DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Dr. Szakál Tamás

MOSONMAGYARÓVÁR

2021

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

SZÉCHENYI ISTVÁN EGYETEM

MEZŐGAZDASÁG- ÉS ÉLELMISZERTUDOMÁNYI KAR

VÍZ- ÉS KÖRNYEZETTUDOMÁNYI TANSZÉK

WITTMANN ANTAL NÖVÉNY-, ÁLLAT- ÉS ÉLELMISZER- TUDOMÁNYI MULTIDISZCIPLINÁRIS DOKTORI ISKOLA

HABERLANDT GOTTLIEB NÖVÉNYTUDOMÁNYI DOKTORI PROGRAM

DOKTORI ISKOLA VEZETŐ:

PROF. DR. ÖRDÖG VINCE DSC

EGYETEMI TANÁR

PROGRAMVEZETŐ:

PROF. DR. ÖRDÖG VINCE DSC

EGYETEMI TANÁR

TÉMAVEZETŐK: DR. HABIL. KALOCSAI RENÁTÓ EGYETEMI DOCENS

DR. PLUTZER JUDIT TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS

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

KÉSZÍTETTE:

DR. SZAKÁL TAMÁS

MOSONMAGYARÓVÁR

2021

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

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

Készítette:

Dr. Szakál Tamás

Készült a Széchenyi István Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar Wittmann Antal Növény-, Állat- és Élelmiszer- tudományi Multidiszciplináris Doktori Iskola

Haberlandt Gottlieb Növénytudományi Doktori Programja keretében

Témavezető: Dr. habil. Kalocsai Renató egyetemi docens

Dr. Plutzer Judit tudományos főmunkatárs

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton……%-ot ért el,

Mosonmagyaróvár, ……

……

a Szigorlati Bizottság Elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen/nem)

Első bíráló (Dr. ……) igen/nem

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

(aláírás)

Második bíráló (Dr. ……) igen/nem

(aláírás)

Esetleg harmadik bíráló (Dr. ……) igen/nem

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján ……%-ot ért el.

Mosonmagyaróvár, ……

A Bírálóbizottság elnöke

Doktori (PhD) oklevél minősítése……

Az EDT elnöke

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE 7
KIVONAT 8
ABSTRACT 10
1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉS 12
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS 16
2.1. A TÁPANYAG-GAZDÁLKODÁS KIALAKULÁSA 16
2.2. TÁPANYAGOK ÉS SZEREPÜK 18
2.2.1. TÁPANYAGIGÉNY 22
2.3. LEVÉLTRÁGYÁZÁS 24
2.4. ESSZENCIÁLISMIKROELEMEK 28
2.4.1. A RÉZ MIKROELEM 31
2.4.1.1. A RÉZ A TALAJBAN 32
2.4.1.2. A RÉZ SZEREPE AZ ENZIMTEVÉKENYSÉGBEN 37
2.4.1.3. A RÉZ SZEREPE AZ ÉLŐ SZERVEZETBEN 40
2.4.1.4. A RÉZ PÓTLÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI 42
3. ZEOLITOK 45
3.1. ZEOLITOK TÖRTÉNETE 45
3.2. ZEOLITOK CSOPORTOSÍTÁSA 46
3.3. ZEOLITOK SZERKEZETE 47
3.4. ZEOLITOK TULAJDONSÁGAI ÉS FELHASZNÁLÁSI LEHETŐSÉGEIK 53
3.5. SZINTETIZÁLT ZEOLIT 54
3.5.1. SODALIT-VÁZÚ NAA (LTA) TÍPUSÚ ZEOLIT 55
3.5.1.1. IONCSERE NAA (LTA) ZEOLITON 56
4. ANYAG ÉS MÓDSZER 59
4.1. A LOMBKEZELÉSRE FELHASZNÁLT VEGYÜLETEK 59
4.1.1. A VEGYÜLETEK VIZSGÁLATÁRA FELHASZNÁLT MŰSZEREK 63
4.2. A KÍSÉRLETI TERÜLETEK TALAJÁNAK VIZSGÁLATA 65
4.3. A KÍSÉRLETI ÉVEK CSAPADÉK ÉS HŐMÉRSÉKLET VISZONYAI 68
4.4. A LOMBKEZELÉSI KÍSÉRLETEK BEÁLLÍTÁSA 70

4.4.1. A LOMBTRÁGYA KIJUTTATÁSA 72
4.5. BETAKARÍTÁS 74
4.5.1. BELTARTALMI VIZSGÁLATOK 75
4.6. FUNGICID HATÁSVIZSGÁLATOK 76
4.6.1. FUNGICID HATÁS VIZSGÁLATA AGARDIFFÚZIÓS LYUKTESZT MÓDSZERREL 77
4.7. A STATISZTIKAI KIÉRTÉKELÉSHEZ HASZNÁLT MÓDSZEREK 79
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSEK 81
5.1. DERIVATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATOK 81
5.1.1. RÉZ-TETRAMIN-SZULFÁT DERIVATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATA 81
5.1.2. ZEOLON P4A TÍPUSÚ SZINTETIZÁLT ZEOLIT ÉS AZ IONCSERÉLT ZEOLIT DERIVATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATA 83
5.1.2.1. ZEOLON P4A TÍPUSÚ SZINTETIZÁLT ZEOLIT DERIVATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATA 83
5.1.2.2. RÉZ-AMINNAL –IONCSERÉLT SZINTETIZÁLT ZEOLIT DERIVATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATA 84
5.2. ENERGIADISZPERZÍV RÖNTGENANALITIKAI (EDX) ÉS RÖNTGENDIFFRAKCIÓS (XRD) VIZSGÁLATOK 86
5.2.1. ZEOLON P4A ZEOLIT (EDX) VIZSGÁLATA 86
5.2.2. RÉZ IONCSERÉLT SZINTETIZÁLT ZEOLIT (EDX) VIZSGÁLATA 87
5.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓP ENERGIADISZPERZÍV RÖNTGEN-ANALIZÁTOR (SEM-EDX) FELVÉTEL, ELEMZÉS 89
5.4. NAGYÜZEMI LOMBKEZELÉSI KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI, ÉRTÉKELÉSÜK 91
5.4.1. A RÉZ-IONCSERÉLT-ZEOLIT ÉS A RÉZ-TETRAMIN-SZULFÁT KEZELÉSEK HATÁSA A BÚZATERMESZTÉSRE A HÁROM VIZSGÁLT KÍSÉRLETI ÉVBEN 91
5.4.1.1. A HOZAM VIZSGÁLATA 91
5.4.1.2. NYERSFEHÉRJE TARTALOM 99
5.4.1.3. SIKÉRTARTALOM 107
5.4.1.4. KEMÉNYÍTŐ TARTALOM 113

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

5.4.2. AZ EGYES EREDMÉNYVÁLTOZÓK – KIMUTATOTT HATÁSOK – ÖSSZEVETÉSE 119
5.5.AGARDIFFÚZIÓS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYE A *FUSARIUM GRAMINEARUM-RA* 120
5.5.1. KÉT KÉSZÍTMÉNY ÖSSZEHASONLÍTÁSA 126
5.5.2. AZ AGARDIFFÚZIÓS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEINEK ÖSSZEFOGLALÁSA 128
6. JAVASLATOK 129
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK 130
8. ÖSSZEFOGLALÁS 132
9. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK 134
10. FELHASZNÁLT IRODALOM 137
11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS 146
MELLÉKLETEK 147

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations: Az ENSZ Élelmezési és Mezőgazdasági Szervezete

KSH: Központi Statisztikai Hivatal

MSz: Magyar Szabvány

WHO: Egészségügyi Világszervezet

S: fajlagos felület m^2/g

Vp: pórustérfogat

r: átlagos pórussugár

LTA: Linde A Típusú zeolit (Linde Type A zeolite)

NaA: A típusú zeolit, nátrium kation tartalommal

IZA: Nemzetközi Zeolit Szövetség (International Zeolite Association: IZA) SOD – **szodalit:** másodlagos építőegység (secondary building units)

SE: szekunder elektronok

BSE: visszaszórt elektronok

XRD: röntgen diffrakció (**X**-**R**ay **D**iffraction)

SEM: pásztázó elektronmikroszkóp (**S**canning **E**lectron **M**icroscope)

EDX: energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (**E**nergy-**D**ispersive **X**-ray spectroscopy)

T: hőmérséklet

TG: termogravimetria

DTG: differenciál termogravimetria

DTA: differenciális termoanalízis

Al: ammonlaktát

KA: Arany-féle kötöttség

NIR: A közeli infravörös spektroszkópia

CV: variációs coefficiens (szóródási együttható)

R2: determinációs együttható

SS: (Sum of Squares) = négyzetösszeg

DF: szabadsági fok (degree of freedom)

MS: korrigált szórásnégyzet (Mean Square)

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

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

KIVONAT

Az értekezés célja, hogy élelmezési és táplálkozási szempontból egy minőségileg magasabb beltartalmi értékkel rendelkező őszi búzát állítsunk elő, mellyel csökkenthető a lisztes termékek minőségének javítására használt adalékanyagok, kémiai vegyületek mennyisége.

A búza termesztésének egyik meghatározóparamétere a réz mikroelem, melynek hiánya, valamint a gátolt transzportfolyamata befolyásolja a hozamot, valamint a beltartalmat. Kiemelt szerepét mutatja, hogy a biokémiai folyamatokban, több mint 200 réz tartalmú metalloenzim található az élő szervezetekben. A kísérletek során réz-tetramin-szulfátot és réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolitot használtam.

A réz-tetramin-szulfátnak megvizsgáltuk a termostabilitását, mely alapján jól követhető volt az ammóniának a fokozatos leadása, ennek megfelelően négy csúcsot kaptunk. Abban az esetben, ha a réz-tetramin-komplex vegyülettel történt a zeoliton az ioncsere, akkor csak egyetlen csúcson keresztül követhetjük az ammónium molekulák fokozatos leadását.

A Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit Energiadiszperzív röntgenanalitikai (EDX) spektruma segítségével megállapítható volt, hogy a zeolitban lévő Si:Al aránya megközelítően egy, vagyis valószínűsíthető, hogy az ioncsere folytán a rácsszerkezetben nem történt változás. A röntgendifrakció XRD vizsgálatokalapján egyértelmű, hogy a Cu nem épült be a zeolit kristályrácsába.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Réz-tetramin-szulfáttal és a réz-tetraminnal-ioncserélt zeolittal végeztünk nagyüzemi levéltrágyázási kísérleteket Regölyben 2011-2014-ben őszi búzánál 0,1 - 2 kg/ha réz dózissal. A lombkezelések hatására a hozamok mindkét esetben 0,3 kg/ha-nál nagyobb adagok esetében növekedtek szignifikánsan. A beltartalmi értékek vizsgálata során a sikértartalomban, valamint a nyers fehérje tartalomban szignifikáns növekedés volt kimutatható 0,3 kg/ha-nál nagyobb dózisoknál mindkét alkalmazott vegyület esetén.

Régóta ismert, hogy a növények gombás betegségeinek védelmében a réz-vegyületek fontos szerepet töltenek be (Rout et al., 2013), ezért tartottam fontosnak, hogy a lombkezelési kísérleteimben felhasznált réz-vegyületeknek a fungicid hatását is megvizsgáljam. A gabonafélék gombás fertőzöttségét a *Fusarium graminearum* kórokozó gombára NCAIM F.00730 törzsére vizsgáltuk, in vitro agar-diffúziós módon. Az agar-diffúziós módszerrel végzett kísérletek bizonyították, hogy a szerkontrolként választott réz-oxi-kloridnál a réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolit hatékonyabb fungicid hatást biztosított. A rézzel ioncserélt zeolit nemcsak tápanyagként, hanem kiváló fungicid hatása folytán új utat nyithat a mezőgazdasági felhasználásban.

Az általunk laboratóriumi körülmények között, újonnan előállított réz alapanyagú készítmények, a réz-tetramin-komplex és a réz-aminnal ioncserélt szintetizált zeolit lombtrágyaként történő felhasználási lehetőségét kutattam.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

APPLICATION OF COPPER-TETRAMINE COMPLEX AND COPPER AMIN-ION-EXCHANGED SYNTHETIC ZEOLITE IN FOLIAR FERTILIZED WHEAT (*TRITICUM AESTIVUM L.*) AND ITS EFFECT ON ITS QUALITY PARAMETERS

ABSTRACT

The target of the thesis is to grow winter wheat, which has qualitatively higher chemical parameters for alimentation and nutritional purposes and through which we can reduce the additives and chemical compounds used to improve the quality of cereal products.

A determining parameter for wheat growing is the microelement copper. If it is depletedin the soil or its transportation is hindered it will influence the yield and the chemical composition. Its primary role supports the fact, that there are more than 200 copper containing metalloenzymes in the biochemical processes of the living organisms. We used copper-tetramine-sulphate and synthetized zeolite ion-exchanged with copper-amine in the experiments.

We studied the thermostability of copper-tetramine-sulphate. We could follow the gradual release of ammonia and we got four peaks accordingly. If the ion exchange on zeolite happened with copper-tetramine complex compound, we could follow the gradual release of ammonia molecules only at one peak.

With the help of the (EDX) energy dispersive X-Ray analytical spectrum of Zeolon P4A type synthetized zeolite we could determine that the ratio of Si:Al in zeolite was close to one, i.e. we could assume that there happened no change in the grid structure due to the ion exchange. XRD analyses definitely showed that Cu did not build into the crystal grid of zeolite.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

We applied large-scale field foliar fertilization on winter wheat with copper-tetramine-sulphate and zeolite ion-exchanged with copper-amine in Regöly in the years 2011-2014, 0.1-2 kg/ha at a dose of copper in winter wheat. Because of foliar treatments yields significantly increased, if we applied doses higher than 0.3kg/ha in both cases. Applications of the two compounds also induced significantly higher gluten and raw protein content at doses of higher than 0.3kg/ha.

It is well known, that copper compounds have an important role in controlling fungi diseases of plants (Rout et al., 2013). Therefore, we put emphasis on analysing the fungicide effect of copper compounds applied in my experiments. We analysed the fungi infestation of cereals on pathogen fungi, the NCAIM F.00730 strain of *Fusarium graminearum* with in vitro agar diffusion method. The agar-diffusion experiments proved that synthetized zeolite ion-exchanged with copper-amine provided higher fungicide effect than copper-oxy-chloride selected as control. Zeolite ion-exchanged with copper could open a new way in agricultural application not only owing to their nutritional values but their fungicide efficacy as well.

In my laboratory conditions, I researched the possibility of using the newly prepared copper-based preparations, the copper-tetramine-complex and the ion-exchanged synthesized zeolite with copper amine, as a foliar fertilizer.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉS

A föld népessége a 21. században is folyamatosan növekszik. A KSH adatai alapján a népesség 2050-re elérheti a 9,8 milliárd főt (KSH, 2018). A növekvő népesség mennyiségi és minőségi élelmiszerellátása mind nagyobb kihívások elé állítja a globális mezőgazdasági termelést. A mennyiségi és minőségi élelmiszertermelés problémáját fokozza a termőterületek csökkenése (növekvő ipari- és lakó területek), továbbá a termőterületek minőségi romlása (talajok savanyusodása, humusz-, makro- és mikroelem tartalmának csökkenése), valamint a szélsőséges időjárási viszonyok (aszálykárok).

A mezőgazdasági termelés során felmerült az az igény, hogy adott területről mind nagyobb mennyiséget és minőségileg jobb terméket állítsunk elő környezetbarát módon. E célok elérése elsősorban a talajtermékenység növelésével, a termesztett növény megfelelő tápanyag-ellátottságának biztosításával érhető el. A növények optimális tápanyag ellátottságának biztosítására ismereteink még nem elégségesek. Mai tudásunk alapján sem tudjuk meghatározni az egyes növényfajok sajátos mikroelem felvételét, a változó talajtípusok tápelem szolgáltató képességét, ezért illúziónak tűnik a mikroelemek céltudatos visszapótlása (Szakál, 1993; Sebestyén et al., 1982).

Az előtérbe került intenzív növénytermesztés, a nagyüzemi állattenyésztés, a korszerű feldolgozóipar, valamint a mind nagyobb területet érintő urbanizáció következtében a talajokból kivont mikroelemek nagy része nem kerülhet vissza. A talajok mikroelem tartalma a kimosódással (öntözés, savas, eső) további csökkenést okoz. Hazánk talajainak jelentős területén mutatkozik a rézhiány. A réz hiánya

hazánk egyik legfontosabb kultúrnövényénél, az őszi búzánál a mennyiségi és a minőségi paraméterek csökkenését okozza (Szakál, 1993).

Az ismertetett okok miatt a mikroelem pótlására kiemelt figyelemmel kell lennünk (Patócs, 1991). A mikroelemek pótlását talajon és lombozaton keresztül végezhetjük. A talajon keresztül történő pótlásnak gátat szab, hogy azokból nagyobb mennyiség kijuttatását igényli. A fogyó réz tartalmú vegyületeknek a magas ára tovább gátolja a pótlás lehetőségét.

További problémát okoz, hogy az eltérő növénykultúráknak más-más az optimális tápanyag igénye. A talajvizsgálati eredményekre alapozva a mikroelemek talajon keresztül történő pótlása megkísérelhető, de a növények változó igényeit csak a lombozaton keresztüli tápanyagpótlással lehet javítani. A mikroelemek talajon keresztül történő pótlására főleg a fémek különböző sóit használják. A növények lombozaton 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 vethetjük be. 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.

Az őszi búza (*Triticum aestivum L.*) Magyarországon a kukorica mellett a legnagyobb területen termesztett kultúrnövény. Az őszi búza világviszonylatban is kiemelt jelentőséggel bír élelmezési és táplálkozási

szempontból. Az exportképesség megőrzése céljából is mind nagyobb figyelemmel kell lennünk a minőségi paraméterekre. Az utóbbi években fokozatosan keresik a magasabb minőségű búzát, növekszik a takarmány búza és a minőségi búza közötti árkülönbség. A minőségi paraméterek romlásának egyik okozója a nem megfelelő tápanyagellátás, mely a mikroelem hiányából is fakadhat.

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

A mikroelemek közül a réznek jelentős a szerepe a terméshozamra, valamint a minőségi paraméterekre (Kádár, 1992). A mikroelemek növénytermesztésben kitüntetett szerepének felismerésében és kutatásában országosan is meghatározó és úttörő munkát végzett Keresztyén Béla, a mosonmagyaróvári kar volt oktatója (Keresztény, 1971). A mikroelemek kutatását a karon azóta is végzik. A tanszéken folyó kutatások során a réznek különböző vegyületeit, valamint komplexeit állítják elő és vizsgálják azok hatásait különböző növénykultúráknál. A tanszéken előállított vegyületek több olyan is található, amelyet a mezőgazdaságban eddig még nem alkalmaztak. Ilyen a témámul választott réz-teramin-szulfáttal ioncserélt szintetizált zeolit, mely retardált hatást és jó tapadó képességet biztosít a növény felületén. Ebben a kutatási témában veszek rész és végzek növénytáplálási kísérleteket nyolc éve. A Víz- és Környezettudományi Tanszék az AGRÁR IKR ZRT.-vel együttműködve régóta végez kísérleteket növénytáplálási célból. Kísérleti területként

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Tolna megyei Regölyt, Pájer Gyula 1500 hektáros gazdaságát választottam.

Kutatási céljaim az alábbiakban foglalhatók össze:

- Réz-tetramin-szulfát előállítása
- 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 réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolit fungicid hatásának vizsgálata, agar-diffúziós módszerrel.
- Zeolitban ioncserélt réz-tetramin és réz-tetramin-szulfát levéltrágyázási felhasználása 0,1-2 kg/ha réz dózissal az őszi búzának a mennyiség és a minőség (nyersfehérje-, sikér-, fehérjetartalom) javítása céljából.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A tápanyag-gazdálkodás kialakulása

Feltételezések szerint a tápanyag-gazdálkodás a növénytermesztéssel egyidős. A növénytermesztés során az emberiség a megfigyeléseit, tapasztalatait évezredeken keresztül minden tudományos alapot nélkülözve adta át utódainak. A trágyázásról az első írásos feljegyzések a Kr.e. XI. századból származnak, mikor Homérosz az Odüsszeia hősköltményben leírta, hogy hazatérte után a szolgáknak kiadta, hogy az állati trágyákkal trágyázzák a szántóföldjét. Egyiptom területén nem emberi ürülékkel és trágyával végezték a tápanyag pótlását, hanem a Nílus iszapját használták fel, miután felismerték annak értékes tápanyag tartalmát. A sűrűn lakott, kevés termőfölddel rendelkező Ázsia országaiban (Kína, Japán) évezredekkel ezelőtt felfedezték a trágya jótékony hatását (Kádár, 1992). Már több, mint 2000 évvel ezelőtt, a betegségek és járványok megelőzése érdekében a szemét szerves anyagainak komposztálását, majd azoknak mezőgazdasági felhasználását végezte Jeruzsálem városa. Columella Kr.u. 60 körül a komposztálást és annak mezőgazdasági felhasználását írja le. Az ókori görögök és rómaiak is felismerték a különböző állati trágyák, zöldtrágyák, hüvelyes növények, ásványi trágyák (márga, mész, fahamu) kedvező hatását a talajtermékenységre, de a fontosságukról tudományos magyarázatot még nem tudtak adni (Kádár, 1992; Meiczinger, 2011).

