

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**A RÉZ-TETRAMIN-KOMPLEX ÉS A RÉZ-TETRAMINNAL IONCSERÉLT
SZINTETIZÁLT ZEOLIT LOMBTRÁGYAKÉNT TÖRTÉNŐ ALKALMAZÁSA AZ
ŐSZI BÚZÁBAN (*TRITICUM AESTIVUM L.*), ANNAK BELTARTALMI
ÉRTÉKEIRE GYAKOROLT HATÁSA**

Készítette:

Szakál Tamás

Mosonmagyaróvár

2021

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

SZÉCHENYI ISTVÁN EGYETEM
MEZŐGAZDASÁG- ÉS ÉLELMISZERTUDOMÁNYI KAR
MOSONMAGYARÓVÁR

WITTMANN ANTAL NÖVÉNY-, ÁLLAT- ÉS ÉLELMISZER-
TUDOMÁNYI MULTIDISZCIPLINÁRIS
DOKTORI ISKOLA
HABERLANDT GOTTLIEB NÖVÉNYTUDOMÁNYI
DOKTORI PROGRAM

Doktori Iskola és Programvezető:

Prof. Dr. Ördög Vince DSc

Témavezetők:

Dr. habil. Kalocsai Renátó egyetemi docens

Dr. Plutzer Judit tud. főmunkatárs

**A RÉZ-TETRAMIN-KOMPLEX ÉS A RÉZ-TETRAMINNAL IONCSERÉLT
SZINTETIZÁLT ZEOLIT LOMBTRÁGYAKÉNT TÖRTÉNŐ ALKALMAZÁSA
AZ ŐSZI BÚZÁBAN (*TRITICUM AESTIVUM L.*), ANNAK BELTARTALMI
ÉRTÉKEIRE GYAKOROLT HATÁSA**

Készítette:

Szakál Tamás

Mosonmagyaróvár

2021

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

1.1 Bevezetés

Az emberiség megfelelő mennyégi és minőségi élelmiszerellátása mind nagyobb problémát jelent. A táplálkozás szempontjából kiemelt szerepe van az őszi búzának. A kutatások középpontjába került, hogy adott területről mind nagyobb mennyiséget takarítsanak be. A fokozatos hozamnövelést elsősorban fajtaválasztással és gyakran túlzott műtrágyázással biztosítják, mely sokszor a minőség romlását vonja maga után. A nagyarányú műtrágyázás kedvezőtlen hatásai mind jobban megmutatkoznak, így pl. a talajszerkezet romlása, talajok savanyusodása, tápanyagok gyorsabb fogyása, kimosódások okozta károkból.

Bizonyított, hogy a talajok tápanyag készlete jelentősen csökkent, Az egyoldalú és fokozatos makroelem pótlások mellett a mikroelemekben megmutatkozó hiányok csak az utóbbi időszakban kerültek a kutatások homlokterébe. Az élelmezési szempontból kiemelt őszi búza érzékenyen reagál a réz mikroelem hiányára. Hazánk talajainak jelentős területén mutatkozik a rézhiány. Az ismertett okok miatt a mikroelem pótlására kiemelt figyelemmel kell lennünk. A mikroelem pótlását talajon és lombozaton keresztül végezhetjük. A talajon keresztül történő pótlásnak gátat szab, hogy ez esetben nagyobb mennyiség kijuttatása szükséges. A fogyó réz-tartalmú vegyületeknek a magas ára tovább gátolja a pótlás lehetőségét.

További problémát okoz, hogy az eltérő növénykultúráknak más-más az optimális tápanyagigénye. A talajvizsgálati eredményekre alapozva a mikroelemek talajon keresztül történő pótlása megkísérelhető,

de a növények változó igényeit csak a lombzaton keresztüli tápanyagpótlással lehet javítani. A mikroelemek talajon keresztül történő pótlására főleg a fémek különböző sóit használják. A növények lombzaton keresztül történő tápanyagpótlására fémsókat, vagy a fémek komplex vegyületeit használhatjuk. Az alkalmazható fémsók nagy részét az erős perzselő hatásuk miatt csak kis mennyiségben és kevés növénykultúránál használhatjuk. E kedvezőtlen hatás kiküszöbölésére, valamint a jobb tápanyagfelvétel biztosítására a gyártó cégek a fémeknek különböző komplexeit állítják elő. A tápanyagfelvételt meghatározza a komplex vegyület stabilitása (kis stabilitású hamar széteshet, nagy stabilitású nem képes leadni a mikroelemet), a liganduma, a mérete és a hőstabilitása. A lombtrágyaként alkalmazott vegyületekkel szemben további fontos kritérium a jó tapadó képesség valamint a retardációs hatás biztosítása.

