat vet fel. **Elfogadható, új eredmény.**

KÉRDÉSEK:

- 1) A PIXE módszerrel az 53. oldal 2. sorában ez áll: „*a vak minta exponálatlan Al fólia volt*”. Ha a mintákat Kapton fóliára gyűjtötték, miért nem az exponálatlan Kapton volt a vak? Egyáltalán mi szükség volt az alumínium fóliára vakként, miközben ráadásul az Al az egyik meghatározott elem?
- 2) A 4.3.2.2 pontban szerepel: „*a mérésekből kihagytam a szterol, sztanol, sztanon meghatározását a fent már részletezett okok miatt.*” Rákerestem, de az előzményekben erről nem volt szó. Miért kellett kihagyni?
- 3) Az 57. oldal 3. sorában: „*az epesavak visszanyerési hatásfoka 80-105% közöttinek adódott*”. A 105% hogyan lehetséges? Epesav termelődött a mintákban az előkészítés során?
- 4) Nem kimondottan a dolgozat eredményeihez kapcsolódik, de az előrevetített foszfor válságot meg lehetne-e előzni az apatit ásványok feltárásával, vagy a szaharai homok foszfortartalmának felhasználásával?

Összefoglalásként a disszertációt PhD szintű munkának ítélem, és elfogadásra javaslom.

Érd, 2021-10-14


Horváth László, DSc
(légykörtémia)