Évezredeken keresztül a talajok tápanyag-ellátása tapasztalatok, átadott empirikus ismeretek alapján történt. A talajtermékenység fenntartására a különböző trágyák iránti kereslet megnövekedett, komoly kereskedelmi értéket képviselt. A növényi táplálék felvételének

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

tudományos alapokon történő vizsgálatában az úttörő munkát táplálkozás élettani megközelítésével 1635-ben Jan Babtista van Helmont (1580-1644) végezte, aki megállapította, hogy a fűzfa tömegének növekedése a víz felvételével magyarázható.

A növénytáplálás fontosságát, a tápanyagok nélkülözhetetlen szerepét Sir Hugh Plat már 1590-ben észlelte. Felismerte, hogy a trágyából kioldódott anyagok a növény fejlődésére kedvező hatással vannak. Később hasonló eredményekre jutott kísérletei során Woodward 1699-ben. Kimutatta, hogy minél nagyobb a sótartalma a kioldott tápanyagnak, az a növény fejlődésére annál kedvezőbb hatással van (Kádár, 2015). Nicolas Thiodore de Saussure 1804-ben megállapította, hogy a növényeknek szükségük van a levegőből és a gyökéren keresztül felszívódó elemekre (víz és a széndioxid elemek elsődlegessége). Hart és munkatársai (2005) szerint ezzel Saussure megalapozta a növényi táplálkozás modern elméletének alapját. A három legfontosabb makroelemmel, az N, P, K-val a növények megfelelő tápanyag ellátása nem biztosítható, mert - mint Liebig óta ismert- további esszenciális tápelemekre és azok megfelelő arányára is szükség van (Szakál, 1993; Barkóczi, 2004; Shenstone, 1901).

Az 1800-as évek elején a kémia tudományos alapokra való emelése kihat a mezőgazdaságot érintő kutatásokra, elméletekre. Friedrich Wöhler (1800-1882) német kémikus, aki jó barátságot ápolt Liebig-gel, 1824-ben megdönti a „vis vitalis” elméletet: igazolta, hogy szervetlen vegyületből (dicián) előállítható szerves vegyület (oxálsav). A kémia gyors fejlődése kihat a növényi táplálkozás tudományos alapokra történő helyezésére, az agrokémia kialakulására. E terület meghatározó kutatójává vált Justus von Liebig (1803-1873) német vegyész. Liebig bizonyította, hogy a növények táplálkozásuk során szervetlen vegyületeket vonnak ki a talajból. A

termékenység fenntartása céljából ezeket a tápanyagokat pótolni kell. A „minimum törvény” megalkotásával a korszerű agrokémia alapjait teremtette meg (Kádár, 2003). Liebig nagyon ötletesen a növények szükséges tápelemeit, arányait különböző magasságú dongákkal ábrázolta.

2.2. Tápanyagok és szerepük

A talajok tápelem tartalmának fogyása, az európai országokban már a 18. század végére a termésmennyiség csökkenésében érezhetővé vált, ezért mind nagyobb figyelmet szenteltek a fekáliák, komposztok felhasználására, melyek kereskedelmi cikké váltak, jellemző termékként fekált tőzeggel vagy pelyvával keverve „pudrettként” árusították az 1850-es évektől. A világ népességének növekedése az 1700-as évek végétől erősen emelkedő tendenciát mutat, az 1870 –es években már 1,5 milliárd körül alakult. Ez a népességnövekedés a mezőgazdasági termelés növelését igényelte, mely csak megfelelő tápanyag ellátással biztosítható.

A tápanyagpótlásában jelentkező gondok megoldására meghatározó kísérleteket végzett az angol John Bennet Lawes (1814-1900), aki nyersfoszfát és kénsav reakciójával (1842) előállította az első műtrágyát, a szuperfoszfátot (Lawes,1849). A mesterséges műtrágya feltalálásával és a még abban az évben létrehozott üzemével megszületett a műtrágyaipar.

A nitrogén tartalmú műtrágyák felfedezése és azoknak előállítása a növénytáplálásban betöltött szerepük folytán új utakat nyitott az agrokémia tudományában. Az ammóniát 1774-ben Josef Priestley fedezte fel. Franciaországban Jean-Baptiste Boussingault (1802–1887) bizonyította, hogy a növények számára a műtrágyákban a nitrogénre is szükség van. A chilei salétromot ($NaNO_3$), mint nitrogénforrást használták nitrogéntrágyázásra. Nagyobb mennyiségű nitrogén forrás céljából 1903-

ban Norvégiában a Birkeland-Eyde folyamattal (energiaigényes elektromos ívfénnyel) a NO_2-ból salétromsavat állítottak elő. Wilhelm Ostwald 1902-ben az NH_3 katalitikus oxidációjával a HNO_3-at állította elő, mellyel megteremtette a modern vegyipar alapjait. Az ammónia levegőből történő előállítását Háber valósította meg 1909-ben. 1910-ben Carl Boschot-tal magas nyomású technológia és katalizátor alkalmazásával (Háber-Bosch szintézis) megvalósították a nagyüzemi termelést, melyért Nobel díjat kaptak. Ezzel megteremtették a növénytáplálás (NH_4NO_3) és a robbanóipar legfontosabb elemeit (Szakál, 1993; Wisniak-Garcés, 2001; Sárdy, 2003; Smil, 2011).

Magyarországon a trágyázás úttörőjének Tessedik Sámuelt (1742-1820) tartjuk, aki a talajtrágyázás terén végzett kutatást. Pethe Ferenc (1762-1832) a növényi ásványi táplálkozás fontosságát emeli ki. A mezőgazdasági termelés több tudományág szoros kapcsolatának hatására fejlődik ekkoriban. A kémia tudományág 1800-as években történő gyors fejlődésének eredményei fokozatosan átformálják és új alapokra helyezik a növényi tápanyagfelvétel vizsgálatát (Surányi, 2018). Magyaróváron 1873-ban létesült az első vegykísérleti állomás, ahol jelentős agrokémiai kutatásokat végeztek. A hazai növénytermesztési-agrokémiai iskola megteremtői Cserháti Sándor (1852-1909) és Kosutány Tamás (1848-1915) tudományos eredményeik nemzetközi elismertségét „a trágyázás alapelvei" (1887) címen megjelent művükkel érték el (Cserháti-Kosutány, 1887; Szabadváry-Szőkefalvi-Nagy, 1972; Kádár, 2003, 2015; Sárdi, 2011). Sigmond Eleket (1873–1939) a talajkémia területén végzett munkái és publikációi tették nemzetközi hírűvé. A búza és a liszt minőség vizsgálatával kapcsolatos eredményei méltán tették a Magyaróvári Akadémia oktatóját Hankóczy Jenőt (1879 – 1939) világhírűvé. Az általa

kifejlesztett farinográf alapműszer továbbfejlesztett változatát a világon mindenhol használják (Tenk, 2017, 2018; URL[1]).

Surányi Béla a „Kosutány Tamás és a hazai agrokémia a századfordulón” megjelent cikkében írja, hogy: „Túlzás nélkül mondhatjuk, hogy mezőgazdaságunk mai kifejlődésének alapjait Magyaróváron rakták le”, amely állítását az ebben az időben a Magyaróvári Akadémia kiváló oktatói által elért tudományos eredményeikre alapozta (URL[2]).

A műtrágyák megjelenése a korszerű és szabályozható növénytáplálás tudományos alapokra való helyezését teremti meg, valamint biztosítja a precíziós növénytermesztés alapját, mely mai korunk fontos mezőgazdasági kihívása.

Csak a műtrágyák felhasználásával a korszerű növénytáplálás nem valósítható meg, ehhez szükséges a megfelelő talajszerkezet biztosítása is. Ezeket felismerve már az 1800-as évek végén Magyarországon a budapesti szeméttelep, valamint az aradi szennyvíztelep hulladékainak elhelyezésére végeztek eredményes kísérleteket. Bayerthal-Levy (1908) megjelent cikkükben a Cséry-féle szeméttrágyák ismertetését és az általuk előállított komposztokat írják le a következők alapján: „műtrágyákkal csakis tápanyagokat juttatunk a talajba, míg a többivel a talaj fizikai tulajdonságait is megjavítjuk”. A komposzttrágya vizsgálatát Magyaróváron végezték, melyet a cikkben megjelentekkel azonos módon írok le:

„A m. kir. vegykisérlet vezetője:

dr. Kosutny s. k.

Phosphorsavat----------0.39%

Nitrogént----------0.35%

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Kálit----------0.43%

1905. november 21-én. 2464/2467/1905.sz.

Magyaróvári m. kir. mezőgazdasági vegykisérleti állomás vezetője (Bayerthal – Levy, 1908)”

A vizsgált adatok alapján Budapesten ebben az időben „a szennyvízzel mintegy évi 6 millió kg nitrogén, 3 millió kg káli és 2 millió kg foszforsav, tehát 14 millió korona érték megy veszendőbe az által, hogy felhasználatlanul folyik a Dunába” (Bayerthal – Levy, 1908; Röszler, 1912).

A tápanyagok megszerzési módját és hasznosítását a növények ásványi táplálkozásának nevezzük. A növények tápanyaggal történő céltudatos ellátása, a tudományos alapokra helyezett tápanyag-gazdálkodás kialakulását az 1900-as évek elejétől származtatjuk, a műtrágyák nagyobb arányú megjelenésétől. Rohamos fejlődése a nagyüzemi gazdálkodás kialakulásával megvalósuló intenzív műtrágyázás bevezetésével az 1950-es évekre tehető. Talajaink tápanyagállapotában és termékenységében nagyobb változások történtek az elmúlt időszakban, mint az ezt megelőző hosszú évszázadok alatt (Kádár, 2015).

A növények a fejlődésükhöz szükséges tápanyagok nagyobb részét a talajokból, gyökéren keresztül veszik fel, elsősorban szervetlen ion formában. Az ásványi anyagok folyamatos körforgásban vannak az ott található szervezetek között (Ördög-Molnár, 2011). A növény termékenységét meghatározza a talaj összetétele, a szerkezete továbbá, hogy kellő időben és szükséges mennyiségben képes-e a növényeket vízzel és tápanyaggal ellátni (Stefanovits, 1992; Varga-H et al., 2019/a, 2019/b). Heckenast (1988) megállapítása szerint a termékenységre nagy hatással

vannak a talajban lejátszódó kémiai, bio-kémiai és mikrobiológiai tevékenységek, melyek szükségesek a növények optimális feltételeinek biztosításához. A növény a talajból történő tápanyagot a legnagyobb mennyiségben a gyökéren keresztül veszi fel, majd onnan a növény részeibe szállítja, miközben biztosítja a fejlődéséhez szükséges feltételeket. A tápanyagfelvétel másik módja mikor a lombozaton keresztül juttatjuk be a növény számára a szükséges tápanyagokat.

2.2.1. Tápanyagigény

A növényeknek a megfelelő termésmennyiség eléréséhez szükséges tápelem mennyisége adja a tápanyagigényét. Egy növény tápanyagigénye megközelítően azonos azzal a tápanyag mennyiséggel, melyet a növény a földalatti és feletti részei tartalmaznak. A tápanyagigényt adott növény termésmennyiségére adják meg. A fajlagos tápanyagigény az 1 tonna termésmennyiségre megadott tápanyagigény (Barkóczi, 2004; Meiczinger, 2011; Füleki-Sárdi, 2014). A terméshozamokat vizsgálva megállapítható, hogy egy növénykultúra vagy fajta esetén a tápelem arányok annak ellenére is hasonlóak lehetnek, ha a hozamok különbözőek.

Egy növény tápelem igényét a tápelemek közötti kölcsönhatáson kívül a termesztési körülmények is nagymértékben meghatározzák (Barkóczi, 2004; Kádár, 1992; Búzás, 1987). Havlin és munkatársainak (2005) megállapítása alapján a termés mennyiségét és minőségét befolyásoló tényezők között kölcsönhatások jöhetnek létre, amelyek által összetettebbé válik a kapcsolat-rendszer, miáltal a tápanyagfelvétele is bonyolult kapcsolatok rendszerében történik. A legfőbb tényezők a következők:

Talajtényezők: szervesanyag-tartalom, talajszerkezet, talajstruktúra, kationcserélő-képesség, bázistelítettség, lejtőszög, talajhőmérséklet.

Talajgazdálkodási tényezők közül a talajművelés, vízelvezetés, mélység (gyökérzóna).

Növénytulajdonságok: növényfajok/fajták, vetésidő, vetési geometria (sortávolság). Vetőmag minőség, evapotranszspiráció, vízfelvétel, tápelem-ellátottság, kártétel (kártevők, betegségek, gyomosodás), érési erély.

Klimatikus tényezők: csapadék mennyisége és eloszlása, léghőmérséklet, relatív páratartalom, fény mennyisége, intenzitása, időtartama, földrajzi elhelyezkedés, szél sebessége és eloszlása, valamint a CO_2 koncentráció.

Az evapotranszspiráció a tápanyag felvételt nagymértékben képes befolyásolni, mivel közvetlenül befolyásolja a fonáki rész viaszrétegének vastagságát. Az evapotranszspirációval történő vízveszteség, vízpára mértéke befolyásolja a hozamokat, valamint a minőséget (Varga-H et al., 2019/d; Varga-H-Szakál, 2019/e).

A különböző növényi fajoknak és fajtáknak más- más az optimális tápanyagigénye, ezért illúziónak tűnik a különböző növényeknek talajon keresztül történő optimális tápanyagigényének kielégítése. A kielégítő növényi táplálkozáshoz szükséges tápelem bevitelét lombtrágyázással segíthetjük (Szakál, 1993).

Ezen ok miatt is irányítottam figyelmemet a lombtrágyázás felé, mivel az adott körülmények között e terület céltudatos kutatási fejlesztésével nagymértékben javíthatjuk a növénytermesztés hatékonyságát a mennyiségű és minőségi termékek előállításának irányába, az egészséges táplálkozás javítása céljából.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

2.3. Levéltrágyázás

A talaj az összetétele és szerkezete, valamint az időjárási körülmények folytán nem tudja kielégíteni a növényeknek a vegetáció alatt folyamatosan változó igényeit, megfelelő tápanyagellátását, ezért kiegyensúlyozatlan tápelemkínálat léphet fel. E kedvezőtlen hatások csökkenthetők a levéltrágyázás dinamikájának megismerésével. A levélzet fő funkciója a víz párologtatása (evaporáció biztosítása, mely hatékonyan szabályozza a víz- és hő gazdálkodást), CO_2 és egyéb gázok felvétele a légkörből, továbbá az O_2 kibocsátása. A fotószintézis eredményeként a fejlődéséhez szükséges szerves anyagot állítja elő (Varga-Z et al., 2019/d; Kádár 2008/a).

A levélen keresztül történő növénytáplálás már az ókorban ismert volt.

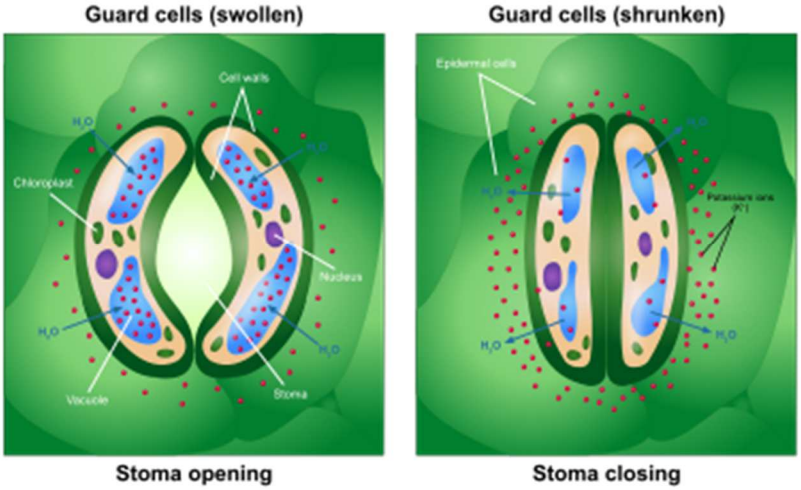
Thaer (1752 - 1828) gipsz-et, vas-szulfát-ot és hamut szórt ki a talajra és a levélzetre 1809-ben, és a hozamra gyakorolt kedvező hatásukról számolt be. Az 1800-as évek elején Boussingault francia kutató vizsgálta a levélen keresztül történő növénytáplálás pozitív eredményét, főleg a nitrogén trágyázás és felvétel területén végzett kutatásokat. Az 1800-as évek második felében az eddig elért eredmények ismeretében lombtrágyázási célból tápoldatokat állítottak elő. Fontos előrelépés volt, amikor bizonyították a talaj nélküli növénytermesztés lehetőségét, mikor is nitrogént tartalmazó vegyületeket és ásványi sókat tápoldatként használtak. Ennek eredményeként három német kutató, W. Pfeffer, J. Sachs és W. Knop először 1860-ban használt tápoldatot a talaj helyett a növénytáplálási kísérletekhez. Ez jelentette a hidropóniás, talajmentes, vagy tápoldatos növénynevelés kezdetét.

Később bevezették a tápoldatok levegőztetését is. Mayer 1874-ben végezte a levélfelületre felkent ammónium- karbonáttal a levélzeten keresztülinövénytáplálást és bizonyította, hogy több növényfaj is fenntartható ezzel (Kádár, 2007; 2008/a). A növények levélzetén keresztül történő tápanyagpótlása az 1930-as évektől, a nagyüzemi kezelések bevezetésétől került a kutatások homlokterébe.

Hazánkban Pecznik János 1976- ban írt könyvében emelte tudományos alapokra a levéltrágyázást. A hazai mikroelem kutatások és vizsgálatok területén Keresztény Béla, Tölgyessy György és Kádár Imre munkássága emelhető ki (Keresztény, 1950; Tölgyessy, 1969). Az 1970-es évektől országosan is meghatározó kísérleteket végzett a mosonmagyaróvári Kar kémia tanszékén Szakál Pál különböző ligandumú fémkomplexek alkalmazásával (Szakál et al., 2005). Magyarország talajainak réz és cinkből jelentkező mikroelem hiányok lombozaton keresztüli pótlására, kiemelten őszi búza növénynél folytatnak Mosonmagyaróváron eredményes kísérleteket (Szakál, et al., 2012; Tóth, 2018).

A kijuttatott tápanyagok levélen át történő növénybe jutásának két útja lehetséges: a kutikuláris, valamint a sztomális belépés (1. ábra).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



1. ábra: Nyitott és zárt sztóma (Forrás: URL[4])
Figure 1: Open and closed stoma (Forrás: URL[4])

Permeabilitási vizsgálatok eredményeként lehetőség nyílt a poláris és az apoláris vegyületek diffúziós modelljének a kidolgozására. A kutikulán keresztül bejutó vegyületnek (elemeknek) a pontos felvételi mechanizmusa még ma sem ismert.

Vizsgálatokkal megállapították, hogy a levél fonáki részén a vegyületek, tápanyagok növénybe való bejutása gyorsabb, mivel a fonáki részen a viaszréteg vastagsága kisebb. A tápanyagfelvételt a levélzet nedvesíthetősége nagymértékben befolyásolja, ha a peremszög nagyobb 90° –nál, akkor részleges nem nedvesítésről, ha kisebb 90° –nál, részleges nedvesítésről beszélünk (Kuti et al., 2014). A fiatal, éretlen leveleknek a tápanyagot felszívó képessége szintén ezzel magyarázható. A lombozaton keresztül történő tápanyag hasznosulást befolyásoló tényezők vizsgálatával több kutató is tett megállapításokat. Vizsgálataikkal bizonyították, hogy a hőmérséklet növekedésével a kutikulán keresztül a tápanyagok diffúziója növekszik, a kutikulát keresztező poliszacharid

szálak mentén történik a diffúzió (Riederer, 2006; Burghardt –Riederer, 2006; Voogt et al., 2013).