A réz mikroelem szerepe nemcsak a növénytáplálásban kiemelt szerepű, hanem kiváló fungicid hatása révén védi a növényeket a kórokozók ellen. Fontos szerepe van a *Fusarium* fajok elleni védelemben. A *Fusarium graminearum* gomba veszélyes toxinjainak mennyisége (DON értéke) nagy mértékben csökkenthető megfelelő réz vegyületnek alkalmazásával.

A bányászott réz-vegyületek mennyisége a nagyarányú ipari felhasználás következtében megcsappant, az így kialakult magas árak miatt a mezőgazdasági felhasználásuk mind nagyobb terhet jelent a felhasználók számára. Kutatásaim során ezért választottam a nagytisztaságú mikroelektronikai **réz-tartalmú hulladékok hasznosítását** is.

1.2. Kutatási célkitűzések

Kutatási céljaim az alábbiakban foglalhatóak össze:

- Réz-tetramin-szulfát előállítása, réz-szulfát tartalmú mikroelektronikai hulladékból.
- Az általunk eddig nem ismert, új eljárási módon réz-tetramin kation bevitelét valósítjuk meg az NaA típusú szintetizált zeolitba, réz-tetramin ioncserélt szintetizált zeolit előállítása céljából.
- Az új termék ellenőrző vizsgálati módszereként a réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolit termogravimetriás (hőstabilitás) és röntgendiffrakciós (szerkezet) vizsgálata.
- A növényvédelemben eddig nem használt készítménynek a réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolit fungicid hatásának vizsgálata, agar-diffúziós módszerrel. Az előállított réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolitnak a réz-oxi-kloridhoz (szerkontrol) képest hatásosságának vizsgálata.
- Zeolitban ioncserélt réz-tetraminnak és réz-tetramin-szulfátnak levéltrágyakénti felhasználása 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; és 2,0 kg/ha réz dózissal az őszi búzánál, a mennyiség és a minőség (nyersfehérje-, siker-, fehérjetartalom) javítása céljából.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. Réz-tetramin-szulfát előállítása

Réz-szulfát oldat és tömény ammónium-hidroxid reakciójával elkészítettük a réz-tetramin-szulfátot, melynek a réz tartalma 12,0 m%, pH-ja 9,3 volt. A réz-amin-komplexeknek a pH függvényében vizsgált speciesz eloszlása is bizonyítja, hogy ezen a pH értéken főleg a tetramin forma található. Etil-alkohol hozzáadásával, hűtéssel kikristályosítottuk a réz-tetramin-szulfátot.

2.2. Réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolit előállítása

Az ioncserére a sodalit-vázú NaA (LTA) típusú szintetizált zeolitot használtam. A felhasznált A típusú zeolit építőeleme a köboktaéder, melyet 6 db négyzetlap és 8 db hatszöglap határol. Az A típusú zeolitokban a kapcsolódás egy kocka közbeiktatásával történik, négyzetlapokon keresztül, az így kialakuló pórusméret 0,4 nm, melyen keresztül biztosítható az ioncsere. Az A típusú zeolit kereskedelmi termékként az egyik legfontosabb szintetikus zeolit. A NaA zeolit tartalmazza a legtöbb kicserélhető nátrium kationt, mivel a Si/Al=1, ezért kedvező a réz-ioncserére. A NaA típusú zeolitok egyedi tulajdonsága, hogy a szerkezet összeomlása nélkül a kicserélhető kationokat el tudjuk távolítani, majd utána új kationokat tudunk az üregekbe, csatornákba helyezni. Az elsőként szintetizált és jelentős felhasználása miatt is a legtöbbet tanulmányozott zeolit az NaA típusú, mely a $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{x}27\text{H}_2\text{O}$ összegképlettel írható le. Az NaA típusú szintetizált zeolitnak a kedvező ioncserélő tulajdonságait felhasználva választottam a kísérleteimhez, mikor a réz-tetramin-ionnal cseréltem ki a nátrium-iont.

A réz-tetramin kationnal történő ioncseréhez a MAL Ajkai Timföldgyára által gyártott Zeolon P4 típusú zeolitját használtam fel. A szintetizált zeolitnak 10 m%-os desztillált vizes szuszpenzióját készítettük el. Az így elkészített zeolit szuszpenzióhoz, réz-tetramin-szulfátot (rézre nézve 12 m%-os) adagoltunk kevertetés közben. Az elvégzett elővizsgálatok alapján az ioncseréhez szükséges réz-tetramin-szulfátnak 100 %-os feleslegét vittük be. Két órás kevertetés után a szuszpenziót ülepedni hagytuk, majd desztillált vízzel végeztük a felesleges réz-komplex eltávolítását. A keletkezett szuszpenziót 30 °C-on (szabad térben) beszárítottuk és annak porított mintáiból megvizsgáltuk a nitrogéntartalmát (Kjeldahl) módszerrel. A réz-amin-komplex-szel ioncserélt zeolitnak az ioncsere folytán a szerkezetében a kialakult kristályos fázisok minőségét röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg.

2.3. A vegyületek vizsgálatára felhasznált műszerek

- Derivatográf

A derivatográfal történő termoanalitikai vizsgálat során a minta hevítésekor az anyagban a hő hatására lejátszódó fizikai és kémiai változások vizsgálhatók. Annak tekintetében, hogy a változás a vizsgálandó anyag milyen tulajdonságait befolyásolja, mérni lehet az entalpiaváltozást (TA; DTA) vagy a súlyváltozást (TG; DTG). A termikus vizsgálat indirekt eljárás, melyet célszerű direkt eljárással kiegészíteni, így pl. XRD módszerrel. A Q-1500 D MOM rendszerű derivatográfal végeztük a vizsgálatokat a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében.

A réz-tetramin-szulfát, valamint az réz-tetramin-ioncserélt-zeolit hőstabilitásának vizsgálatát derivatográffal vizsgáltuk.

- Pásztázó elektronmikroszkóp, SEM (*Scanning Electron Microscope*)

A pásztázó elektronmikroszkóppal a vizsgálandó anyag felületét vizsgáljuk. A SEM vizsgálata során a mintáról a szekunder elektronokat rögzíti és értékeli. Az érzékelt jelek információkat szolgáltatnak a vizsgált anyagok felszínének alaki tulajdonságairól, a morfológiájáról, kémiai összetételéről, valamint a mintát alkotó anyagok kristályszerkezetéről.

A zeolit és a réz-aminnal-ioncserélt szintetizált zeolit vizsgálata PHILIPS XL 30 ESEM pásztázó elektronmikroszkóppal történt. A morfológiai vizsgálatot vákuumban, szekunder elektron, valamint visszaszórt elektron detektálása alapján végezték a Pannon Egyetem Anyagtudományi Intézetében.

- Röntgendiffrakció (XRD)

Az egyik legfontosabb roncsolásmentes szerkezet-vizsgálat röntgen diffrakciós (XRD) úton végezhető. A röntgendiffrakciós mérések jó lehetőséget biztosítanak arra, hogy információt kapjunk a kristályt felépítő elemi építőkövekről, az elemi celláknak a szerkezetéről. A vizsgálat során a porszerű vizsgálandó anyagnak kis részére forgatás közben monokromatikus röntgensugarat bocsátunk, amelyen az rugalmasan szóródik. A röntgenszórás az atomokról, szerkezetükről ad információt. Ha a röntgensugárnyaláb a kristályszerkezeten elhajlást és interferenciát szenved, akkor beszélünk röntgen diffrakcióról. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a Pannon Egyetem Anyagtudományi

Intézetében végezték, Philips PW 3710 típusú pordiffraktométerrel, Cu K α sugárzással, 50kV, 40mA paraméterek mellett, grafit monokromátorban történt monokromatikus röntgensugárral.

2.4. Nagyüzemi kísérletek

A kísérletek a Tolna-megyei Regölyben 2011-ben, 2012-ben, és 2014-ben, mészlepedékes csernozjom talajon őszi búzával (*Triticumaestivum L.*) kerültek beállításra. Kutatási célom volt, hogy a mezőgazdaságban eddig nem alkalmazott réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolitnak lombtrágyakénti felhasználását vizsgáljam nagyüzemi körülmények között. Kísérleteim során rézhiányos és rézben közepesen ellátott talajoknál végeztem az ioncserélt zeolittal a réz-pótlási, lombkezelési kísérleteket.

A lombkezelési kísérleteket két fenológiai fázisban bokrosodáskor és virágzáskor végeztem 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; és 2,0 kg/ha réz tartalmú készítménnyel. A kezelésekhez réz-tetramin-szulfátot állítottam elő. Az ioncserélt zeolit előállításakor NaA típusú, hazai gyártású Zeolon P4-es zeoliton végeztük el az ioncserét réz-tetramin-szulfáttal. A betakarítás hozammérős kombájnnal történt. A betakarított mintáknak mértük a nyersfehérje-, a siker- valamint a keményítő tartalmát Perten Inframatic 9200 típusú gyors analizátorral, roncsolásmentes körülmények között. A mérés során alkalmazott analizátor (NIR) közeli infravörös tartományban, 1100-1400 nm között, transzmisszió elvén végzi a mérést.