A növény levélzetén történő tápanyagfelvételt befolyásoló tényezők (Sárdi,2003; Szakál,1993):

1. **Fizikai-kémiai összetétel**

- **Koncentráció:** minél nagyobb a koncentráció annál nagyobb a felvétel
- **Molekula méret:** minél kisebb a molekula méret annál könnyebb a bevitel
- **Stabilitási állandó:** ha a stabilitási állandó 15 feletti, a komplex nem képes az esszenciális elem leadására
- **Oldékonyság:** vízben jó oldható poláris legyen a vegyület
- **Elektromos töltés:** a semleges molekulák, valamint a kationok és az anionok könnyebben jutnak be
- **pH:** 3-4 pH alatt roncsolja a szövetet
- **Felületi feszültség:** az alacsony felületi feszültségű vegyület növeli a porlaszthatóságot, csökkenti a szemcse méretét
- **Bejutást segítők:** biztosítják a jobb felvételt, gyengítik a lipid sejtek gátló hatását
- **Nedvesítőszerek:** csökkentik a levélfelületen lévő vegyületek kiszáradását

2. **Környezeti hatás:**

- **Páratartalom:** a magas és hosszabb ideig tartó páratartalom növeli a felvételt
- **Hőmérséklet:** 15-25 ^{o}C között optimális a felvétel
- **Fény hullámhossza:** kis hullámhossz, nagy energia bontja a vegyületet

A tápanyagfelvételnek a terméshozamra gyakorolt környezeti tényezők meghatározó szerepét mutatja be Keulen-Wolf (1986). Az éghajlatváltozás érzékenységi vizsgálatával, a tápanyagok felvételére gyakorolt hatását vizsgálták Debnath és munkatársai (2015).

Magyarországon a növénytermesztésnek az utóbbi időben mind nagyobb mértékben befolyásoló tényezőjévé vált a klímaváltozás. A klímaváltozás következtében mind nagyobb problémát okoz a tápanyag felvételében a talajok változó vízellátása és páratartalma. A hőmérséklet növekedése folytán a növények vízvesztesége, az evapotranszspiráció a lombkezelés hatékonyságát befolyásolja (Varga-H et al., 2019/c; Varga-H-Szakál, 2019/e).

A növényi levélzeten történő táplálkozás kutatásának nagyobb arányú fejlődése az 1930-as évektől indult meg. A levéltrágyázással ma még nem tudjuk pótolni, csak kiegészíteni a növény tápanyagigényét. A levéltrágyázással egy gyorsabb tápanyagfelvétel érhető el, mintha csak a talajokból venné fel a növény a különböző gátló hatások mellett. A levéltrágyázás csak akkor lehet célravezető, ha csak a hiányzó elemeket visszük ki. Magyarország talajai tápanyagokban, főleg mikroelemekben hiányosak, pótlásuk legegyszerűbben levéltrágyázással történhet (Szakál et al., 2012; Szakál, 2018). A tanszéken folyó ezirányú levéltrágyázási kísérletekbe kapcsolódtam be 2008-tól. A munkám során az őszi búza réz- és cink hiányának pótlási lehetőségét vizsgáltam.

2.4. Esszenciálismikroelemek

Az élet megjelenése a Földön mintegy 3,5 milliárd évre tehető. Az élő és az élettelen kölcsönhatás következménye a bioszféra létrejötte. A növényekben, a földkéregben található kémiai elemek közül szinte

mindegyik megtalálható, melyek közül nem mind nélkülözhetetlen (esszenciális) a növények fejlődéséhez. Az esszencialitás kritériumát először Arnon és Stout (1939) fogalmazta meg:

- más elemekkel nem helyettesíthetők
- hiányukban a növény életfolyamata akadályozott
- adagolásukra a hiánytünet megszűnik
- speciális szerepet játszanak valamely élettani, biokémiai folyamatban

17 elemnek bizonyított az esszenciális jellege. Közülük 8 elem minősül mikroelemnek, amelyek 100 mg/kg-nál kisebb mennyiségben fordulnak elő a növényben, míg a makroelemek mennyisége 1000 mg/kg-nál nagyobb (Ördög-Molnár, 2011; Pais, 1980, 1991). Az esszenciális növényi tápelemeket és felfedezésüket mutatja az 1. táblázat:

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

1. táblázat: Esszenciális elemek (Glass, 1989; Marschner,1995; Taiz-Ziegler,2002; Kádár, 2007)
Table 1.: Essential elements (Glass, 1989; Marschner, 1995; Taiz-Ziegler, 2002; Kádár, 2007)

Elem	**Felfedező**	**Felfedezés éve**	**Esszencialitás bizonyítása**	**Bizonyítás éve**
C	Ókortól ismert	?	De Saussure	1804
H	Cavendish	1766	De Saussure	1804
O	Priestley	1774	De Saussure	1804
N	Scheele és Rutherford	1772	De Saussure	1804
P	Brand	1669	Ville	1860
S	Ókortól imert	?	von Sachs, Knop	1860
K	Davy	1807	Lucanus	1865
Ca	Davy	1808	F. Salm Horstmar	1856
Mg	Davy	1808	Wilstatter	1906
Fe	Ókortól ismert	?	von Sachs, Knop	1860
Mn	Scheele	1774	Mc Hargue	1922
Cu	Ókortól ismert	?	Sommer (Lipman-Mc Kinnon)	1931
Zn	Ókortól ismert	?	Sommer és Lipman	1926
Mo	Hzelm	1782	Arnon és Stout	1939
B	Gay-Lussac, Thernard	1808	K. Warington	1933
Ni	Ókortól ismert, Axel Fredrik Cronstedt	1751	P.H. Brown et al.	1987
Cl	Scheehe	1774	Arnon és Whatley	1949

A növényi tápelemeket Mengel és munkatársai (2001) négy csoportba osztották betöltött funkciójuk alapján:

1. C, N, O, H, S organogén elemek, melyek részt vesznek az enzimatikus és az oxido-reduktáz folyamatokban.
2. P, B elem az energia közvetítésben vesz részt.
3. K, Ca, Mg, Mn, Cl az ozmózis és az ion egyensúly folyamatokban fontos a szerepük.

4. Fe, Cu, Zn, Mo a növényi részekben komplex formában találhatók (Mengel et al., 2001; Lásztity, 2006; Barker-Pilbeam, 2016).

A mikroelemeknek annak ellenére, hogy igen kis mennyiségben tartalmazzák a növények, betöltött funkciójuk folytán meghatározó a szerepük a növények életműködésében (Szakál, 2014). A mikroelemek nagyon fontosak a sejtek működéséhez, részt vesznek a biológiai, kémiai, biokémiai folyamatokban. Kiemelt szerepük van az enzimek működésének szabályozásában, valamint a fehérjék szerkezetének stabilizálásában. Néhány mikroelem képes úgy szabályozni a sejtben lejátszódó biológiai folyamatokat, hogy a sejtmembrán receptor molekuláihoz kötődik, vagy megváltoztatja a membrán szerkezetét, ezzel megakadályozhatja a specifikus molekuláknak a sejtbe jutását (Nielsen, 1990).

2.4.1. A réz mikroelem

A talajban lévő mikroelemek szervetlen vagy szerves vegyületeikben, főleg só és komplex formában ill. agyagásványok kicserélési helyein, és a felületein adszorbeálva találhatóak meg. A talajban található mikroelemeknek csak kis része van a növény számára felvehető formában (Győri et al., 1987; Stefanovits et al., 1999; Füleky, 1999; Alloway, 2013). A mikroelemeknek talajból való növényi felvételét a talaj pH-ja, a talajban lévő egyéb tápelemek hiánya vagy jelenléte (antagonizmus, szinergizmus), a talajszerkezete, a vízháztartása nagymértékben befolyásolja (Hlavin, et al., 2005; McBride, 1994). Az erősen meszes, valamint magas pH-jú talajokon több tápelem felvétele gátolt (pl. vas, réz, cink, mangán).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

2.4.1.1. A réz a talajban

A talajt alkotó kőzeteknek a mállása során a felszabaduló réz biztosítja a növények számára a felvehető réztartalmat. A talajok hozzáférhető réztartalmát a talajalkotó kőzet mellett a talaj szervesanyag tartalma és összetétele is nagymértékben meghatározza. A földkéreg átlagos réztartalma kb. 55 mg/kg közötti (Mortwedt et al., 1972). A talajok összes réztartalma széles határok között változik. Amennyiben a szervesanyag mennyisége meghaladja az 5-10 %-ot, ez maga után vonja a mikroelemek csökkenését.

A tőzegekből a felvehető réz mikroelemnek a csökkenő mennyisége részben ezzel magyarázható (Kádár, 2005, 2007). Bowen (1985) vizsgálatai alapján a talajoknak az átlagos réztartalma 26-30 mg/kg. Kabata-Pendias (2001) a világszerte gyűjtött adatok átlaga alapján a réztartalmat 14 mg/kg értéknek adta. A mezőgazdasági művelésben lévő talajok réztartalma 1-150 mg/kg közötti, melyből a növény számára könnyen felvehető 0.1-10 mg/kg (Adriano, 1986; Kádár, 2007). Stefanovits és munkatársai (1999) által közölt adatok alapján a magyarországi talajok réztartalma 1-191 mg/kg, melyből a mozgékony forma 1-2 %. A talajok felső szántott rétege 12-102 kg rezet tartalmaz hektáronként (Győri, et al., 1987; Baranyai et al., 1987).

A réz legnagyobb hányada kétértékű ion formában, szervetlen vagy szerves adszorpciós felülethez kötve, vagy komplex alakban található a talajban. A talajoldat réz tartalma kicsi, mindössze 0,01 mg/kg. Az agyagásványon megkötött mikroelemek adszorpciós energiája határozza meg a mikroelem felvehetőségét. A talajkolloidokon megkötött kationok adszorpciós energiája az alábbiak szerint csökken:

$$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} Co^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mn^{2+} > Mg$$

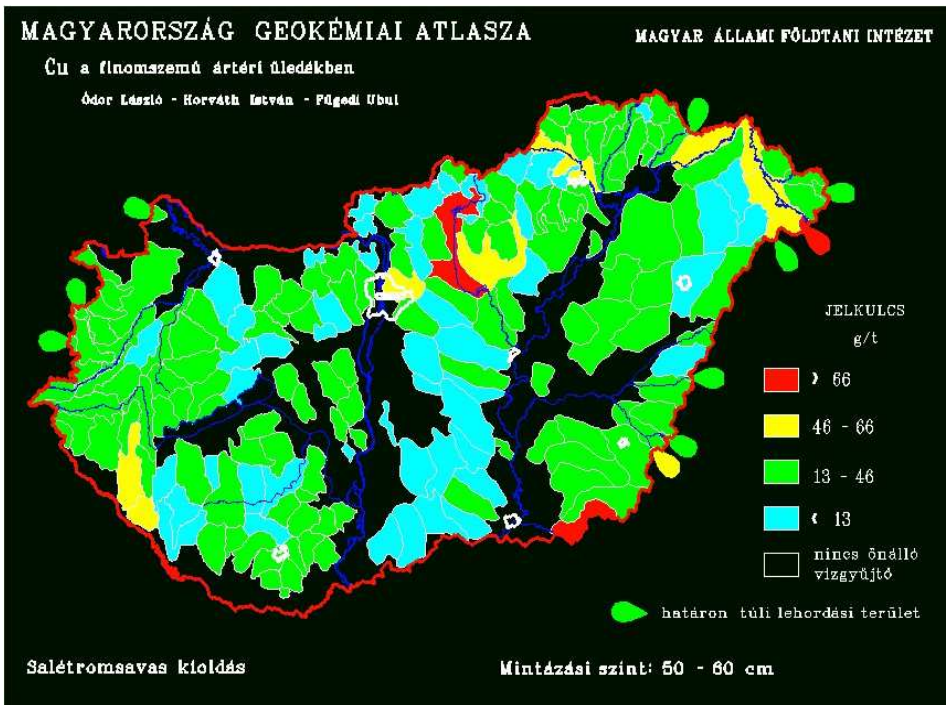
A Cu^{2+} kötődik a legerősebben, a talajban a mozgékonysága kicsi, így érthető, hogy a növények általi felvehetősége a talajból kedvezőtlen (Mitchel, 1955; Szakál, 1993; Kirkby, 2005). Marschner (1995) szerint a magas pH-jú, a magas agyagtartalmú, a magas mésztartalmú és az alacsony hőmérsékletű talajoknál számolni kell a jelentkező réz hiánnyal. A réztartalom a talajfelszínétől lefelé haladva általában csökken. A talajba kijuttatott ionos állapotú réz már a felsőbb rétegekben megkötődik az agyag frakciókban.

A réz kationnak a talajkolloidok felületen történő adszorpciója függ a negatív töltések sűrűségétől. A negatív töltések lehetnek állandók (permanens, nem pH függő) és változók (pH - függők) (Ioannou et al., 2005; Füleky et al., 2005). Magyarország talajainak közel 25%-a (2,2 millió hektár) savanyú, melyeknél nem minden esetben jelentkezik réz hiány (savas körülmények hatására a mikroelemek nagy részének jelentősebb a kioldódása ill. kimosódása), viszont a meszezés hatására a réz mikroelemnek a mozgékonysága, felvehetősége jelentős mértékben csökkenhet, mely kedvezőtlen hatást fejt ki a növényi táplálkozásra (Mar Schner, 1995; Schmidt- Szakál, 1998). A kétértékű ionok közül a kétértékű réz ion kötődik legerősebben a talaj szerves anyagához. A réz komplexeiben a ligandumokat S > N > O sorrendben köti meg. Mivel a talajok e három elem közül a nitrogént tartalmazzák a legnagyobb mennyiségben, ezért a kelátképzésben főleg a nitrogén vesz részt (Mengel et al., 2001). A rézből gyenge ellátottságú talajoknál a növekvő nitrogén trágyázás hatására csökken a növények réz-tartalma, látszólagos NxCu antagonizmus mutatkozik. A réz hiányában a nitrogén felvétele is gátlódhat. A termés rézhiányos lesz, mely mennyiségi és minőségi romlást eredményezhet. A rézből jól ellátott talajoknál, vagy réz kezelés hatására

a nitrogén felvétellel a réz felvétele is nőni fog (NxCu szinergizmus) (Kádár, 2007). Benton Jones vizsgálatai alapján a magas pH-jú és a magas szervesanyag tartalmú talajoknál a növényekben gyakoribb a réz hiánya (Benton, 2012).

A magyarországi talajokra jellemző az évenkénti rézveszteség. A kivont réz mennyisége évente növekszik az intenzív növénytermesztés, az urbanizáció, a nagyüzemi feldolgozóipar, a talajok savanyusodása stb. következtében. A rézbevitel forrása lehet a litosz- és hidroszférából, növénytáplálásból, növényvédelemből (Bowen, 1985; Kádár, 2007; Kabata-Pendiás, 2001). A FAO 30 országra kiterjedt vizsgálatok alapján, nemzetközi összehasonlításban Magyarország talajainak mozgékony réztartalma alacsony (Sillanpää, 1982). A talajaink 10-13 %-án mutatható ki rézhiány. Épp a jó termőképességű talajokat jellemzi nagyobb mértékben a mozgékony, felvehető réz hiánya. Békés megyében 23 %, Szabolcs-Szatmár megyében 17 %, Fejér-, Győr- Moson-Sopron-, Tolna megyékben 10-13 %-ban mutatható ki a réz hiánya (Fekete-Patócs, 1986; Kádár, 2008/b; Szakál, 1993). A hazai talajok összes réz tartalmát a 2. ábra mutatja. A jelentkező hiányok fontosságát felismerve a műtrágya gyártó cégek mind nagyobb mennyiségben forgalmaznak réz tartalmú műtrágyákat. Kádár (2005) által megfogalmazott Cu trágyázási irányelvek szerint a talaj P-ellátottsága, a pH-ja, a talaj kötöttsége és humusz tartalma a meghatározó. Magyarországon a talajok réz és cink mikroelem tartalmának vizsgálatával meghatározó kísérleteket végzett Mosonmagyaróváron Keresztény Béla (1950,1971). A hazai mikroelem trágyázási kísérletekre nagy hatással voltak Katalümov (1965) és Bergman (1967, 1979) tudományos megállapításai.

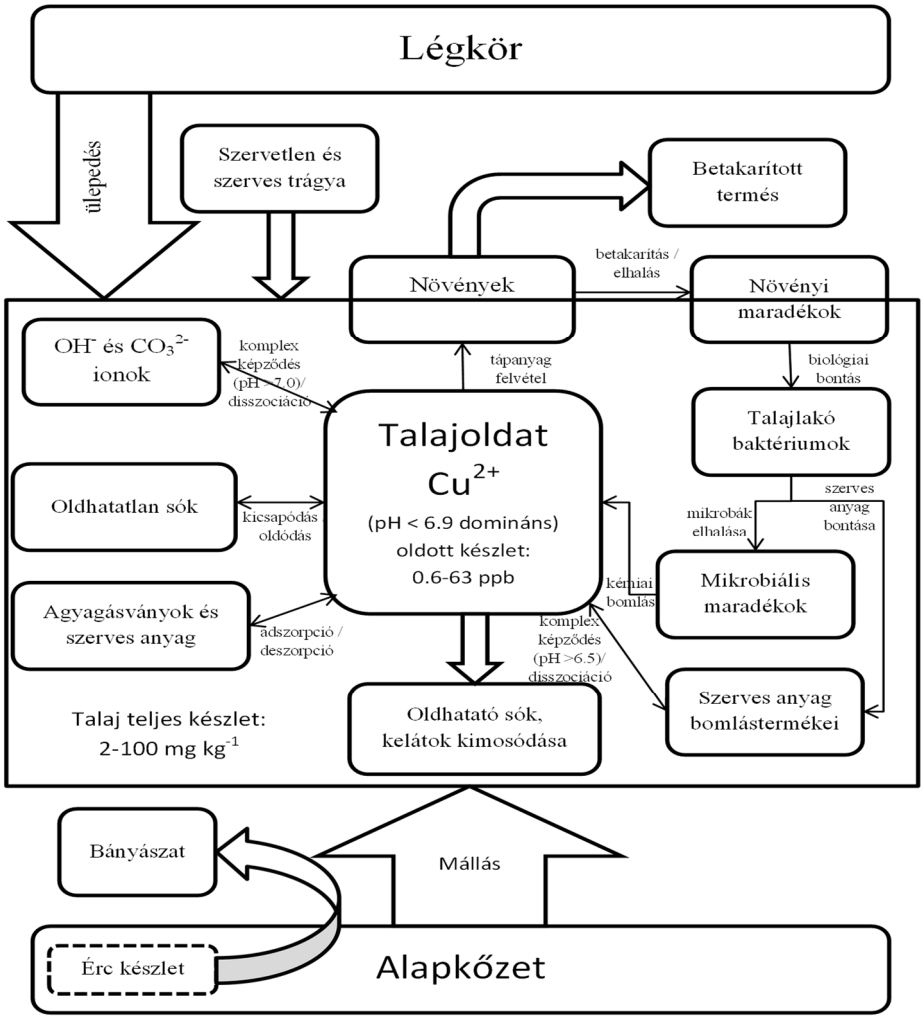
DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



2. ábra: Magyarországi talajok összes réztartalmának megoszlása
forrás: *http://www.mafi.hu/static/microsites/geokem/sa_cu.jpg*
Figure 2.: Distribution of the total copper content of the soils of Hungary source: *http://www.mafi.hu/static/microsites/geokem/sa_cu.jpg*

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

A talaj-növény rendszerben a réz körforgását Fageria összeállítása alapján a 3. ábra mutatja (Fageria, 2013).



3. ábra: A réz körforgása Fageria (2013) alapján, kiegészítve (in Giczi et. al. 2018)
Figure3.: Cycle of copper based on Fageria (2013), amended (in Giczi et. al. 2018)

2.4.1.2. A réz szerepe az enzimtevékenységben

Az 1800-as évek elején a növények hamujában kimutatták a réz elemet, és feltételezték, hogy szerepet játszik az élő szervezetben. Majd 1847-ben Harless kimutatta, hogy a csigák vérében a réz fehérjéhez kötötten található. Keilin-Hartree (1938) vizsgálataikban bizonyították, hogy a citokróm-oxidáz fehérjéhez kötött rézből áll (Weser, 1973). Az élő szervezetekben a réz főleg réz-fehérje formában fordul elő. A réz biológiai hatásának vizsgálata az 1950-es évektől felgyorsult.