2.5. A kísérleti területek talajának összetétele

A bővített talajvizsgálatokat a mosonmagyaróvári Synlab Umweltinstitut Ungarn Kft. laboratóriuma végezte az MSZ-08-0202:1977 szabvány szerint. A 0-30 cm-es mélységben elvégzett talajvizsgálati eredményeket szükségesnek tartottam kiegészíteni, mivel a tápanyagfelvétel jellemzően a 30-60 cm-es mélységben kedvezőbb. A vizsgálatok azt mutatják, hogy az alsóbb rétegekben növekszik a CaCO_3 tartalom, és csökken a humusz valamint a hozzáférhető réz és a cink mennyisége. A mikroelem felvételét befolyásoló foszfor tartalom alacsony értéket mutat, melynek mennyisége az alsóbb rétegben csökken. A kísérletbe vont 2/1 táblán alacsony, az R 3-4 táblán pedig közepesen-jó értéket mutat a réz-ellátottság. A cink mennyisége mindkét táblán megközelítőleg azonos és alacsony értéket mutat. A tervezett kísérletnek megfelelő táblát sikerült kiválasztani, mivel a rézpótlási kísérleteinket alacsony és magasabb réz-tartalmú talajokra terveztük, amelyeknél lehetőségünk van a pótlás hatékonyságának vizsgálatára.

2.6. Fungicid hatásvizsgálatok

Régóta ismert, hogy a növényeknek a gombás betegségek elleni védelmében a réz-vegyületek fontos szerepet töltenek be. Az ismertetettek alapján fontosnak tartottam, hogy a lombkezelési kísérleteimben felhasznált réz-vegyületnek a fungicid hatását is megvizsgáljam. A gabonafélék gombás fertőzőtlenségét okozó gombát, a *Fusarium graminearum* NCAIM F.00730 törzsét vizsgáltuk in vitro agar diffúziós módon.

Kísérleteink célja a szántóföldi alkalmazások során használt dózisok (rézre vonatkoztatva 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 kg/ha) gátló hatásának vizsgálata volt. A koncentrációk kiszámolásához a nagyüzemi körülmények között használt 300 liter permetlé kivitelével számoltam. Munkánk során ennek megfelelően állítottuk be a felhasznált oldatok koncentrációit, ami a kísérlet körülményei között 0; 0,17; 0,50; 0,83; 1,67; 3,33; 6,67 g/dm³ réz koncentrációknak felel meg. Szerkontrollként a réz-tartalmú növényvédőszeresek közül 50 m% réz tartalmú réz-oxi-klorid 50 WP-t használtunk. A réz-oxi-klorid vizes szuszpenziójából a 3000 mg/dm³; 2000 mg/dm³; és 1000 mg/dm³ réz tartalmú hígítási sort készítettük el és használtuk fel szerkontrollként. A fungicid hatás vizsgálata agardiffúziós lyukteszt módszerrel történt, burgonya-dextróz-agaron.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

3.1. Réz-tetramin-szulfát derivatográfiai vizsgálata

A kristályos réz-tetramin-szulfátnak a derivatográfiai vizsgálatát a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében végezték. A felfűtés során 176,0°C-on, 210,5 °C-on, 319,5 °C -on és 389,5°C-on lévő négy csúcs tömegcsökkenést és endoterm folyamatokat mutat (DTA). Ezen csúcshoz rendelhető (TG görbe) tömegcsökkenés feltételezhetően a réz-tetramin- komplex négy ammónia tartalmának bomlás útján történő eltávolításával hozható összefüggésbe. A mért 532,1 °C-ig a komplex bomlása során a négy ammónia molekula teljes mértékben eltávolítható volt. A bemért 400 mg réz-tetramin-szulfátnak a számított ammónia tartalma 119,53 mg (29,882 %), a derivatográfiai mért adatok alapján

ennél magasabb értéket kaptunk, a veszteség 151,79 mg (37,947 %). A magasabb értéket az ammónia mellett a zeolitban zárványozott víz adta. A magasabb hőmérsékleten a TG-én (799,9 °C és 859,9°C) mért súlycsökkenés a szulfát bomlásával (bomlástermékek: SO₂, SO₃, O₂) hozható összefüggésbe.

3.2. Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit és az ioncserélt zeolit derivatográfias vizsgálata

Szükségesnek tartottuk megvizsgálni, hogy az ioncsere hatására történik-e változás a zeolitban, ennek nyomon követése céljából szükséges, hogy összehasonlítsuk a zeolit kiindulási derivatogrammjával. A TG görbe alapján a zeolit csatornáiban valamint a nagy adszorpciós kapacitású felületén különböző kötésben jelenlévő víz található. A víz leadása megközelítőleg 400 °C-ig történik, melynek a mért mennyisége 20,3 m% volt. Az endoterm folyamatú, elhúzódó vízleadás maximuma a DTG görbe alapján 197,2 °C-on történt. A további felfűtés hatására a DTA görbe 858,8 °C-on exoterm reakciót adott, ezen folyamat (DTG görbe) 2.3 m%-os tömegcsökkenést mutatott.

A réz-tetramin-szulfátnak a DTA görbéje négy határozott endoterm csúcson mutatja az ammónia molekulák fokozatos leadását. Abban az esetben ha a réz-tetramin-komplex vegyülettel végeztük az ioncserét ezek a csúcsok nem jelennek meg. Egyetlen csúcson keresztül követhetjük az ammónium molekulák fokozatos leadását, mely a zeolitban visszamaradó vízzel együtt történik. Az ioncserélt zeolit DTA görbéjén a zeolit DTA görbéjéhez képest egy új exoterm reakciót adó csúcs 772,1 °C-on jelent meg, mely kismértékű tömegnövekedést

eredményezett. A derivatográfba bemért ioncserélt zeolit tömege 270mg, ennek az ioncserével bevitt ammónia tömege 12,35 mg. A vizsgálat során az 510,1 °C felfűtésig a tömegveszteség 64,53 mg (ez az ioncserélt zeolit tömegének 23,9%-a), ebből levonva az ammónia tömegét, 12,35 mg-ot, kapjuk az 52,18 mg-ot, mely nagy valószínűséggel a visszamaradó víz tömegét adja (ez a víz mennyiség a bemért ioncserélt zeolit tömegének 19,32 %).

3.3. Energiadiszperzív röntgenanalitikai (EDX) és röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

Szintetizált zeolit (Zeolon P4A) EDX vizsgálata

A Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit EDX felvétel alapján megállapítható, hogy a zeolitban a Si : Al aránya közel 1:1 (Si atom %= 10,16 az Al atom%= 11,81). Az anionos helyeken lévő Nátrium (mely kicserélhető) 16,52 m%, a zeolitban résztvevő atomoknak 14,05 százalékát adja.

Réz ioncserélt szintetizált zeolit EDX vizsgálata

Az EDX felvétele alapján megbízható képet kapunk az ioncsere folyamatáról és mértékéről. A felvétel alapján az ioncserélt zeolit EDX spektruma segítségével megállapítható, hogy a zeolitban lévő Si:Al aránya megközelítően egy, vagyis valószínűsíthető, hogy az ioncsere folytán a rácsszerkezetben nem történt változás. Ezt a feltevést támasztja

alá a röntgendiffrakciós fázisanalízis. A zeolitban a csere útján beépült réz-ion mennyisége 6,69 m %.

Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

Minőségi fázisanalitikai vizsgálatok történtek a Cu-tetramin, a zeolit és a Cu-zeolit minták esetén egyaránt. Jól megfigyelhető volt, hogy a zeolit és a Cu-ioncserélt zeolit diffraktogramja gyakorlatilag teljesen megegyezik, mind a diffrakciós csúcsok helyét, mind azok intenzitás-arányát illetően. Ez fontos, mert amennyiben szilárd oldat alakulna ki a Cu beépülésének következtében, úgy a rács-torzulás miatt a d síkhálótávolság értékekben változás következne be, ami a Bragg-egyenletnek megfelelően a csúcsok pozíciójának megváltozását hozná magával. Ezek alapján egyértelmű, hogy a Cu nem épült be a zeolit kristályrácsába.

3.4. Nagyüzemi lombkezelési kísérletek eredményei, értékelésük

A betakarítás során vizsgáltuk a hozamot, a nyers fehérje-, a siker-, és a keményítő tartalmát. A kezelések hatékonyságának megállapítására elvégeztem az évenkénti valamint a három kísérleti év átlagában a statisztikai értékelést is.

A hozamvizsgálat során nyert adatok kiértékelése:

A **réz-ioncserélt-zeolittal** történő kezelések hatására 2011 évben 0,5 kg/ha és annál nagyobb dózisok, 2012 és 2014 évben, valamint a három év átlagában 0,3 kg/ha és annál nagyobb réz dózisok hatására növekedtek szignifikánsan a hozamok.

A **réz-tetramin-szulfáttal** végzett lombkezeléseknél 2011-ben a termésátlagok között nincs szignifikáns különbség, 2012-ben a 0,3 kg/ha-nál nagyobb réz dózisoknál volt szignifikáns a hozamnövekedés, 2014-ben a termésátlagok 0,5 kg/ha és annál nagyobb réz dózisok hatására különböznek egymástól 5%-os szignifikancia szinten.

A három év átlagában 0,5 kg/ha és annál nagyobb réz dózisok hatására növekedtek szignifikánsan a hozamok (11. táblázat). A réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatásának összevetése: mindkét anyagnál kimutatható a kezelések hatásossága - a kontrolhoz képest hozam-növekedést mutatnak. A hozam maximumát mindkét kezelő-anyag (három év átlagában). 1,34-1,51 kg/ha-os dózisnál éri el, ennél kisebb kezeléseknel a réz-tetramin-szulfát jobban növeli a termésátlagot.

A nyersfehérje vizsgálat során nyert adatok kiértékelése:

A **réz-ioncserélt-zeolittal** történő kezelések hatására 2011, 2012 és 2014 évben 0,3 kg/ha és annál nagyobb dózisok esetében, valamint a három év átlagában 1,0 kg/ha és annál nagyobb réz dózisok hatására növekedtek szignifikánsan a nyers fehérje tartalmak.