Számos olyan fémiont ismerünk, melyek meghatározó biokémiai folyamatokat visznek végbe az élő sejtekben (Balsberg-Pahlsson, 1989). A fémionok szerepe abban áll, hogy pozitív töltésük az élő szervezetben lévő fehérje molekulák negatív vagy elektron gazdag részeivel képesek kapcsolatba lépni (Messerschmidt, 2010). Yamashita és munkatársai (1990) megállapításai alapján a fémionok a hidrofil csoportokkal (oxigén, nitrogén, kén) könnyen lépnek kapcsolatba. A fémionok a pozitív töltésük folytán elektrofilok. Lewis-savként megkötik a szubsztrátot és azt aktiválják. Azok a fémek, melyek különböző oxidációs állapotban stabilak, képesek a különféle típusú oxidációs-redukciós folyamatokban való részvételre. Ezek a fémionok négy vagy több ligandumot kötnek meg (Berg,1987).

A fehérjékhez kötött fémionok, metalloenzimek, mint biológiai katalizátorok fejtik ki tevékenységüket. Az eddig ismert több mint 2000 enzimből több mint 500 tartalmaz fémiont, melyek az alábbiak szerint kötődhetnek a fehérjékhez (Szakál, 1993; Szilágyi, 2006):

- metalloenzimek: a fémionok erősen kapcsolódnak az aminosavak oldalláncaihoz, ezáltal szerkezetalkotóvá válnak

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

- enzimaktiváló: a fémion nem szerkezetalkotó, de a jelenléte szükséges az enzimaktivitás létrejöttéhez

A réz a vas után a legtöbbet tanulmányozott esszenciális elem. A réztartalmú fehérjéket szerkezeti és spektroszkópiai mért adatok alapján három csoportba sorolták. 1-ea típus = „kék réz" fehérjék; 2-es típus = „nem kék réz" fehérjék; 3-az típus = „két magvú réz" fehérjék (2. táblázat).

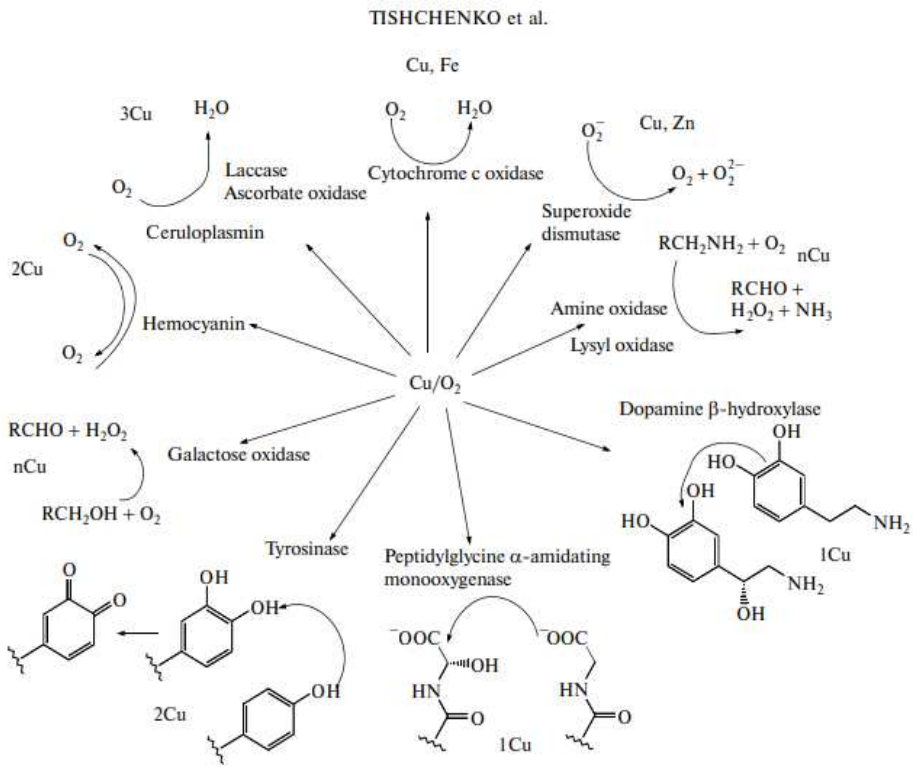
2. Táblázat: Réz enzim típusok (in Giczi et al., 2018)
Table2.: Types of Copper Enzymes (in Giczi et al., 2018)

Típus (1)	**1-es típus (vagy kék)**	**2-es típus**	**3-as típus (két Cu mag)**
UV-VIS spektrum (2)	Erős abszorpció ~600 nm-en, (S(Cys)→Cu(II) töltéstranszfer)	Hiányoznak az intenzív ligandum→fém töltés transzferhez kapcsolható átmenetek	Oxigént kötő formában erős abszorpciós sáv ~590 nm és ~345 nm, dezoxi forma színtelen
EPR spektrum (3)	gyenge Cu csatolás	Hiányoznak az 1-es és 3-as típusok, és a többmagú fehérjék jellemzői, nagy mértékben hasonlít a szokásos Cu(II) tetragonális komplexekre	Nem detektálható (antiferromágneses csatolás)
Jellemző ligandumok (4)	2 His (N), Cys (S) ekvatoriális pozícióban; Met(S) esetleg ritkán Gln(O) axiális pozícióban (egyes esetekben koordinálatlan is maradhat)	N és O ligandumok (His, Tyr, peptid karbonil vagy N csoportok, H2O, OH-)	Mindkét Cu atomhoz 3 His kapcsolódik
Aktív centrum geometriája (5)	torzult tetraéderes, esetleg trigonális	tetragonális, 5 vagy 6 ligandummal	trigonális planáris
Példák (6)	**kupredoxinok:** plasztocianin, azurin pszeudo-azurin, amicianin, rusticianin, halocianin, szulfocianin, auracianin **fitocianinok:** stellacianin, uclacianin, plasztocianin	szuperoxid-dizmutáz, amin oxidáz, lizil oxidáz, galaktóz oxidáz, dopamin-β-monooxigenáz, peptidil-glicin monooxigenáz	hemocianin, katechol oxidáz, tirozináz, pszeudo-hemocianinok, kriptocianinok, hexamarinok

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

A réz-ion a többi fém-ionhoz képest aktívabban reagál az aminosavakkal és fehérjékkel, így stabilabb komplexet alkotnak. A réz-tartalmú metalloenzimek a biokémiai folyamatokban fontos reakciókat katalizálnak. Az eddig ismert enzimek több mint 5000 biokémiai folyamatot katalizálnak.

A réz-tartalmú enzimek szinte kivétel nélkül az oxido-reduktázok csoportját alkotják (4. ábra).



4. ábra: Oxidációs katalízisben résztvevő réz-tartalmú enzimek (Tishchenko, et al., 2016)
Figure 4.: Copper containing enzymes involved in oxidation catalysis (Tishchenko, et al., 2016)

A réz jellemzően a sejtben lejátszódó redoxi folyamatokban játszik fontos szerepet (Körös, 1980). A réznek a szervesanyag része a növények kloroplasztiszában található, mely a fotószintézis elektrontranszportjában vesz részt. A kloroplasztiszokban található réz-tartalmú enzimeken (polifenol-oxidáz, aszkorbinsav-oxidáz) a réz (Cu^{2+}- Cu^{+}) elektron szállítójaként szerepel. A réz a fehérjék és a szénhidrátok anyagcsere folyamataiban is fontos, elősegíti a fehérjék és szénhidrátok szintézisét. A szénhidrát anyagcsere folyamataira hatva a réz felgyorsítja a glükóz oxidációját. Hatása a vegyértékváltozással magyarázható (Peisach,1966; Judel, 1962; Pais, 1999; Giczi, 2018). A réz az oxigén szabad gyökeinek megkötésében, és mint kofaktor a különféle biokémiai redox reakciókban vesz részt. A savas esők hatására a kioldódó fémionok az enzimműködés gátlásával a növényi fejlődést gátolják (Dessler-Börlitz, 1986). A réz ionok más fémionokhoz képest aktívabban reagálnak az aminosavakkal és a fehérjékkel és egy stabilisabb komplexet alkotva, hatékony katalizátorként fejtik ki hatásukat.

2.4.1.3. A réz szerepe az élő szervezetben

A réz nélkülözhetetlen nyomelem az élő szervezetek számára. A réznek az élőszervezetben betöltött esszenciális hatását 1928-ban Hart és munkatársai (2005) fedezték fel, mikor kimutatták, hogy a rézhiányos tejjel táplált patkányok nem képesek elegendő vörösvértestet termelni (Hart, 2005; Regusné-Szentmihályi, 1974). A réznek a biológiai hatását, az elektrontranszportban betöltött szerepét vizsgálták Droppa és munkatársai (1987). Az emberi testben található rézmennyiség 50–120 milligramm, az emberi test körülbelül 1-2 mg réztartalommal rendelkezik testtömeg-kilogrammonként. A táplálékláncban szükséges napi

rézmennyiség bevitelét mutatja a 3. táblázat. A réz az egész testben megtalálható, a magas metabolikus aktivitású szervekben koncentrálódik, így megtalálható a májban, a vesékben, a szívben és az agyban, mely nélkül ezen szervek nem tudják a megfelelő funkciójukat ellátni. A réznek meghatározó szerepe van az egészséges immunrendszer fenntartásában. Az élőszervezetben a kis mennyiségben előforduló réz főleg fehérjékhez kapcsolódva, mint metalloenzim fejti ki hatását. Kofaktorok nélkül az enzimek nem tudnak működni.

3. táblázat: Az emberi szervezet réz szükséglete mg/nap. Forrás: *Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság*
Table3.: Human body copper requirement mg / day. Source: European Food Safety Authority

Emberi szervezet réz szükséglete mg/nap		
Kor	**Nő**	**Férfi**
7-11 hónap	0.4	0.4
1-3 év	0.7	0.7
3-10 év	1.0	1.0
10-18 év	1.1	1.3
18- év felett	1.3	1.6
Terhesség	1.5	
Szoptatás	1.5	

A réz nélkülözhetetlen ásványi anyag, melyet az emberi test nem tud képezni, ezért azt minden nap tápanyagokkal kell bevinni az élő szervezetbe. Az egészséges táplálkozás három meghatározó mikroeleme (vas, cink, réz) között a réz is szerepel. Az Egészségügyi Világszervezet szerint napi 1–3 mg rézre van szükség a hiány tüneteinek megelőzése érdekében. Az emberiség egyik legfontosabb élelmiszer alapanyaga gabonafélékből készül. A búza réz tartalma 4-8 mg/kg érték közötti (Szakál, 1993). Különböző egészségügyi és táplálkozási szervezetek szerte

a világon táplálkozási referenciaértékeket határoztak meg, kiemelve a réz fontosságát a kiegyensúlyozott étrend részeként.

2.4.1.4. A réz pótlásának lehetőségei

A réz nemcsak a növények számára esszenciális mikroelem, hanem az állati és emberi szervezetek számára is nélkülözhetetlen. A magasabb rendű élő szervezetek ezen elemeket az évezredek óta kialakult biokémiai folyamatokban a tápanyag láncon keresztül veszik fel és hasznosítják, elsősorban metalloenzim formájában (Graham – Welch, 2000; Szakál et al., 2006; Nikolic et al., 2016). A fentiek figyelembevételével az egészségesés, kiegyensúlyozott táplálkozás alapvető feltétele, hogy a létfontosságú esszenciális mikroelemeket elsősorban metalloenzimek formájában növényi termékekkel juttassuk be az élő szervezetbe. Ezek alapján érthetővé válik, hogy elsődlegesen a növények számára kell biztosítanunk azon feltételeket, hogy a növényi termékek megfelelő mennyiségben tartalmazzanak réz-tartalmú enzimeket (Szakál, 1993).

A metalloenzimekben gazdag termék előállításának alapvető feltétele, hogy a talajok a szükséges mikroelemeket megfelelő mennyiségben és jól felvehető formában tartalmazzák. A talajok rézveszteségét legnagyobb mértékben a növények által történő kivonás valamint a kimosódás okozza. A növények által a talajokból évenként kivont mikroelemek mennyiségét mutatja a 4. táblázat.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

4. táblázat: Mikroelemek kivonása a talajból (teljes növény) (Pais, 1980)
Table 4.: Extraction of micro-nutrient from the soil (whole plant) (Pais, 1980)

Növényfaj	**Kivont mennyiség (g/ha)**				
	B	**Cu**	**Mn**	**Mo**	**Zn**
Gabona	50-70	**50-70**	160-460	3-6	**150-250**
Burgonya	50-70	**40-60**	300-450	3-6	**200-500**
Cukorrépa	300-500	**80-120**	300-1000	4-20	**300-600**
Lucerna	500-700	**70-90**	400-500	5-20	**400-600**
Takarmányrépa	300-500	**80-120**	250-1000	4-20	**300-600**
Fűfélék	70-90	**30-60**	250-360	3-20	**200-400**
Lóbab	10-30	**20-40**	14-28	5-8	**70-100**

A talajból a különböző növények eltérő mennyiségű mikroelemet vonnak ki. A kutatók szerint az, hogy az egyes növények megfelelő mennyiségű rezet tartalmaznak-e, legegyszerűbben levélanalízissel állapítható meg. A növényi tápanyagigény biztosításának elsődleges forrása talajon keresztül történik. A különböző növényeknek más-más a tápanyagigénye. A szükséges tápanyagfelvételt számtalan paraméter befolyásolja, ennek megfelelően érthető, hogy illúziónak tűnik a növénykultúránkénti tápanyagigény, így a rézigény, talajon keresztül történő ellátása. Az ismertetett okokat figyelembe véve a növény rézigényének pótlása talajon és levélzeten keresztül is történhet.

A világ réz tartalmú ásványainak bányászata a kifogyó készletek folytán csökken. A folyamatosan növekvő árak a mezőgazdasági termelők számára mind nagyobb terhet rónak. A talajok mikroelem pótlására költségkímélés szempontjából azok fémsóit használják. A levélen keresztül történő mikroelem pótlására főleg fémek-komplexeit (a fémsók

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

anionjainak perzselő hatása miatt) használjuk, melyek segítségével biztosítható a hiánytünetek kíméletes és gyors csökkentése. A talajokban jelentkező réz-hiány pótlásának lehetőségét csökkenti, hogy azokból nagyobb mennyiség szükséges, így a rézvegyületek magasabb ára korlátozza az ilyen irányú pótlást, ezért mind jobban előtérbe került a levélzeten keresztüli rézpótlás.

A növények réz tápanyagának ellátásánál az ismertetett okok miatt is kiemelt figyelmet kell fordítani azoknak megfelelő vegyületformába történő pótlására. Munkám során a mezőgazdasági tápanyagpótlásra eddig nem alkalmazott szintetizált zeolit kutatásában láttam jelentőséget. E célból a réz-tetramin kationnak a zeolitban történő ioncserével való megkötését választottam, melynek köszönhetően a retardációt is megvalósíthatom.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

3. ZEOLITOK

3.1. Zeolitok története

Cronstedt svéd geológus1756-banfedezte fel az első zeolit ásványt, a stilbitet. Cronstedt az ásványt „zeolitnak” nevezte (két görög szóból származik, a *zeo* és *litók*, vagyis „forralni” és „kő”). 1777-től az 1800-as évekig több kutató foglakozott a zeolitok különleges képességeinek, tulajdonságainak megismerésével, így az ismert zeolitok adszorpciós tulajdonságait, reverzibilis kation cserélődési, vízleadási képességét írták le műveikben. St. Claire Deville 1862-ben számolt be a levénit első hidrotermális zeolit szintéziséről. 1896-ban Friedel ismertette az elképzelését, mely szerint a dehidratált zeolitok porózusos, szivacsos szerkezetűek, miután észrevette, hogy a dehidratált zeolit képes pl. a benzolt zárványozni (Bekkum et al., 1991; Nagy et al., 1998).

Grandjean 1909-ben megfigyelte, hogy a dehidratált chabazit adszorbeálja az ammóniát, a levegőt, a hidrogént és más molekulákat. 1925-ben Weigel és Steinhoff létrehozták az első molekuláris szitát, miután észlelték, hogy a dehidratált chabazite kristályok gyorsan adszorbeálják a vizet, a metil-alkoholt, az etil-alkoholt és a hangyasavat. 1927-ben Leonard először ismertette a röntgendiffrakció alkalmazását a zeolit szerkezetének kutatásában. Taylor és Pauling 1930-ban elsőként meghatározza a zeolitok szerkezetét. Richard M. Barrer 1948-ban beszámolt a zeolitok első meghatározó szintéziséről. Az 1940-es évek elejétől az inspirálta Robert M. Miltont, az Union Carbide Corporation Linde kutatóját, hogy kezdeményezzen zeolitszintézis kutatásokat, hogy új utakat keressen a levegő tisztítására. 1949 és 1954 között Milton és Donald W. Breck számos, A, X és Y típusú, kereskedelmi szempontból jelentős zeolitot fedezett fel. 1955-ben T.B. Reed és D.W. Breck beszámolt a

szintetikus A típusú zeolit szerkezetéről.1962-ben a Mobil Oil bemutatta a szintetikus X zeolitot, mint szénhidrogént krakkoló katalizátort. 1974-ben a Henkel a zeolit A-t mosó- és tisztítószerekben a foszfátok pótlására használta fel, mint vízlágyítószert (Bekkum et al., 1991; Nagy et al., 1998; Flanigen et al., 2010; Hannus, 2010).

3.2. Zeolitok csoportosítása

A zeolitok természetes vagy mesterségesen előállított (szintézis) formában találhatók meg. A természetben több mint 60 féle zeolit található vulkanikus vagy üledékes közegben. A leggyakrabban előforduló és legnagyobb mennyiségben bányászott zeolit a chabazit, a klinoptilolit és a mordenit. A különböző célokra mesterségesen előállított, szintetizált zeolitok száma kb. 150, melyek közül a fontosabbak:

- ***A zeolitok*** (nagy ioncserélő képességű, **Si/Al** aránya = 1, pórusmérete = 0,4 nm, pl. a mosószeripar használja)
- ***X zeolitok*** (**Si/Al** aránya = 1-1,5, pórusmérete = 0,74 nm, katalitikus krakkoláshoz)
- ***Y zeolitok*** (**Si/Al** aránya ≥2.5, pórusmérete = 0,74 nm, katalitikus krakkoláshoz)

A zeolitok széleskörű felhasználását növeli az ioncserélő képessége, a változtatható méretű csatornái, a nagy stabilitása, a magas olvadás pontja (1000 ^{o}C felett) nem oldódnak vízben és szervetlen oldószerekben (Breck, 1974; Moshoeshoe et al., 2017).

A zeolitok nagy fajlagos felülettel rendelkező porózusos anyagok, amelyek pórusai 0,3 – 2,0 nm határok között változhatnak. A fajlagos felület (S= m^2/g) az S= 2 Vp/r képlettel számítható, ahol a Vp a pórustérfogat, r az átlagos pórussugár.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Méretük szerint a pórusokat három csoportba szokás osztani. A zeolitok és zeolitszerű anyagok pórusméret szerinti csoportosítását mutatja be az 5. táblázat (Nagy et al., 1998; Hannus, 2012).