A **réz-tetramin-szulfáttal** végzett lombkezeléseknél 2011-ben, 2012-ben és 2014-ben a nyersfehérje tartalmak 0,5 kg/ha és annál nagyobb dózisok esetében mutattak szignifikáns különbséget. A három év átlagában vizsgált nyersfehérje tartalom nem adott szignifikáns különbséget. A három év átlagában vizsgált nyersfehérje tartalom 2,0 kg/ha réz dózisnál adott szignifikáns különbséget.

A réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatásának összevetése: mindkét anyagnál kimutatható a kezelések hatásossága: a kontrolhoz képest fehérje %-növekedést mutatnak. A réz-ioncserélt-zeolit kezelés mindegyik dózisonál hatásosabb volt a réz-tetramin-szulfáttal történt kezelésnél.

A sikértartalom vizsgálata során nyert adatok kiértékelése:

A réz-ioncserélt-zeolittal történő kezelések hatására 2011, 2012 és 2014 évben 0,3 kg/ha és annál nagyobb dózisok esetében a sikértartalom szignifikáns növekedését kaptuk. A három év átlagában a sikértartalmak 0,5 kg/ha feletti réz dózisok hatására emelkedtek szignifikánsan.

A réz-tetramin-szulfáttal végzett lombkezeléseknél 2011-ben, 2012-ben a sikértartalom növekedése már 0,1 kg/ha és annál nagyobb dózisok esetében mutattak szignifikáns különbséget. 2014-ben a csapadékosabb időjárással magyarázható, hogy itt magasabb 0,3 kg/ha és annál magasabb réz dózisok adtak szignifikáns növekedést. A három év átlagában vizsgált sikértartalom esetén 0,5 kg/ha és annál nagyobb réz dózisok adtak szignifikáns különbséget.

A réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatásának összevetése során megállapítható, hogy mindkét anyagnál kimutatható a kezelések hatásossága, a kontrolhoz képest a sikértartalmak növekedést mutattak. A réz-tetramin-szulfáttal történő kezelésnél a sikértartalom a maximuma 1,51 kg/ha-os réz dózisonál volt, a réz-ioncserélt-zeolittal alkalmazásával ez 1,86 kg/ha-nál volt.

3.5. Agardiffúziós vizsgálatok eredményei

Az agardiffúziós vizsgálatok eredményei alapján a réz-zeolit tartalmú készítmény a kontroll kezeléshez képest minden esetben szignifikánsan nagyobb gátló hatást mutatott. Vizsgálataink során a növekvő réz koncentrációk hatására a megfigyelt gátlási zónák átmérőjének növekedését tapasztaltuk.

4. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

Az általam előállított kétféle vegyület, réz-tetramin-szulfáttal és réz-ioncserélt-zeolittal, két fenológiai fázisban végezett őszi búza lombkezelési kísérletek eredményei alapján, mezőgazdasági felhasználhatóságára az alábbi javaslatokat teszem:

1. Ha csak a **hozam** növelése a cél, akkor célszerűbb a réz-tetramin-szulfátot alkalmazni. A réz-ioncserélt-zeolithoz képest a réz-tetramin komplexeknél a kisebb réz dózisoknál mérhető a nagyobb hozam. Az réz-ioncserélt zeolit alkalmazásával csak a magasabb réz-dózisoknál érhető el kedvezőbb hatás.

2. Amennyiben magas **fehérje** tartalmú őszi búza előállítása a célunk akkor a réz-ioncserélt-zeolit alkalmazása javasolt. Az utóbbi időben megnövekedett a kereslet a magas fehérje tartalmú őszi búza iránt. Csapadékosabb időjárási körülmények esetén a réz-ioncserélt-zeolit hatása kedvezőbb a fehérje tartalomra a retardációs hatása miatt is.

3. Ha az őszi búza **sikértartalom** növelése a célunk akkor a kis dózisú réz alkalmazása mellett (Cu= 0,5 kg/ha-ig) a réz-tetramin-komplex kis mértékben növeli a sikért a réz-ioncserélt-zeolithoz képest.

A nagyobb réz-dózisú ioncserélt zeolit hatására már jelentősebb mértékű a sikértartalom növekedése a réz-tetramin-komplex-hez képest.

4. A réz-ioncserélt-zeolitnak a retardáció biztosítása valamint a kiváló fungicid hatása miatt is javasolt annak felhasználása.

Összességében megállapítható, hogy amennyiben jó hozamú és jó minőségű őszi búza előállítására a célunk akkor a réz-ioncserélt-zeolit alkalmazása javasolt.

5. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Nagyüzemi körülmények között a Zeolon P4A (NaA) típusú szintetizált zeolitban végrehajtott ioncsere következtében a Na^+ kationok egy része lecserélhető $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kationnal. Az ioncserélt zeolit energiadisziperzív röntgenanalitikai (EDX) spektruma alapján megállapítható, hogy a zeolitban lévő Si:Al megközelítőleg 1/1 aránya az ioncserével nem változott (Si atom %= 10,16 az Al atom%= 11,81).

A röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok is bizonyítják, hogy a zeolit és a Cu-ioncserélt zeolit diffraktogramja gyakorlatilag teljesen megegyezik, mind a diffrakciós csúcsok helyét, mind azok intenzitás-arányát illetően. Ezek alapján egyértelmű, hogy a Cu nem épült be a zeolit kristályrácsába.

2. A réz-ioncserélt-zeolitnak lombtrágyakénti felhasználhatóságát bizonyítja, hogy a termoderivatogramja szerint az ammónia leadása (a réz-tetramin ion bomlása) $100\text{ }^\circ\text{C}$ felett történik, így a levélzetten nem történik napközbeni bomlása. Az ioncsere után a zeolitnak a mért réz tartalma 4.98 m% (ICP mérés), a nitrogén tartalma 3.76 % (ez megfelel 4.56 m% NH_3 -nak), mely a számítások alapján 85,5 %-ban biztosítja a réz-tetraminnak az ammónia tartalmát a szintetizált zeolitban, ez alapján feltételezhető, hogy a triamin forma is jelen van az ioncserélt zeolitban.

3. A gabonafélék gombás fertőzöttségét okozó gombára, a *Fusarium graminearum* NCAIM F.00730 törzsére in vitro agar diffúziós módon elvégzett vizsgálatok alapján bizonyítottuk, hogy a tradicionális réz-oxi-kloridnál egy hatékonyabb, jobb fungicid hatást biztosít a réz-ioncserélt zeolit.

4. A mezőgazdasági hasznosításban, növényi lombtrágyázásban, nagyüzemi körülmények között eddig még nem alkalmazott réz-tetraminnal-ioncserélt-szintetizált, 4 nm pórusméretű NaA típusú zeolittal egy hatékony tápanyagpótlásra alkalmas lombtrágya készítmény állítható elő. A réz-tetraminnal-ioncserélt zeolit lombtrágyaként való alkalmazásával bizonyítottam, hogy az őszi búza terméshozama, a nyersfehérje és a sikértartalma kedvezően növelhető.

6. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Az értekezés témakörében eddig megjelent publikációk:

Tudományos közlemény, hazai, idegen nyelvű lektorált folyóiratban:

Giczi Zs., Kalocsai R., Vona V., **Szakál T.**, Lakatos E., Ásványi B. (2020): Study of the antifungal effect of a copper-containing foliar fertilizer. Cereal Research Communications, <https://doi.org/10.1007/s42976-020-00108-y>

(IF 0,811*)

Szakál T., Szüle B., Kalocsai R., Korim T., Szalka É., Tóth B., Szakál P. (2021): Ion exchange with copper-tetramine on NaA (LTA) type synthesized zeolite. *Nova Biotechnologica et Chimica, közlésre elfogadva- megjelenés alatt.*

Tudományos közlemény, magyar nyelvű, lektorált folyóiratban:

Tóth E.; Kalocsai R., Dorka-Vona V., **Szakál T.** (2018): A Zn-lombtrágyázás hatása az őszi búza főbb értékmérő tulajdonságaira, *Acta Agronomica Óváriensis*, 59. 4-12. , 9 p.

Varga-H Z., Lantos Zs., Kalocsai R., **Szakál T.** (2019): A párolgás fogalma, formái és meghatározásuk, *Acta Agronomica Óváriensis* **60**, Klnsz. pp. 47-72.

Varga-H Z., Lantos Zs., Vámos O., Szalka É., Kalocsai R., **Szakál T.** (2019): A referencia evapotranspiráció meghatározása a FAO Penman-Monteith módszerrel, *Acta Agronomica Óváriensis* **60**, pp.107-126.

Varga H Z., Lantos Zs., Varga Z., Szakál T., Kalocsai R. (2019): A FAO-Penman-Monteith egyenlettel számított avapotranspiráció érzékenységi vizsgálata mosonmagyaróvári adatokon, Acta Agronomika Óváriensis **60**, Klnsz. pp. 127-140.

Varga-H Z., Szakál T. (2019): A párolgás meghatározása Penman módszerrel magyarországi adatbázison, Acta Agronomika Óváriensis **60**, Klnsz. pp: 72-93.

Varga-H Z., Lantos Zs., Szakál T. (2019): Az éghajlat-növény modellek módszertani alapjai, Acta Agronomika Óváriensis **60**, Klnsz. pp: 25-46.

Giczi Zs., Kalocsai R., Vona V., Szakál T., Teschner G., Lakatos Erika. (2020): Réz kezelések hatása őszi búza (*Triticum aestivum* L.) hozamára és nyersfehérje tartalmára, Acta Agronomika Óváriensis, **61**. pp.23-32.