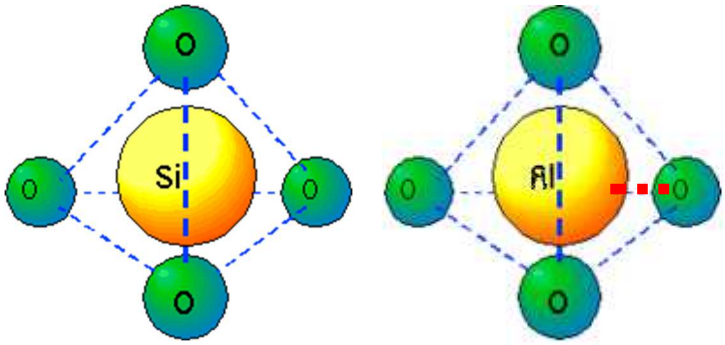
5. táblázat: Zeolitok és zeolitszerű anyagok csoportosítása pórusméretük alapján (Hannus, 2012)
Table 5.: Grouping of zeolites and zeolite-like materials by their pore size (Hannus, 2012)

pórusméret (nm)	**anyagok**	**tipikus képviselő**	**gyűrű tagszám**	**pórusátmérő (nm)**
50 <	makropórusos			o,4-1,2
2–50	mezopórusos	MCM-41		1,5 × 10
2 >	mikropórusos	Na-X		0,30-0,45
	ultranagy pórusú	kloverit	20	0,6 × 1,32
		VPI-5	18	1,21
		$AlPO_4$-8	14	0,79 × 0,87
	nagy pórusú	faujasit	12	0,74
		$AlPO_4$-5	12	0,73
		ZSM-12	12	0,55 × 0,59
	közepes pórusú	ZSM-48	10	0,53 × 0,56
		ZSM-5	10	0,53 × 0,56
				0,51 × 0,55
	kis pórusú	CaA	8	0,42
		SAPO-34	8	0,43

3.3. Zeolitok szerkezete

A zeolitok háromdimenziós, mikroporózusos, kristályos szilárd anyagok, jóldefiniált szerkezettel rendelkeznek, szerkezetalkotóként alumíniumot, szilíciumot és oxigént tartalmaznak. A zeolitok, kristályos alumínium-szilikátok elsődleges építőelemei TO_4 (T = Si^{4+}, Al^{3+}), SiO_4 és AlO_4 tetraéderekből épülnek fel, 5. ábra (Flanigen et al., 2012).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

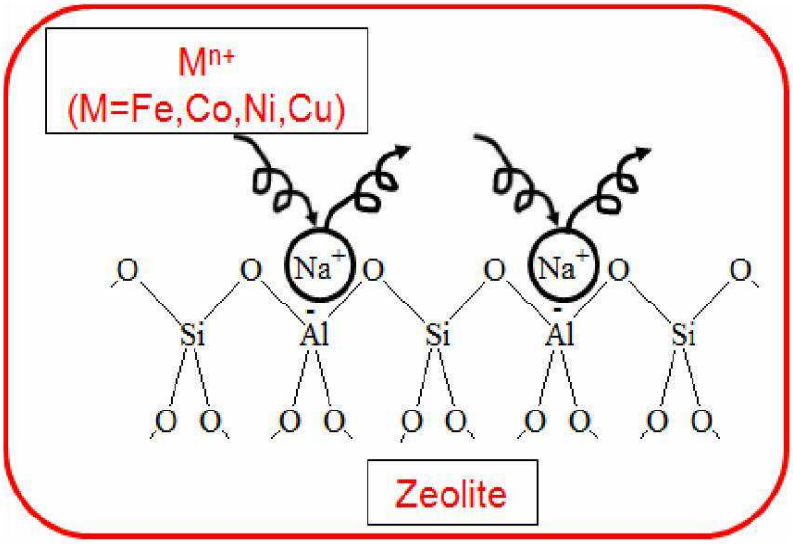


5. ábra: Zeolitok felépítése, SiO_4 és AlO_4 tetraéderek
Figure 5.: SiO_4 and AlO_4tetrahedra of zeolite structure.

A tetraéderek lehetséges kapcsolódási módjai a 20. század elején váltak ismertté, miután a röntgendiffrakciós vizsgálatok lehetővé tették a kristályszerkezet megismerését.

A tetraéderek a sarkokon közös oxigén atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, a kapcsolódás eredményeként 16-féle nagyobb egység, ún. másodlagos építőelem jöhet létre. A másodlagos építőelemekből épül fel a zeolit kristályszerkezete, miközben a tér egy, két vagy mindhárom irányában molekuláris méretű csatornák, üregek alakulnak ki (Meyer-Olson, 1996; Hannus, 2012; Kollár, 2012; Moshoeshoe et al., 2017). A zeolitok 0,4-1,2 nm-es pórusai az IUPAC besorolás szerint mikropórusok. A háromdimenziós vázuk kialakításakor a SiO_4 tetraéderek izomorf módon AlO_4 tetraéderekkel helyettesíthetők. A három vegyértékű alumínium, az AlO_4 tetraéderekben negatív töltéssel rendelkezik, a vázszerkezet a negatív töltés hordozója, melyet kationok, elsősorban alkálifémek és alkáli földfémek semlegesítenek (6. ábra). A kutatásaim során kiemelt feladatomnak tartottam, hogy a lombtrágyakénti felhasználás céljából a zeolitnak a nátrium-kation kicserélhetőségét vizsgáljam, az általam választott réz-tetramin-kationnal. Leggyakoribb

mikor a negatív töltést Na^+ kation semlegesíti (Hannus, 2012; Nagy et al., 1998; Armbruster –Gunter, 2001; Ward, 1976). Ha a zeolit negatív centrumát proton (H^+) kompenzálja, akkor a zeolit szilárd Brønsted-sav, mely savas katalizátorként sokféle katalízises kémiai reakcióban vesz részt (Jacobs, 1977; Lónyi, 2016).



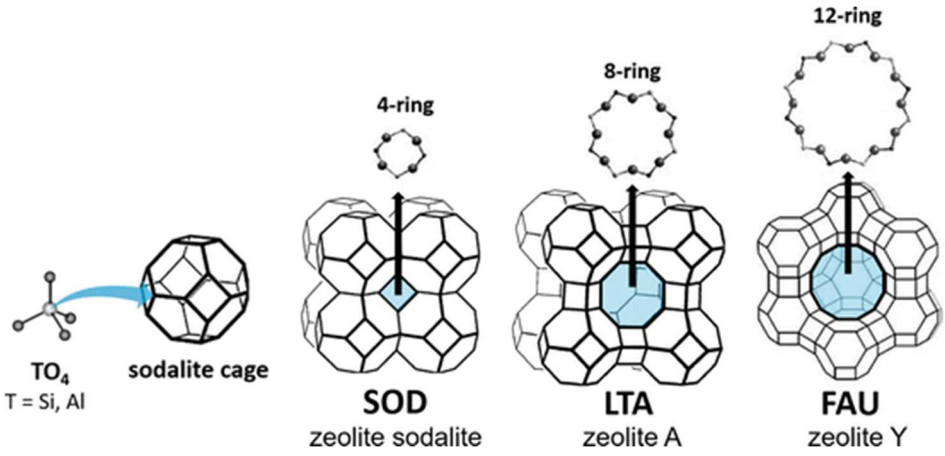
6.ábra: A negatívtöltést Na^+ ion semlegesíti, Si/Al=1, Na-A zeolit (Zhao 2012)
figure 6.: Negative charge is neutralized by Na^+ ion, Si / Al = 1, Na-A zeolite (Zhao 2012)

A zeolitok nagy porozitásúak, ennek megfelelően a sűrűségük is a vártnál kisebb lesz (2,0 - 2,3 g/cm^3) a fajlagos felületük pedig 800-1000 m^2/g (Takács, 2007). Taylor és Pauling 1930-ban meghatározták a zeolitok szerkezetét, ezzel megnyitották az utat a széleskörű felhasználásra (Hegedüs, 2007). A zeolitok üregeiben, csatornáiban különböző molekulák raktározódhatnak. A csatornákban elsősorban víz és az anionos helyeket kiegyenlítő kationok találhatóak. A zeolit csatornáiban, pórusaiban található víz legnagyobb része úgynevezett zeolitos víz, mely a rácsépítmény üregeiben és csatornáiban adszorpciósan kötötten

helyezkedik el, a víznek kisebb hányada hidrátburkot képezve kationokhoz koordinálódik (Barkóczi, 2004; Castillo, 2013). Hevítés hatására a víz folyamatosan és reverzibilisen távolítható el, úgy, hogy a szerkezetében nem történik változás. A víz eltávolításával szabaddá válnak a molekuláris méretű csatornák, pórusok ezzel lehetővé válik idegen molekulák befogadása, ez fontos útmutatást ad a réz-teramin kationnak a csatornában történő mozgására, megkötésére. A víz legnagyobb hányada 100-200 ^{o}C között távolítható el, a teljes dehidratáció a 400 ^{o}C-ot is elérheti (Hegedüs, 2007). A zeolitból történő víz eltávozása annak lehűlését eredményezi, míg a levegőből való vízfelvétele során a hőmérséklete emelkedik, ennek a kedvező hatása a levélzetre történő kijuttatásával is megmutatkozhat. A zeolitban lévő szabad víz segíti a tápanyagnak pl. a réz-tetramin ionnak a növényzeten való felvételét.

A zeolitok általában kristályos szilikát vagy alumínium-szilikát anyagok, melyek szabályos mikropórusos (<2 nm) szerkezetűek. A képződő szerkezeti egységekből, építőelemekből, ketrecekből (7. ábra) épülnek fel a különböző szerkezetű zeolitok, például szodalit ketrecből épül fel a szodalit, a zeolit A, a faujazit zeolit (Schwanke et al.,2018). A kialakuló különböző méretű pórusok meghatározzák a megköthető réz-tetramin-kationnal a mennyiségét.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



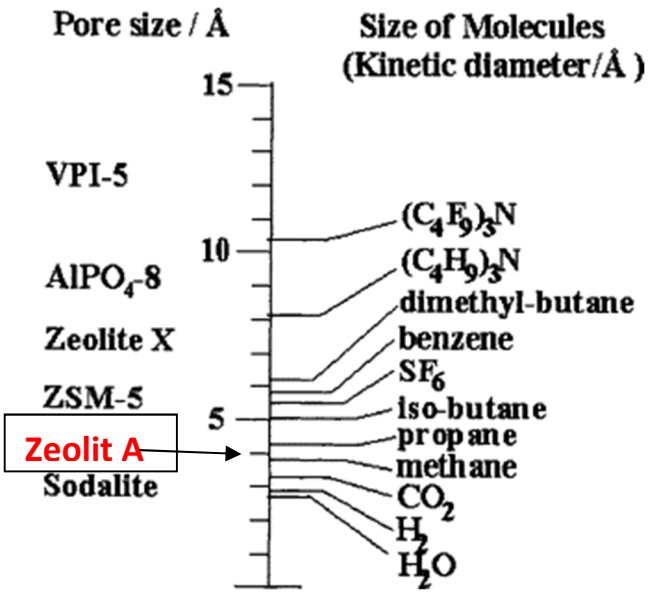
7.ábra: A típusú zeolit felépítése szodalit egységből (Schwanke et al.,2018).
figure7.: Construction of A type of zeolite from a sodite unit (Schwanke et al., 2018).

Különböző zeolitok főbb jellemző tulajdonságait, a Si : Al arányt, valamint a pórus méretét mutatja a 6.táblázat (Schwanke et al., 2018). A 8. ábra szemlélteti a különböző zeolitok és kristályos oxidok pórusaiban a méretük alapján megköthető molekulákat (Ramsay and Kallus 2000).

6.Táblázat: A különböző típusú zeolitok szerkezeti jellemzői és tulajdonságai (Ramsay and Kallus 2000).
Table 6.: Structural characteristics and properties of different zeolite types (Ramsay and Kallus 2000).

Zeolite type	**Structural Formula**	**[Si]/[A1]**	**Window Dimension / Å**
Silicalite 1	**} $Na_n[Si_{96-n}Al_nO_{192}]\cdot 16\ H_2O$**	∞	52 * 5.7
ZSM-5		10-1000	
Zeolite A	**$Na_{12}[Si_{12}Al_{12}O_{48}]\cdot 27\ H_2O$**	**1 (1.2 – 3.7)**	**4.1**
Zeolite X	**} $Na_{96-x}[Si_{96+x}Al_{96-x}O_{384}]\cdot 240\ H_2O$**	1 –1.5	7.4
Zeolite Y		≥2.5	7.4
Clathrasils	**e.g. Sodalite; Dodecasil**	1 – ∞	2.2 – 2.8

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



8. ábra: A különféle zeolitok és a kristályos oxidok tényleges pórusméretének és a gázmolekulák kinetikus átmérőjének összehasonlítása. (Ramsay and Kallus 2000)
Figure 8.: Comparison between the effective pore sizes of diffferent zeolites and crystalline oxides and the kinetic diameters of gas molecules.(Ramsay and Kallus 2000)

A zeolitok kristályos alkáli és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok, összetételükben hasonlóak az agyagásványokhoz, de kristályszerkezetükben különböznek azoktól. A zeolitok széleskörű és speciális felhasználási lehetőségeit a különleges tulajdonságuknak, az egyedülálló szelektivitásuknak köszönhetik, vagyis egy típusú zeolitra csak egyfajta pórusméret (a csatorna méreténél nagyobb molekula bevitele nem történhet) jellemző, ellentétben más, klasszikus adszorbensekkel (pl. szilikagél, aktívszén), amelyek széles pórusméret eloszlással rendelkeznek (Hannus, 2012).

3.4. Zeolitok tulajdonságai és felhasználási lehetőségeik

A kutatások bizonyították, hogy a zeolitok kiváló adszorbensek, katalizátorok, ioncserélők és molekuláris sziták. A zeolit 1756-os felfedezése után, 1777-ben Fontana és Scheele bizonyította az adszorpciós képességét. Későbbi kutatások bizonyították, hogy H_2O-t, NH_3–t, H_2S-t, NO-t, SO_2-t és CO_2-t a pórusaikban képesek megkötni (Breck, 1974). A levélzet felületére kivitt zeolit a talajból távozó ammónia megkötésével N tápanyagot biztosíthat a növény számára. Fontos vizsgálatok tárgyát képezheti a zeolit csatornákban adszorbeált széndioxid, víz hatásának vizsgálata pl. a fotoszintézisre. Ezen néhány zeolit tulajdonság is bizonyítja, hogy nagy lehetőség van a mezőgazdasági kutatásaiban. Damour, 1840-ben észrevette, hogy a zeolitok képesek a vizet reverzibilisen megkötni (Jaramillo, 2004).

A víz keménységét okozó kalcium és magnézium ionoknak az eltávolítása a modern technológiai eljárások fontos elemét képezik, a mosószerek fontos alapanyaga (Renzo és Fajula, 2005). A toxikus elemek (pl. Sb, Cr, Cu, Pb, Zn, Co és Ni) eltávolításában is széleskörű alkalmazást nyert.

A természetes zeolitokat széles körben alkalmazzák a mezőgazdaságban. A szintetizált zeolitoknak mezőgazdasági alkalmazása nem terjedt el, lombtrágyakénti felhasználása nem ismert. A leggyakrabban alkalmazott természetes zeolit a klinoptilolit, mely relatív nagy adszorpciós- és ioncserélő kapacitással rendelkezik. Jól alkalmazhatóak a növény és állattenyésztésben, főleg az ammónia megkötésében (Polatet et. al., 2004; Perrinet et. al., 1998).

A természetes zeolitnak a talajba történő kijuttatásával, az ott lévő ammóniumion megkötésével, az őszi búzánál végzett kedvező

növénytáplálási kísérleteiről számolnak be Foereid és munkatársai (2019). A növényvédelemben ezeken kívül hordozóként is alkalmazhatóak. Új lehetőségként az ioncserélt-szintetizált-zeolit lombtrágyakénti alkalmazását végeztem a kutatásaim során (Szakál, 2012; Szakál, 2018).

3.5. Szintetizált zeolit

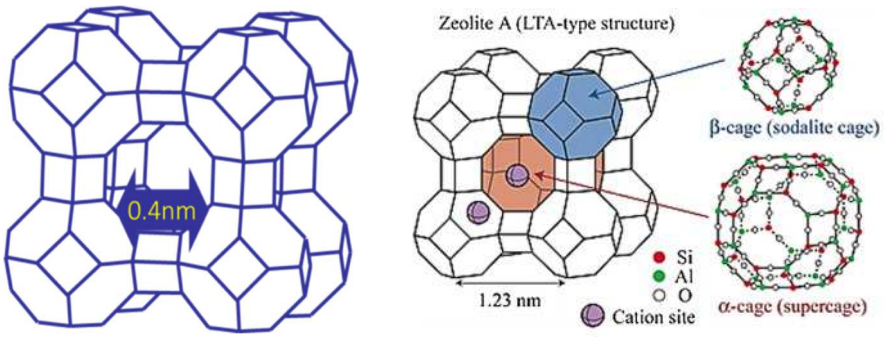
A természetes zeolitok széleskörű felhasználhatóságát nagymértékben befolyásolja a tisztaság (zárványokban található anyagok pl. agyag), a változó pórusméret (nem szabályos szerkezet), a csökkent ioncserélő képesség, a szennyezőanyagai, a szemcsemérete, az apríthatósága stb. E kedvezőtlen hatások kiküszöbölhetőek a szintetizált zeolitok előállításával, ezen meggondolások vezettek arra, hogy a szintetizált zeolittal végezzek kisérleteket. Richard M. Barrer az 1930-as évektől kezdve úttörő munkát végzett a zeolitszintézis területén, elsőként 1945-ben számolt be a zeolitnak a szintéziséről. Az 1940-es évektől Robert M. Milton, az USA-beli Union Carbide Corporation Linde kutatója kezdett zeolit szintézises kutatásokat. 1949 és 1954 között Milton és Donald W. Breck számos, A, X és Y típusú, kereskedelmi szempontból jelentős zeolitot fedezett fel. 1955-ben T.B. Reed és D.W. Breck közölték az A szintetikus zeolit szerkezetét (Flanigen, 2010; Zimmermann, 2016).

A szintetikus mordenitnek nagyok a pórusai, a természetes mordenitnek kisebb a pórus átmérője. A zeolitszintézisek gyors kutatásával elérték, hogy 1958-ra szinte minden ismert zeolit szintézisét megvalósították (Ormándi, 2017).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

3.5.1. Sodalit-vázú NaA (LTA) típusú zeolit

A kutatásaim során szintetizált NaA típusú (LTA) zeolitot használtam fel, ezért ennek a részletesebb bemutatását végzem. A Nemzetközi Zeolit Szövetség (Database of Zeolite Structures, IZA-SC) a zeolit szerkezetek adatbázisát (atlasza, hárombetűs kód) hozta létre, ennek megfelelően az NaA típusú zeolit az LTA csoport tagja (URL[6;] Baerlocher, 2007, International Zeolite Association (IZA).Az LTA struktúrájának alapegysége a szodalit váz (7. ábra). Az A típusú zeolit építőeleme a köboktaéder, melyet 6 db négyzetlap és 8 db hatszöglap határol (Kanyó, 2004). Az A típusú zeolitokban a kapcsolódás egy kocka közbeiktatásával történik, négyzetlapokon keresztül, az így kialakuló pórusméret 0,4 nm, melyen keresztül biztosítható az ioncsere (9. ábra).



9. ábra: LTA (NaA) zeolit és pórusmérete. http://www.i3nanotec.com/technologies/
Figure 9.: LTA (NaA) zeolite and pore size. http://www.i3nanotec.com/technologies/

Az A típusú zeolit kereskedelmi termékként az egyik legfontosabb szintetikus zeolit. Az alacsony Si : Al aránya (1 körüli érték) miatt magas

ioncserélő kapacitással rendelkezik. Az elsőként szintetizált és jelentős felhasználása miatt is a legtöbbet tanulmányozott zeolit az NaA típusú, melyet a $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}x\ 27H_2O$ összegképlettel írhatunk le (Nagy et al., 1998; Ormándi, 2017).

A Union Carbide Linde Air Products részlege 1949-ben állította elő az első A típusú zeolitot, melyet főleg adszorbensként, oxigén eltávolítására alkalmaztak. Ormándi (2017) termogravimetriás körülmények között vizsgálta az LTA típusú zeolitnak a vízleadását. Az endoterm vízvesztési folyamat154 ˚C-nál a leggyorsabb majd fokozatosan lassult, 250 ˚C után egyenletes, de a mérés végéig folyamatos volt. A hőkezelés során a szerkezetből 12,3 tömegszázaléknyi víz távozott, kiemelendő, hogy ezalatt az LTA zeolit váza végig stabil maradt.

Az LTA szintézise a hagyományos hidrotermális, valamint a lúgos kezeléssel ésa vele kapcsolatos hidrotermális reakció útján történik (Chandrasekhar, 1996; Tounsia et al., 2008; Mgbemere et al., 2017). Magyarországon elsőnek a Szegedi Egyetemen Fejes Pál professzor és munkatársai Nátrium- aluminát és Nátrium-szilikát reakciójával állította elő az NaA típusú zeolitot nagyüzemi felhasználás céljára. Ormándi (2017) doktori disszertációjában kaolinból előállított LTA zeolit vizsgálatát végezte.

3.5.1.1. Ioncsere NaA (LTA) zeoliton

Fontosnak tartottam, hogy megismerjem a zeolitok ioncserélő képességét, mivel a növényi táplálkozás szempontjából fontos kationok bevitelével biztosítható a megfelelő tápelem ellátás. Ismerve a kationok zeolitban történő megkötésének sorrendjét, lehetőség biztosított arra, hogy egy zeolit részecskén belül több tápelem ioncserével történő megkötését is

elvégezhetjük, mellyel szintén a növények optimálisabb tápanyagellátását biztosíthatjuk. Amennyiben az ioncserére alkalmas anyagot, olyan elektrolittal hozzuk össze, mely az ioncserére alkalmas anyag ionjaitól eltérő ionokat tartalmaz, akkor a közöttük kialakuló versengés ioncserében nyilvánulhat meg (Hannus-Kiricsi, 2003).

Az ioncserét a tetraéderek csúcsainál oxigénatomokon keresztül kapcsolódó SiO_4- és AlO_4^- tetraéderekből felépülő zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló ún. rács kationok más, tetszőleges kationokra történő kicserélésével valósítja meg. Sponer és munkatársai (2001) megállapították, hogy a fém kationok koordinációja jelentősen zavarja a töltés eloszlását a kation kötőhelyek között. Az ioncsere egyensúlyi reakción alapul. Azt, hogy az egyensúly milyen irányban és mértékben tolódik el, az azonos értékű ionok esetén elsősorban az illető ionok minőségétől függ (Lónyi, 2016). Az ionok megkötődésének erőssége a liotrop sort (a kation csereadszorpcióerősségének sorrendjét) követi:

$$H^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Ag^+, \text{ illetve}$$

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

Ha az egymással versengő ionok különböző értékűek, akkor döntő szerepe van az oldat koncentrációjának. Tömény oldatokban az egyértékű ionok kötődési hajlama a legnagyobb (Hannus, 2012):

$$Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$$

Híg oldatokban a helyzet fordított:

$$Al^{3+} > Ca^{3+} > Na^+$$

A zeolit ioncseréjét legszemléletesebben az ioncsere izotermákkal jellemezhetjük.

A kation cserére vonatkozó általános megállapítások (Hannus - Kiricsi, 2003):

- mindkét versengő ion természete, mérete, oldhatóságuk zeoliton belül és kívül
- zeolit vázszerkezetének töltése, geometriája
- a kation hozzáférhetősége a vázban
- a hőmérséklet, javítja a cserekinetikát
- külső oldat koncentrációja

A NaA zeolit tartalmazza a legtöbb kicserélhető nátrium kationt, mivel a Si/Al=1, ezért kedvező a réz-ioncserére is. 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. (Price, 2017; Ormandi, 2017). Ezzeddine és munkatársai (2018) a NaA típusú zeoliton a kétértékű kationok (Pb, Cu, Cd) ioncsere sebességét (kw) vizsgálva megállapították, hogy a gyors reakciónál a hidratált fémionok sugara meghatározó. Bujnová-Lesny NaA P4 típusú zeoliton vizsgálta a cink és a kadmium adszorpciós izotermáit. A NaA típusú szintetizált zeolitnak a kedvező ioncserélő tulajdonságait felhasználva választottam a kísérleteimhez, mikor a réz-tetramin-ionnal cseréltem ki a nátrium-iont (Szakál et al., 2012; Szakál, 2018). A további kísérleteim során fontos kutatási területemnek tartom, hogy nagyobb pórusméretű szintetizált zeolitokban megvizsgáljam az ioncserét és a többféle mikroelem együttes megkötését, melynek a mezőgazdasági felhasználása új kutatási és felhasználási irányt adhat.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

A kísérleteim szakmai irányításában nagy segítségemre volt az IKR Agrár Kft, valamint a regölyi Recrea Kft vezetője, Payer Gyula.

A kísérleteimet a Tolna-megyei Regölyben 2011-ben, 2012-ben, és 2014-ben, mészlepedékes csernozjom talajon őszi búzával (*Triticum aestivum* L.) végeztem. A 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.

4.1. A lombkezelésre felhasznált vegyületek

Réz-tetramin-szulfáttal végeztek kísérleteket kedvező eredménnyel Regölyön őszi káposztarepcénél Szakál és munkatársai (2014). A kedvező eredmények alapján terjesztettük ki kísérleteinket őszi búzára. Ebbe a kísérlet sorozatba kapcsolódtam be és végeztem kísérleteimet a Recrea Kft területén az alábbi réz-vegyületekkel.

1. Réz-tetramin-szulfát előállítása

A réz-tetramin-szulfát előállításakor a réz-szulfát 12 m% -os vizes oldatát használtuk fel. A réz-szulfát oldathoz keverés mellett (egzoterm reakció) adagoltuk az ammónium-hidroxidot. Az erősen exoterm reakció során a fellépő gyors reakció hatására a nem megfelelő kevertetés és adagolás esetén, a fejlődő gőzök, gázok hatására az robbanásszerűen is lejátszódhat. Az ammónium-hidroxid adagolását addig végezzük, míg a

pH- értéke eléri a 9,3-at. Az élénk kék szín megjelenése a réz-tetramin-szulfát kialakulását jelzi. A réz-amin-komplexeknek a pH függvényében vizsgált specieszeloszlása (melléklet 1. ábra) is bizonyítja, hogy ezen a pH értéken legnagyobb hányadban a tetramin forma található (Barkóczi, 2004). A réz-tetramin-szulfát kristályosítását etil-alkohol hozzáadásával végeztük, melynek megvizsgáltuk a hőstabilitását, így felvilágosítást kaphatunk a bomlástermékeiről illetve, a lombtrágyakénti felhasználhatóságára is fontos információhoz juthatunk. A vizsgálatokat a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében Q-1500 MOM derivatográffal végeztük.

2. Réz-tetraminnal-ioncserélt szintetizált zeolit előállítása

Az ioncserélt zeolit előállításakor NaA típusú, hazai gyártású Zeolon P4-es zeoliton végeztük el az ioncserét réz-tetramin-szulfáttal. A szintetizált zeolitnak 10 m%-os desztillált vizes szuszpenzióját készítettük el. Az így elkészített zeolit szuszpenzióhoz réz-tetramin-szulfát (rézre nézve 12 m%-os) oldatát 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 a dekantálást desztillált vízzel addig végeztük, míg a felesleges réz-komplex nem vált kimutathatóvá (10. ábra). A keletkezett szuszpenziót 30 ^{o}C-on beszárítottuk és annak porított mintájából (11. ábra) megvizsgáltuk a réz- és nitrogén tartalmát, hőstabilitását, valamint a szerkezetét. A vizsgálatok során alkalmazott műszerek: ICP, Derivatográf (hőstabilitás vizsgálata), Röntgendiffrakció (szerkezet vizsgálat).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

víz+zeolit, szuszpenzió | réz-tetramin-szulfát +zeolit | ioncserélt zeolit, szuszpenzió

10. ábra: Ioncsere a Zeolon P4 típusú zeoliton, réz-tetramin-szulfáttal, saját fotó
Figure 10.: Ion-exchange on Zeolone P4 type zeolite with copper tetramine sulphate, self-photograph

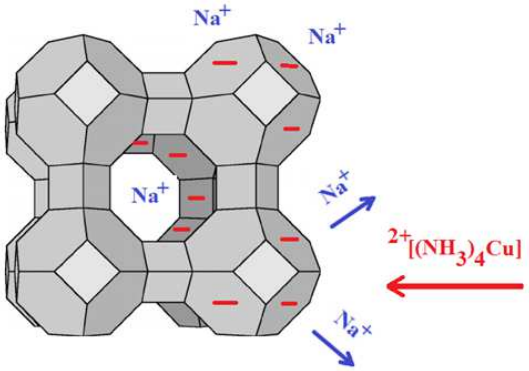
11. ábra: A poralakú réz-amin-komplex ionnal ioncserélt zeolit, (sajátfotó)
Figure11.: Ion-exchanged zeolite with powdered copper-amine-complex ion,(self-photograph)

Az ioncseréhez a MAL Ajkai Timföldgyára által gyártott Zeolon P4 típusú zeolitját használtam fel. Az NaA (Zeolon P4) típusú zeoliton történő ioncserét szemlélteti a 12. ábra.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Cu atom rádiusz= 135 pm Csatorna átmérő = 0,4 nm (400 pm)

N atom rádiusz = 65 pm H atom rádiusz = 25 pm



12. ábra: Ioncsere a felületen, a cserében résztvevő atomok mérete
Figure 12.: Ion exchange on the surface, size of atoms involved in the exchange

A felhasznált P4A szintetizált zeolit főbb paramétereit mutatja a 7. táblázat. A nagy ioncserekapacitása biztosítja a nagy mennyiségű réz-komplex megkötését.

7. táblázat: Zeolon P4 (forrás: MAL Ajka)
Table 7.: Zeolone P4 (source: MAL Ajka)

Al_2O_3	%	28-30
Na_2O	%	16-18
SiO_2	%	32-34
Izzítási veszteség (1h 800°C-on)	%	18-22
Kalcium ioncserélő kapacitás 20 °C-on	mg/g	min. 160
Szemcseméret d	µm	0,25
Ömlesztett sűrűség	kg/m^3	350-500

A réz-amin-komplex-szel ioncserélt zeolitnak az ioncsere folytán a szerkezetében a kialakult kristályos fázisok minőségét röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg a Philips PW3710 típusú berendezéssel

készített felvételek alapján. Az anyagok morfológiáját és elemösszetételét Philips XL 30-ESEM típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk.

4.1.1. A vegyületek vizsgálatára felhasznált műszerek

Derivatográf

A derivatográf egy termoanalitikai vizsgálati módszer, mely során a minta hevítésekor az anyagban a hő hatására lejátszódó fizikai és kémiai változásokat vizsgálhatjuk. Annak tekintetében, hogy a változás a vizsgálandó anyag milyen tulajdonságait befolyásolja, mérni lehet az entalpiaváltozást (TA; DTA) vagy a súlyváltozást (TG; DTG). A derivatográf automatikusan veszi fel a T; TG; DTG és DTA görbéket. A pontos mérés érdekében a mérés során vele párhuzamosan egy referenciamintát is alkalmazunk. Referencia anyagként 1100 ºC-on izzított α-alumínium-oxidot használtunk. A termikus vizsgálat indirekt eljárás, melyet célszerű direkt eljárással kiegészíteni, így pl. XRD módszerrel. A Q-1500 D MOM rendszerű derivatográffal 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 vizsgálat nagy energiájú elektronnyalábot használ, hogy különféle jeleket generáljon a szilárd minták felületétről. A pásztázó elektronmikroszkóppal a vizsgálandó anyag felületét vizsgáljuk. A SEM a vizsgálandó szilárd anyag felszínének meghatározott területét fokuszált elektronnyalábbal sorról sorra végig pásztázza. Az elektronnyaláb és a

tárgy kölcsönhatásából származó jeleket detektorokkal érzékelik. Az elektronnyaláb által a vizsgálandó anyagból kiváltott szekunder elektronokat (SE), visszaszórt elektronokat (backscattered electron = BSE) és röntgenfotonokat detektorok érzékeli. 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 (Dobrádi, 2018).

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

Röntgendiffrakció (XRD)

Az egyik legfontosabb roncsolásmentes szerkezetvizsgálat röntgen diffrakciós (XRD) úton végezhető. A röntgediffrakciós 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 (Kakuk, 2009). A mintát körülvevő térben, különböző irányokban mérik a szórt sugárzás intenzitását. A röntgensugárzás elektromágneses hullám, a hullám hossza körülbelül 0,01-10 nm (0,1-100 Å) közötti. A sugárzás akkor jön létre, ha a nagy kinetikus energiával rendelkező elektronok felületbe ütközésekor az energiájuk sugárzássá alakul. A mérete folytán a röntgenszórás az

atomokról, szerkezetükről ad információt. Ha a röntgensugárnyaláb a kristályszerkezeten elhajlást és interferenciát szenved, akkor beszélünk röntgen diffrakcióról, mely a röntgensugárzás energiacsere nélküli kölcsönhatása a vizsgálandó anyaggal. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a Pannon Egyetem Anyagtudományi Intézetében végezték, Philips PW 3710 típusú pordiffraktométerrel, Cu Kα sugárzással, 50kV, 40mA paraméterek mellett grafit monokromátorban történt monokromatikus röntgensugárral.

4.2. A kísérleti területek talajának vizsgálata

A kísérletbe vont táblák kiválasztását háromhektáros sűrűségű precíziós talajvizsgálatok eredményei alapján végeztük. Az IKR AGRÁR Kft. által előzetes talajvizsgálatok alapján kiválasztott táblákon, 1 ha-os sűrűségű GPS támogatott gépi mintavételezést végeztünk átlós mintavételi módszerrel, a szántóföldi mintavételezési előírásoknak megfelelően. A mintavételi tervek elkészítéséhez 20-30 cm-es pontosságú Trimble Geo XT GPS-el felmértük a mintázandó területeket, majd a területek határvonalának koordinátáit az IKRAGRÁR által fejlesztett Arc GIS alapú rendszerbe olvasva, a területeket felosztva elkészítettük a hálós mintavételi terveket (Forró-Rózsa, 2017). Egy átlagminta 1 ha-t reprezentált, mely 20-25 részmintából tevődött össze. A minták bővített talajvizsgálatát a mosonmagyaróvári Synlab Umweltinstitut Ungarn Kft. laboratóriuma végezte az MSZ-08-0202:1977 szabvány szerint. A vizsgált paraméterek a következők:

- a talaj kémhatása (pH KCl)
- Arany-féle kötöttségi szám (KA)
- vízoldható összes sótartalom (Só%)

- szénsavas mésztartalom ($CaCO_3$%)
- humusztartalom (H%)
- AL-oldható P, K és Na tartalom
- KCl-oldható Mg, és SO_4 tartalom
- EDTA-KCl-oldható Cu, Mn, Zn

Az IKR által elvégzett talajvizsgálati eredményeket szükségesnek tartottam kiegészíteni, mivel a tápanyagfelvétel jellemzően a 30-60 cm-es mélységben kedvezőbb. A vizsgálatok (8. táblázat) mutatják, hogy az alsóbb rétegekben növekszik a $CaCO_3$ tartalom és csökken a hozzáférhető réz mennyisége. A humusz a réz egy részét oldhatatlan vegyület formában megkötve csökkenti annak hozzáférhetőségét. A 12/1 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.

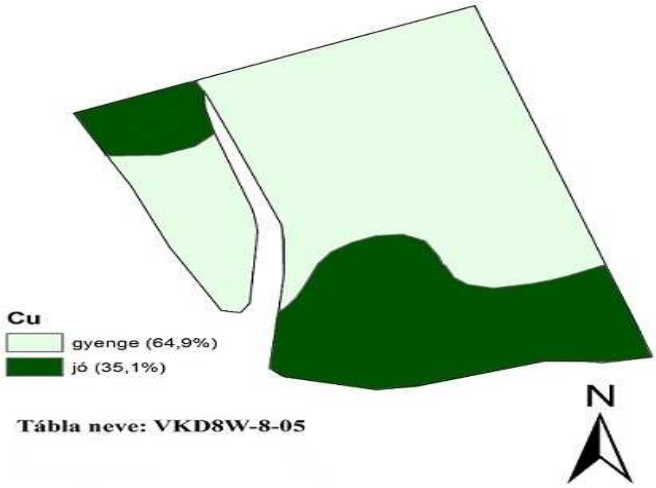
DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

8. táblázat: Talajvizsgálati eredmények, Regöly 2010., IKR Kft
Table8.: Soil test results, Regöly 2010., IKR Kft

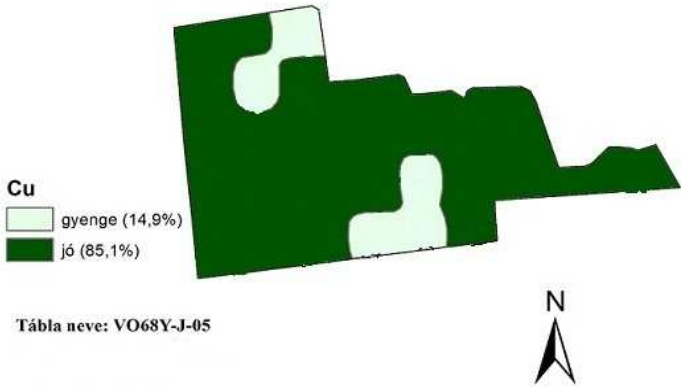
Talajvizsgálati eredmények (átlag), 2010.											
Hely: Regöly											
Tábla jel	**Mélység cm**	**pH (KCl)**	**Kötöttség**	**$CaCO_3$ m%**	**Humusz m%**	**P_2O_5**	**K_2O**	**Na**	**Zn**	**Cu**	**SO_4**
						mg/kg					
R 12/1	**0-30 30-60**	**7,5 8 7,6 7**	**36 36**	**17,7 19,6**	**1,9 1,4**	**129 98**	**182 194**	**47 76**	**0,6 0,36**	**0,84 0,73**	**13,6 11,7**
Értékelés		**gy. lúgos**	**h.vályog**	**erősen mészes**	**közepes**	**alacsony**	**magas**	**magas**	**alacsony**	**alacsony**	**közepes**
R 3-4	**0-30 30-60**	**7,5 0 7,5 6**	**37 36**	**6,4 7,2**	**2.0 1,7**	**144 122**	**218 207**	**34 39**	**0,6 0.39**	**1,49 1,26**	**15,2 14,5**
Értékelés		**gy. lúgos**	**h.vályog**	**k.mészes**	**közepes**	**közepes**	**jó**	**jó**	**alacsony**	**közepes en-jó**	**közepes**

A talajvizsgálati eredményeket a Regős Mária, Schmidt Rezső, Kalocsai Renató és Szakál Pál által kifejlesztett 3RP System programmal elemeztük, táblánként és mintavételi terenként egyaránt. A talajvizsgálati eredményeket nemcsak táblázatosan értékeltük, hanem térképileg is ábrázoltuk. A pontszerű mérési adatokból interpolált térképeket készítettünk. Az így kapott laboratóriumi adatokat a mintavételi helyekhez rendeltük és elkészítettük a tápanyag-ellátottsági térképeket. A kísérleti területek kiválasztásánál, támaszkodva a talajvizsgálati eredményekre, meghatározó paraméter volt a talajok réz, mész, humusz és foszfortartalma. A réz tápanyag-ellátottságot mutatja a 13- 14. ábra.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



13. ábra: 2011 és2014- évi kísérleti (R12/1) tábla rézellátottsága (0-30 cm), IKR vizsgálata alapján.
Figure 13.: Copper supply (0-30 cm) of the experimental (R12 / 1) board in 2011 and 2014, based on IKR analysis.

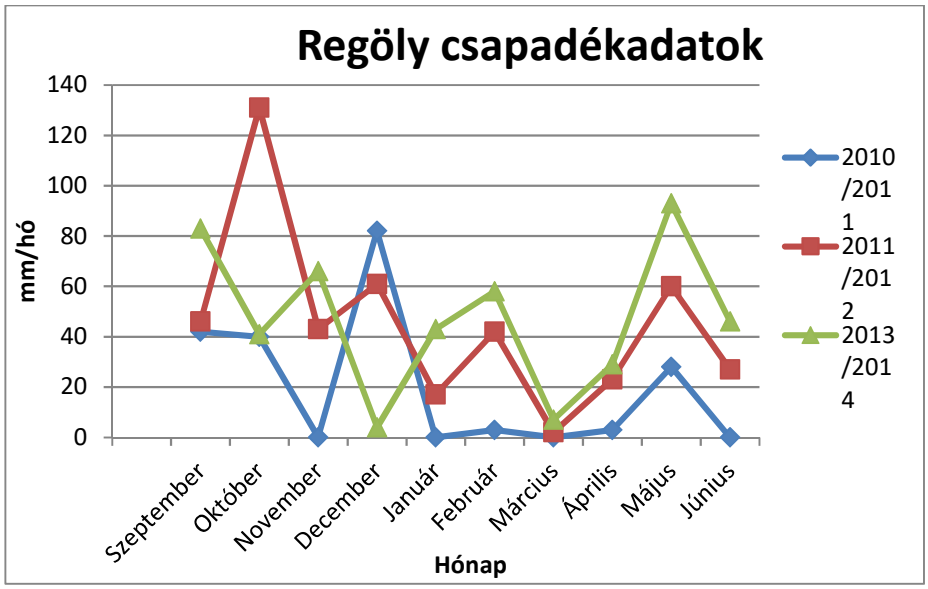


14. ábra: 2012.évi kísérleti (R 3-4) tábla rézellátottsága (0-30 cm), IKR vizsgálata alapján.
Figure 14.: Copper supply (0-30 cm) of an experimental (R 3-4) board in 2012, based on IKR analysis.