Idegen nyelvű konferenciaközlemény folyóiratban vagy konferenciakötetben

Szakál P., Schmidt R., Barkóczy M., Szakál T., Schmidt P.(2012): Effect of copper containing ion- exchanged synthesized zeolite on the yield and quality parameters of winter wheat, Növénytermelés **61**. Suppl pp. 157-160.

Szakál T., Barkóczy M., Szakál P., Schmidt R.(2014): Agricultural use of composts prepared from trace element enriched sewage sludge of municipal waste water, The 5th International Scientific Conference: Applied Natural Sciences . Perspectives in V4 Countries. pp.141-145.

Magyar nyelvű konferenciaközlemény folyóiratban vagy konferenciakötetben

Szakál P., Péntek A., Barkóczy M., Szakál T. (2014): Hulladék réz-szulfát oldatból előállított réz-komplex hatása, az őszi káposzta repcére (*Brassica napus* L.), A Magyar Hidrológiai Társaság kiadványa, XXI. Ifjúsági Napok ISBN 978-963-8172-33-4, pp. 1-7.

Forro-Rózsa E., Szakál T. (2018): Hulladékból előállított bázisos cink-karbonát hatása az őszi búza (*Triticum Aestivum*) hozamára és minőségi paramétereire, In: Szalka É. (szerk): XXXVII. Óvári Tudományos Napok, 2018. november 9-10.: Fenntartható agrárügy és környezet, az Óvári Akadémia 200 éve - múlt, jelen, jövő. SZE-MÉK, Mosonmagyaróvár, pp. 387-394.

Szakál T. (2018): Réz-tartalmú mikroelektronikai hulladékból előállított ioncserélt zeolit mezőgazdasági felhasználása, In: Szalka É. (szerk): XXXVII. Óvári Tudományos

Napok, 2018. november 9-10.: Fenntartható agrárium és környezet, az Óvári Akadémia 200 éve - múlt, jelen, jövő. SZE-MÉK, Mosonmagyaróvár, .pp. 448-454.

Kuti R., Szakál T., Szakál P. (2014): A víz fizikai, kémiai tulajdonságai, felhasználhatóságának korlátai, A Magyar Hidrológiai Társaság kiadványa, XXI. Ifjúsági Napok ISBN 978-963-8172-33-4, pp. 1-7.

Szakál T. (2018): *Réz-tartalmú mikroelektronikai hulladékból előállított réz-ioncserélt zeolit mezőgazdasági felhasználása*, In: Szalka É. (szerk): XXXVII. Óvári Tudományos Napok, 2018. november 9-10.: Fenntartható agrárium és környezet, az Óvári Akadémia 200 éve - múlt, jelen, jövő. SZE-MÉK, Mosonmagyaróvár, pp. 448-454.

Egyéb, más témakörben megjelent publikációk:

Szakál P., Schmidt R., Szentirmai A., Tasnádi L., Pécsi S., Szakál T. (2000): Kísérletek a burgonya „keményítő” tartalmának növelésére, különböző mikroelem komplexek csávázószerkénti felhasználásával, In: Schmidt, R; Szakál, P (szerk.) Analitikai- és Környezetvédelmi Konferencia: Analytical and Environmental Conference, Mosonmagyaróvár, Magyarország: Nyugat-magyarországi Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar, pp. 30-36.

Szakál T. (2018): *Réz-tartalmú mikroelektronikai hulladékból előállított réz-ioncserélt zeolit mezőgazdasági felhasználása*. In: Szalka, Éva (szerk.) XXXVII. Óvári Tudományos Napok, 2018. november 9-10.: Fenntartható agrárium és környezet, az Óvári Akadémia 200 éve - múlt, jelen, jövő. VEAB Agrártudományi Szakbizottság, Széchenyi István Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar, pp. 448-454.

Szakál T. (2018):Egykori óvári hallgatók szerepe a hazai vízgazdálkodás fejlődésében, In: Szalka, Éva (szerk.) XXXVII. Óvári Tudományos Napok, 2018. november 9-10.: Fenntartható agrárium és környezet, az Óvári Akadémia 200 éve - múlt, jelen, jövő. VEAB Agrártudományi Szakbizottság, Széchenyi István Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar, pp. 421-429

Szakál T. (2020): Kvassay Jenő emlékezete, kapcsolata a Magyaróvári Akadémiával In: Szlávik, Lajos; Hamar, Barbara; Kaszás, Gábor (szerk.) A Magyar Hidrológiai Társaság XXXV. Országos Vándorgyűlése.pp.1-8.

Szakál T. (2020): Wittmann Antal emlékezete és a Magyaróvári Akadémia megszületése, In: Szlávik, Lajos; Hamar, Barbara; Kaszás, Gábor (szerk.) A Magyar Hidrológiai Társaság XXXV. Országos Vándorgyűlése, pp. 1-8. , 8 .