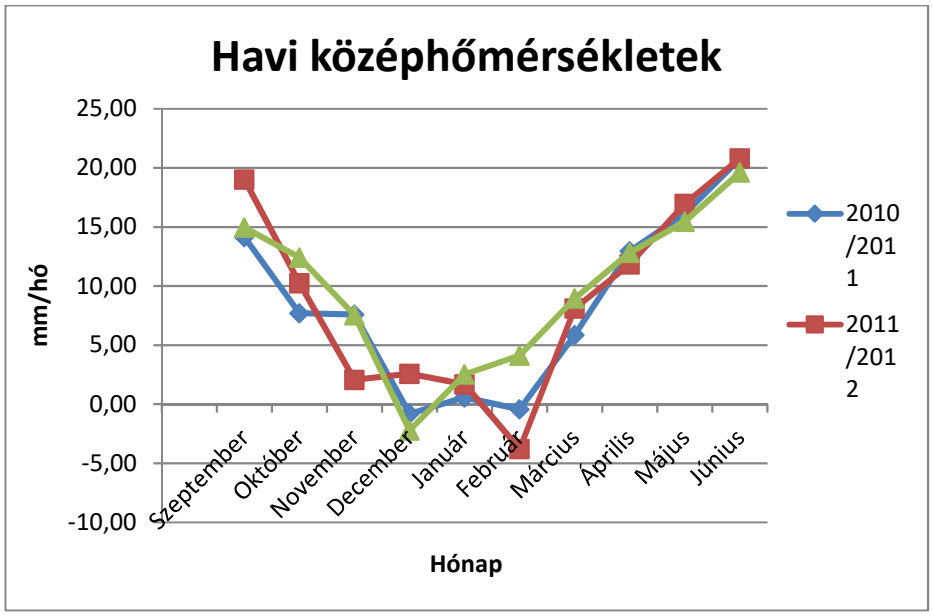
4.3. A kísérleti évek csapadék és hőmérséklet viszonyai

Mindhárom év vegetációs időszaka alatt eltérő csapadékviszonyok mellett végeztük a kísérleteinket. A 2010-2011-es év aszályos volt, a tenyészidőszakban a lehullott csapadék mennyisége 164 mm. A

tenyészidőszak meghatározó négy hónapjában (januártól-májusig) nem volt számottevő csapadék. A 2011-2012-es év a vegetációs idő alatt lehullott csapadék szempontjából szintén aszályosnak mondható, márciusban csak 2 mm csapadék hullott. A tenyészidőszakban lehullott csapadék mennyisége 452 mm volt. A harmadik, 2013-2014-es év a növénytermesztés szempontjából a három év legkedvezőbb csapadék elosztását adta. A búzatermesztés szempontjából meghatározó a májusban hullott csapadék mennyisége, mely ekkor 93 mm volt. A tenyészidőszakban lehullott csapadék mennyisége 470 mm volt. A három kísérleti év tenyészidőszakának csapadékviszonyát mutatja a 15. ábra.



15. ábra: Csapadékeloszlás az őszi búza vegetációs ideje alatt a kísérleti területeken
Figure 15.: Rainfall distribution during the winter wheat vegetation period in the experimental areas



16. ábra: Havi középhőmérséklet a búza tenyészidőszakában a vizsgált három évben (2011, 2012, 2014)
Figure16.: Monthly mean temperature in the wheat growing season of the years: 2011, 2012, 2014.

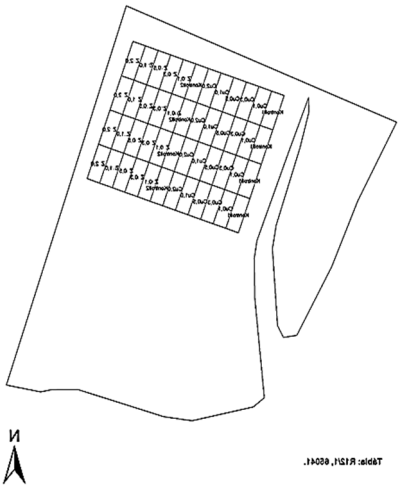
A kísérleti három év havi középhőmérsékleteinek alakulását mutatja a 16. ábra. A kísérletek első két évében (2010-2011; 2011- 2012) a tenyészidőszakban az évi középhőmérsékletek (8,44 °C és 8,96 °C) hasonlóak voltak. A harmadik kísérleti évben a középhőmérséklet magasabb volt az ezt megelőző két kísérleti évihez képest, a 2013/2014-es gazdálkodási évben 9,61°C volt ez az érték.

4.4. A lombkezelési kísérletek beállítása

A kísérleteket sávos elhelyezésben, 10000 m^2-es parcellákon, őszi búzában állítottuk be 2011, 2012 és 2014. években, négy ismétlésben, Regölyben. A kezeléseket szárba indulás és virágzás fenológiai fázisban végeztük 2011-ben „Lupus”, 2012. és 2014. évben „MV Kolo” őszi búza fajtánál. Dózis-sorokat állítottunk be, az alkalmazott réz dózisok: 0,1;

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

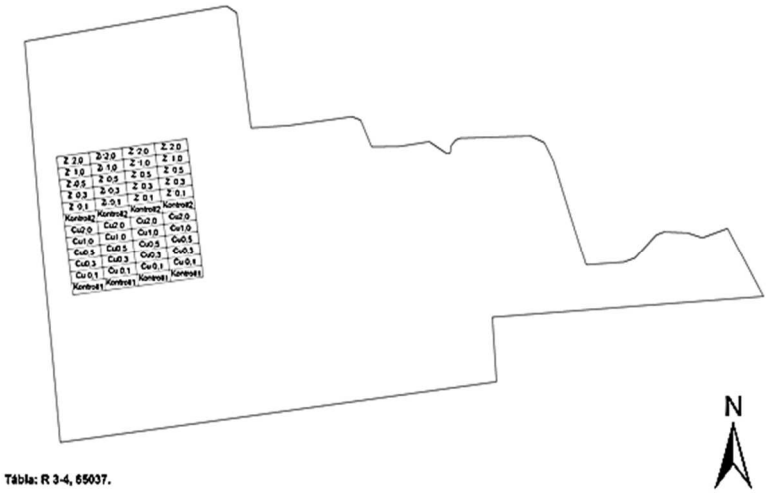
0,3;0,5;1,0;2,0 kg/ha voltak mindhárom évben. A kísérleti parcellák elhelyezkedését mutatja a 17. és 18. ábra. Az ábrákon Cu-N-el jelöltük a réz-tetramin-szulfátos kezelés dózisait, Cu-Z-vel jelöltük a réz-tetramin-szulfáttal ioncserélt, szintetizált zeolit dózissorait.



Kontrol	Kontrol	Kontrol	Kontrol
Cu-N 0,1	Cu-N 0,1	Cu-N 0,1	Cu-N 0,1
Cu-N 0,3	Cu-N 0,3	Cu-N 0,3	Cu-N 0,3
Cu-N 0,5	Cu-N 0,5	Cu-N 0,5	Cu-N 0,5
Cu-N 1,0	Cu-N 1,0	Cu-N 1,0	Cu-N 1,0
Cu-N 2,0	Cu-N 2,0	Cu-N 2,0	Cu-N 2,0
Kontrol 2	Kontrol 2	Kontrol 2	Kontrol 2
Cu-Z 0,1	Cu-Z 0,1	Cu-Z 0,1	Cu-Z 0,1
Cu-Z 0,3	Cu-Z 0,3	Cu-Z 0,3	Cu-Z 0,3
Cu-Z 0,5	Cu-Z 0,5	Cu-Z 0,5	Cu-Z 0,5
Cu-Z 1,0	Cu-Z 1,0	Cu-Z 1,0	Cu-Z 1,0
Cu-Z 2,0	Cu-Z 2,0	Cu-Z 2,0	Cu-Z 2,0
Kontrol 3	Kontrol 3	Kontrol 3	Kontrol 3

17. ábra: kísérleti parcellák elhelyezkedése (2011, 2014)
Figure 17.: Location of experimental plots (2011, 2014)

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



Kontrol	Kontrol	Kontrol	Kontrol
Cu-N 0,1	Cu-N 0,1	Cu-N 0,1	Cu-N 0,1
Cu-N 0,3	Cu-N 0,3	Cu-N 0,3	Cu-N 0,3
Cu-N 0,5	Cu-N 0,5	Cu-N 0,5	Cu-N 0,5
Cu-N 1,0	Cu-N 1,0	Cu-N 1,0	Cu-N 1,0
Cu-N 2,0	Cu-N 2,0	Cu-N 2,0	Cu-N 2,0
Kontrol 2	Kontrol 2	Kontrol 2	Kontrol 2
Cu-Z 0,1	Cu-Z 0,1	Cu-Z 0,1	Cu-Z 0,1
Cu-Z 0,3	Cu-Z 0,3	Cu-Z 0,3	Cu-Z 0,3
Cu-Z 0,5	Cu-Z 0,5	Cu-Z 0,5	Cu-Z 0,5
Cu-Z 1,0	Cu-Z 1,0	Cu-Z 1,0	Cu-Z 1,0
Cu-Z 2,0	Cu-Z 2,0	Cu-Z 2,0	Cu-Z 2,0
Kontrol 3	Kontrol 3	Kontrol 3	Kontrol 3

18. ábra: A kísérleti parcellák elhelyezkedése (2012)
Figure 18.: Location of experimental plots (2012)

4.4.1. A lombtrágya kijuttatása

A lombkezeléskor 300 liter/ha vízbe a rézdózisoknak megfelelő mennyiségű réz-tetramin-szulfátot vagy ioncserélt réz-tetramin zeolit szuszpenziót kevertünk be. A permetezőgép cirkulációs szivattyújával biztosítottuk a homogén bekeverést a növényzet felületére történő egyenletes kijuttatás érdekében. A lombtrágya kijuttatása Dammann DT 2000 H Plus önjáró permetezőgéppel történt. A permetező 5000 literes

tartállyal és D-A-S dupla légrásegítővel ellátott. A permetező GPS-el felszerelt, ezáltal a kijuttatott permetlé mennyiségek rögzíthetők. Légbeszívásos fúvókákon keresztül történt a kijuttatás, ISO BUS-os MC 1-es, a precíziós gazdálkodáshoz elengedhetetlen fedélzeti számítógéppel felszerelt eszközzel, mellyel jobb hatásfokot tudnak elérni a vegyszerfelhasználásban is. A szivattyú teljesítménye 320 l/min (Forró-Rózsa, 2018). A permetező keret 24 méter szélességű. A kijuttatás menete a fedélzeti számítógépen nyomonkövethetővé vált a parcellák előre elkészített *shp határvonalainak ismerete alapján (19. ábra).

19. ábra: A kijuttatás rögzítése a permetező fedélzeti számítógépén (Rózsa Eszter felvétel 2018.)
Figure 19.: Dammann sprayer computer, the recording of the application (Eszter Rózsa's picture 2018.)

A réz-aminnal ioncserélt zeolittal végzett lombkezelési kísérletet mutatja a 20. ábra. Az ábrán jól látható a 2,0 kg/ha -nak megfelelő réz dózisú kezelés hatása a kalászon, toklászon, valamint a levélzeten. A réz-ioncserélt zeolittal a retardált hatás, valamint a jó tapadó képesség biztosítja a növényzet számára a réz-ion lassú leadását.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

20. ábra: A réz-ioncserélt zeolittal kezelt búza, saját fotó
Figure 20.: Wheat treated with copper ion-exchanged zeolite, own photo

4.5. Betakarítás

A kísérleti parcellák betakarítását New Holland CR9070 kombájnnal végeztük, mely GPS-el, hozamtérképezős rendszerrel és Intelli View monitorral felszerelt. A hozammérést egy ütközőlapos szenzor biztosítja, amely az ütközés ereje alapján detektálja a hozamot. A kombájn által mért hozamokat minden esetben ellenőriztük a parcellákon betakarított terményeknek egyenként elvégzett tömegmérlegelésével. A kombájnban lehetőség van arra, hogy a termény nedvesség tartalmát folyamatosan mérjük. A nedvesség mérése kapacitív elven történik (Forró- Rózsa 2018). A minőség vizsgálata céljából a betakarítás közben 100 méterenként kb. 1 kg-os mintákat vettünk, melyeket még aznap megvizsgáltunk.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

21. ábra: A kísérleti parcellák betakarítása (Regöly)
Figure 21.: Harvesting of experimental plots (Regöly)

4.5.1. Beltartalmi vizsgálatok

A nagyüzemi körülmények között betakarított mintáknak mértük a hozamát és a beltartalmi értékeit. A betakarított hozamot kezelésenként mértük az üzem területén elhelyezett hitelesített mérlegen. A Széchenyi István Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar, Víz- és Környezettudományi Tanszéken levő Perten Inframatic 9200 típusú gyors analizátorral, roncsolásmentes körülmények között vizsgáltuk meg a betakarított minták nyers fehérje-, sikér-, és keményítő %-ot. A mérés során alkalmazott analizátor (NIR) közeli infravörös tartományban, 1100-1400 nm között transzmisszió elvén végzi a mérést.

4.6. Fungicid hatásvizsgálatok

Régóta ismert, hogy a növényeknek a gombás betegségek elleni védelmében a réz-vegyületek fontos szerepet töltenek be (Rout, 2013). Svájcban már 1761-ben a gabonák réz-szulfáttal történő csávázását javasolták (Borkow-Gabbay, 2019). Az üszögspóraölő hatását Prévost 1807-ben állapította meg (Purdy, 1967). Kühn 1859-ben a kőüszög elleni védelemben bizonyította a réz-szulfát kedvező hatását. Ricaut és Paulin 1884-ben figyelték meg a szőlőperonoszpóra elleni hatásosságát. Milliardet 1885-ben a réz-szulfátot oltott mésszel kezelte, így csökkenthető volt a fitotoxikus hatása a réz-szulfátnak (Lamichhane et al,. 2018). A réz-tartalmú növényvédőszereknek ma is széleskörű a felhasználása. A réz-tartalmú szerek fungicid hatását a Cu^{2+}-ion okozza. A komplex kötésben lévő Cu^{2+}-ion fungicid hatása sokkal jobb, mint a réz-sóké, lipoid oldhatósága sokkal nagyobb, így jobban be tud hatolni a gombába. Bejutás után a komplex-vegyület a sejtben disszociál, a felszabaduló réz ionok a fehérjék szulfhidril csoportjával reagálva, a fehérjét inaktívvá teszi.

Az ismertetettek alapján fontosnak tartottam, hogy a lombkezelési kísérleteimben felhasznált réz-vegyületnek a fungicid hatását is megvizsgáljam. A gabonafélék gombás fertőzöttségét okozó gombára, a *Fusarium graminearum* NCAIM F.00730 törzsére vizsgáltuk, in vitro agar diffúziós módon. A vizsgálatokhoz kiválasztott törzset a Mezőgazdasági és Ipari Mikroorganizmusok Nemzeti Gyűjteménye (National Collection of Agricultural and Industrial Microorganisms - NCAIM) biztosította. A felhasznált törzsek dupla ampullás, liofilezett preparátum formájában álltak rendelkezésre (Giczi, 2020).

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 ezért ennek megfelelően állítottuk be a felhasznált oldatok koncentrációit, amik a kísérlet körülményei között 0; 0,17; 0,50; 0,83; 1,67; 3,33; 6,67 g/dm^3 réz koncentrációknak felelnek meg, ezáltal pontos képet kapunk arra, hogy a kivitt koncentrációban a permetlé milyen hatással van a gombákra (9.táblázat).

Cu dózis kg/ha	Koncentráció Cu mg/dm^3
2.0	6666
1.0	3333
0.5	1666
0.3	1000
0.1	333

9. táblázat: Az alkalmazott dózisoknak megfelelő koncentrációk
Table 9.: Concentrations corresponding to the doses used

Szerkontrolként a réz-tartalmú növényvédőszerek közül az 50 m% réz tartalmú réz-oxi-klorid 50 WP-t (Agroterm Kft.) használtuk. A réz-oxi-klorid vizes szuszpenziójából 3000 mg/dm^3; 2000 mg/dm^3; és 1000 mg/dm^3 réz tartalmú hígítási sort készítettünk el és használtunk fel szerkontrolként.

4.6.1. Fungicid hatás vizsgálata agardiffúziós lyukteszt módszerrel

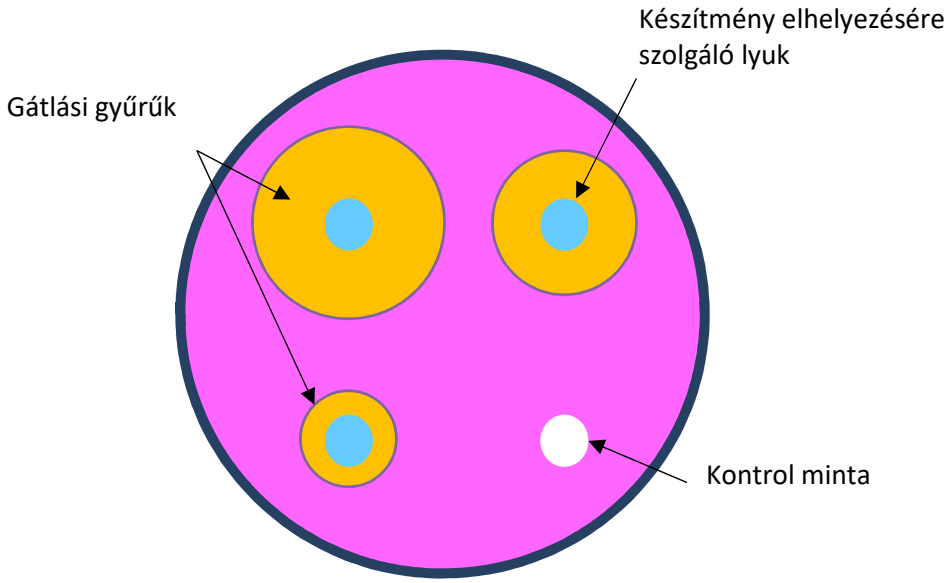
A vizsgálatokat az általunk előállított burgonya-dextróz-agaron végeztük. A tápközeg előállítására 300 g aprított, héjatlanított burgonyát 500 cm^3 vízben 1 órán át főztük majd 1000 cm^3-re hígítottuk. A hígítás után, melegítés közben 20.0 g agart oldottunk fel benne. A feloldódás után

20.0 g glükóz hozzáadását követően 121 °C-on 15 percig autoklávban tartottuk majd hűtés után az elkészített tápagart használtuk fel a továbbiakban.

A lyukteszt kivitelezése

A vizsgált tesztgombák adott töménységű 1 cm^3 spóraszuszpenziójával beoltottuk a tápagart, és azt 10 cm átmérőjű Petri csészékbe öntöttük. Figyelni kell arra, hogy a táptalajba történő inokulum bekeverése után annak a koncentrációja 10^5 db/cm^3 legyen. A lemezek szilárdulását követően sterilizált agarfúróval, lamináris fülke alatt 12 mm átmérőjű lyukakat vágtunk a spóraszuszpenziójával beoltott tápagarból (22. ábra). A lyukakba a vizsgálandó ioncserélt zeolitból készített hígítási sor tagjaiból (9. táblázat) valamint a szerkontrol, réz-oxi-kloridnak a 3000 mg/ liter szuszpenziójából azonos mennyiségeket pipettáztunk (200 µL). Ezt követően a Petri-csészéket 10 °C-os hűtőszekrénybe tettük és 4 órán át ott tartottuk. A lassított szaporodási ciklus alatt a vizsgálandó anyag az agarba diffundált és csak ezt követően helyeztük a lemezeket 24±1°C-os termosztátba. 48-120 órás inkubációt követően (48 órát követően naponta ellenőrizve) a lyukak körül kialakuló gátló zónák átmérőjét. Az átmérő mérete adja meg a készítmények hatékonyságát (Giczi, 2020).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



22. ábra: Kialakuló gátlási zónák sematikus rajza (Kerekes (2005) nyomán)
Figure22.: Schematic drawing of inhibition zones (based on Kerekes is work (2005)

A kísérleteket három ismétlésben végeztük el, a vizsgálatok a tenyészetek leoltásával az alábbi napokon kerültek elindításra: 2019.01.29., 2019.02.06., 2019.02.15.

4.7. A statisztikai kiértékeléshez használt módszerek

Az adatok statisztikai kiértékelése a következő módszerekkel történt

A számolásokat Excel 7.0-val végeztük (így a végeredmények mellett a közbeni számítási eredmények is áttekinthetőek)**:**

- külön elemzem a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatását
- a kísérlet során mért adatokat táblázatba rendezem, grafikusan ábrázolom és kiszámolom a számtani átlag (továbbiakban: átlag) és szórás nagyságát

- az egyes kezelés-nagyságokhoz tartozó adatokból variációs koefficienst számolok, aminek a kezeléseknél 10% alatti értéke mutatja, hogy a mért adatok kezelésenként homogén sokaságot alkotnak. A kezelésenkénti adatsokaság jellemzésére a számtani átlag használható.
- a különböző dózisú anyagokkal történt kezelések hatásának kimutatása kéttényezős varianciaanalízissel (6 = kontrol + 5 féle kezelés, 4 ismétlés) történik, minden esetben 95%-os valószínűségi szinten. A kezelések általános hatásosságának igazolásához a 3 év adatainak számtani átlagára végzem el a vizsgálatokat. Ennek során F próbával kimutatom, hogy a kezelések valóban hatnak-e a vizsgált tényezőre. A szignifikáns differenciák (SZD%) segítségével meghatározom, hogy a kontrolhoz képest a kezelések hatásosak-e a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezeléseknél
- a kezelések optimális nagyságának meghatározásához először a mért adatok és a dózis-nagyságok kapcsolatának kimutatására r korrelációs (kapcsolatszorosság) és r^2 determinációs (meghatározottsági) együtthatót számolok, ezután a képzett 3 évre vonatkozó átlagadatokra regressziós görbét illesztek. A regressziós függvényben x_{1*} jelöli a réz-ioncserélt-zeolit és x_{2*} jelöli a réz-tetramin-szulfát hatóanyagot, az y_{1*} illetve az y_{2*} jelöli a mért adatot, az eredményváltozót. A legjobban (R^2>90%) illeszkedő görbék – szakmai tapasztalatok alapján – másodfokú függvények, amelyeknek a szélsőérték-helyeit deriválással számolom ki.

A vizsgált eredményváltozók esetén összehasonlítom a kétféle anyaggal történt különböző dózisú kezeléseket azért, hogy megállapítsam: összességében a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések javasolhatóak, illetve a nagyobb hatást mutató kezelést célszerű választani.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSEK

Az előállított vegyületek hőstabilitásának vizsgálatát fontosnak tartottam, ezért elvégeztük annak derivatográfiás vizsgálatát. A hőstabilitás vizsgálatával fontos információhoz jutunk az előállított vegyületek levéltrágyakénti felhasználásához. Alacsony bomláspont esetén (40°C alatt) a termék bomlása következtében nem biztosítja a megfelelő tápanyagellátást, átadást.

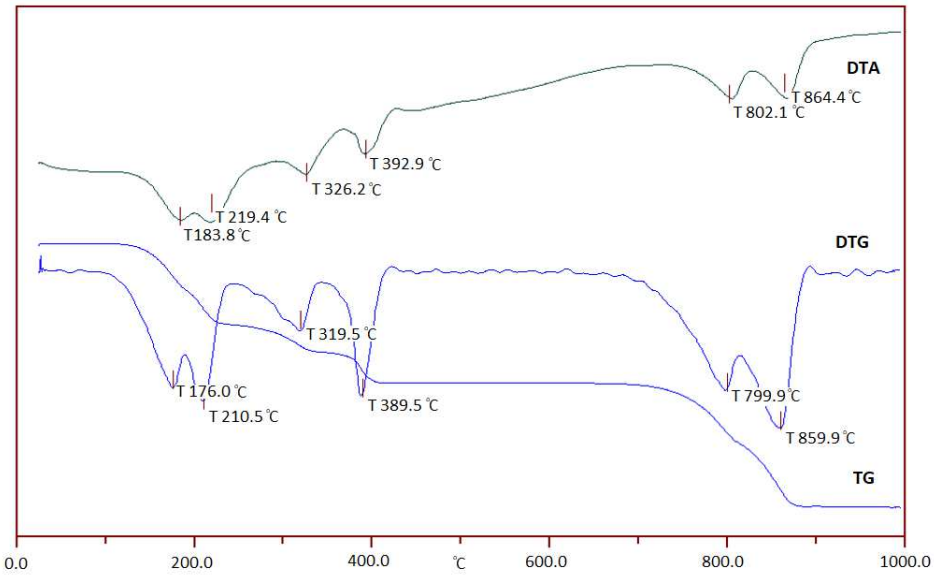
5.1. Derivatográfiás vizsgálatok

A lombtrágyázásra felhasznált vegyületeknek a hőstabilitási vizsgálata szükséges, mivel a felhasználhatóságuk csak stabil, csak magasabb hőmérsékleten bomló, megfelelő stabilitású vegyülettel lehetséges.

5.1.1. Réz-tetramin-szulfát derivatográfiás vizsgálata

A kristályos réz-tetramin-szulfátnak a derivatográfiás vizsgálatát a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében végezték. A réz-tetramin-szulfát derivatogrammját mutatja a 23. ábra.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



T_1: 28,2 °C	T_1: 246,9°C	T_1: 344,8°C	T_1: 632,1°C
T_2: 246,9 °C	T_2: 344,8°C	T_2: 632,1°C	T_2: 990,6°C
Sample:400 mg	Sample:400 mg	Sample:400mg	Sample:400mg
Residue:308,48mg	Residue:280,23mg	Residue:248,21mg	Residue:119,33mg

23. ábra: Réz-tetramin-szulfát termikus stabilitása (derivatogramm: Pannon Egyetem)
Figure 23.: Thermal stability of copper tetramine sulphate (derivatogram: Pannon University)

Az ábrán jól látható, hogy 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 csúcsokhoz rendelhető (TG görbe) tömegcsökkenés feltételezhetően a réz-tetramin- komplex négy ammónia tartalmának bomlás útján történő eltávolításával hozható összefüggésbe. A mért 632,1 °C-ig a komplexnek 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 m%), a derivatográffal mért adatok alapján ennél magasabb értéket kaptunk, a tömegveszteség 151,79 mg (37,947 %) volt. A magasabb

értéket az ammónia mellett feltételezhetően a zeolitban zárványozott víz okozhatta. A magasabb hőmérsékleten a TG-én (799,9 ºC és 859,9 ºC) mért súlycsökkenés a szulfát bomlásával hozható összefüggésbe. A réz-szulfát hőbomlása során réz-oxid, kén-dioxid és oxigén keletkezik. Ez a reakció 653-720 °C hőmérsékleten megy végbe (URL[7]).

A vizsgálatok megerősítik, hogy a réz-tetramin-szulfátnak a növény felületére történő kipermetezésével a tenyészidőszak hőmérsékleti körülményei között a vegyület stabil marad, nem szenved káros átalakulást, nem bomlik el.

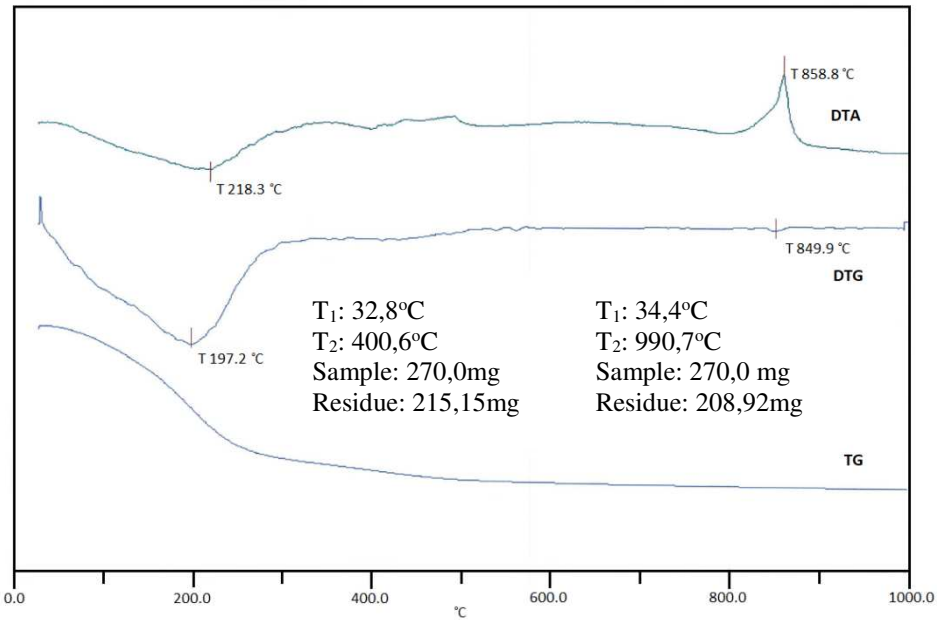
5.1.2. Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit és az ioncserélt zeolit derivatográfiás vizsgálata

5.1.2.1. Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit derivatográfiás vizsgálata

Szükségesnek tartottuk megvizsgálni, hogy a réz-tetramin kation ioncsere hatására történik-e változás a zeolit szerkezetében. A nyomon követése céljából szükséges, hogy összehasonlítsuk az ioncserére alkalmazott szintetizált zeolit derivatogrammjával. A vizsgált Zeolon P4A típusú zeolit negatív helyeit Na^+ kationok kötik le. A 24. ábrán a Zeolon P4A típusú zeolitnak a hőmérséklet növelésének hatására bekövetkező változásait a TG, DTG és DTA görbék mutatják.

A TG görbe alapján a zeolit csatornáiban, valamint a nagy adszorpciós kapacitású felületén különböző kötésben jelenlévő víz található: A víz leadása nem köthető egy adott hőmérséklethez, hanem egy hőmérsékleti tartományban, megközelítőleg 400 ºC-ig történik, melynek a mért mennyisége 20,3 m% volt. Az endoterm folyamatú, elhúzódó

vízleadás maximuma a DTA görbe alapján 218,3 °C-on, a DTG görbe alapján 197,2 °C-on történt. A további felfűtés hatására a DTA görbe 858,8 °C-on exoterm reakciót mutat, ez a DTG görbe alapján 2.3 m%-os tömegcsökkenést jelent (feltételezhető, hogy csatornákban maradt felesleges nátrium-hidroxiddal hozható összefüggésbe).



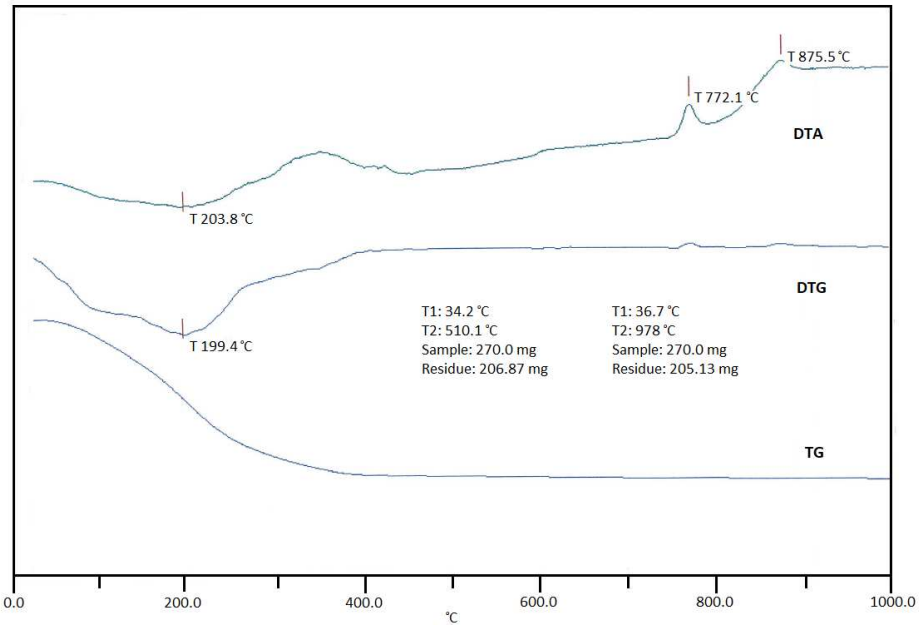
24. ábra: A Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit derivatogrammja (Pannon Egyetem Anyagtudományi Intézet)
Figure 24.: Derivatogram of Zeolone P4A type synthesized zeolite (Institute of Materials Science, University of Pannonia)

Összegzés: A szintetizált zeolitban különböző formákban megkötött vízleadása fokozatosan 400 °C-ig történik, a víz nagyrésze reverzibilisen kötődik meg.

5.1.2.2. Réz-aminnal –ioncserélt szintetizált zeolit derivatográfiás vizsgálata

A réz-tetramin-szulfáttal kezelt Zeolon P4A típusú zeolit derivatogrammját mutatja a 25. ábra. 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. Az ioncserére használt réz-tetramin-szulfát oldatnak a pH-ja 9,3 volt. A 9,3-as pH értéken a réz-tetramin komplex mellett a triamin- komplex is jelen van (melléklet 1. ábra).



25. ábra: Réz-tetramin szulfáttal ioncserélt Zeolit derivatogrammja
Figure 25.: Derivatogram of Zeolite ion-exchanged with copper-tetramine sulfate

A réz-tetramin-szulfátnak a DTA görbéje négy határozott endoterm csúcson mutatta az ammónia molekulák fokozatos leadását (23. ábra). Abban az esetben, ha a réz-tetramin-komplex vegyülettel végezzük a zeoliton az ioncserét, akkor 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 ^{o}C-on jelent meg, mely kismértékű tömegnövekedést eredményezett. Feltételezhetően ez a réznek azoxidációs folyamatával értelmezhető.

Az ioncsere után a zeolitnak a mért réz tartalma 4.98 m% (ICP mérés), a nitrogén tartalma 3.76 % volt. A derivatográfba bemért ioncserélt zeolit tömege 270 mg, ennek megfelelően a számított ammónia tömege 12,35 mg. A vizsgálat során az 510,1 ^{o}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 %).

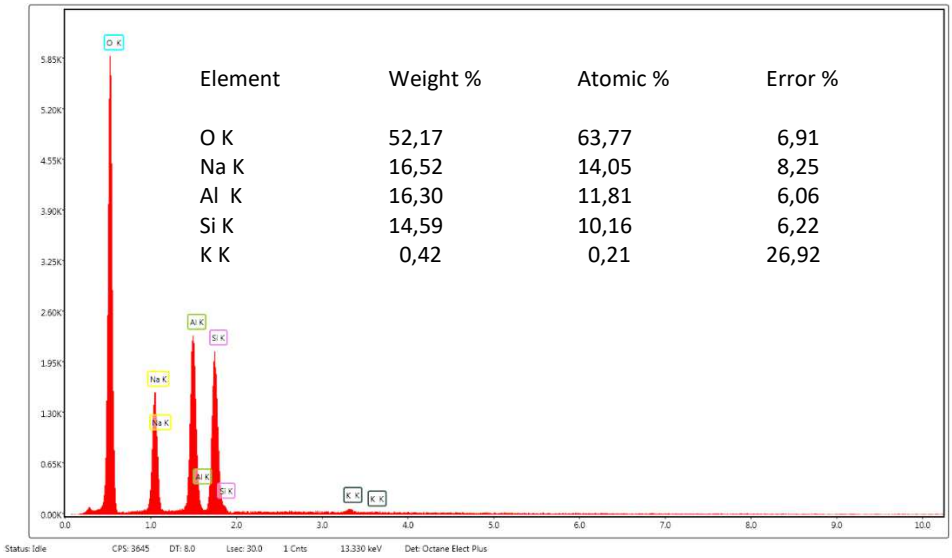
Összegzés: A réz-tetramin-komplex derivatográfiás vizsgálata alapján az ammónia leadása négy hőfokon történt, jól elkülöníthető csúcsokban jelentkezett. A réz-tetraminnal-ioncserélt zeolit esetében a réz leadása fokozatosan egyetlen jellemző csúcson keresztül történt.

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

5.2.1. Zeolon P4A zeolit (EDX) vizsgálata

A Zeolon P4A típusú szintetizált zeolit EDX spektrumát mutatja a 26. ábra. Az EDX felvétel alapján jól látható, 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.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



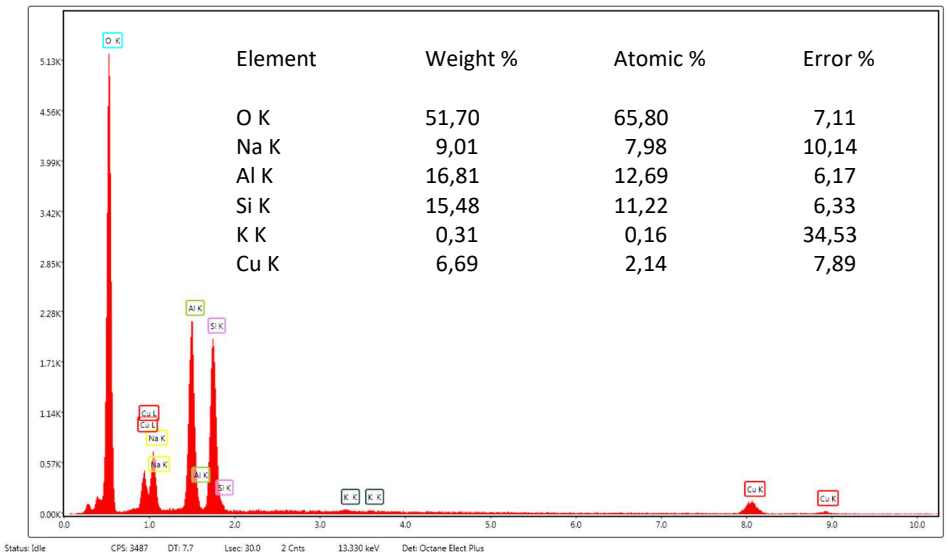
26. ábra: A Zeolon P4A szintetizált zeolit EDX spektruma
Figure 26.: EDX spectrum of Zeolone P4A synthesized zeolite

Összegzés: Az energiadiszperz röntgenanalitikai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a szintetizált zeolitban a Si:Al aránya az irodalmi értékeknek megfelelően a vizsgálataink során is megközelítőleg 1 értékű.

5.2.2. Réz ioncserélt szintetizált Zeolit (EDX) vizsgálata

Az EDX felvétel alapján megbízható képet kapunk az ioncsere folyamatáról, mértékéről (27. ábra).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



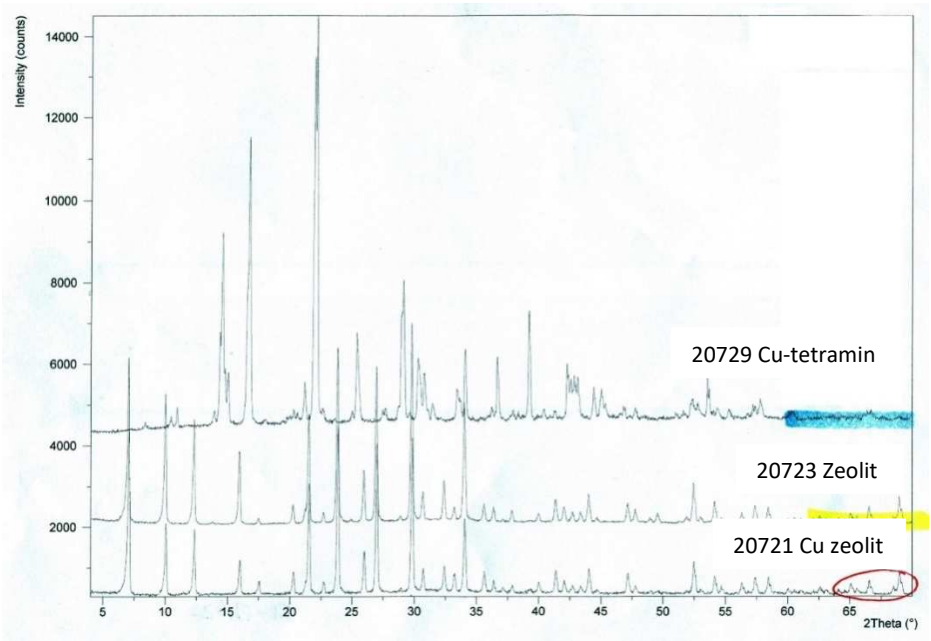
27. ábra: réz-tetramin-szulfáttal ioncserélt zeolit EDX spektruma
Figure 27.: EDX spectrum of zeolite ion-exchanged with copper tetramine sulfate

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.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Minőségi fázisanalitikai vizsgálatok történtek a Cu-tetramin, a zeolit és a Cu-zeolit minták esetén egyaránt. A 28. ábrán együtt látható a három különböző minta XRD felvétele.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



28. ábra. A Cu-tetramin, a zeolit és a Cu-zeolit minták XRD felvétele
Figure 28.: XRD uptake of Cu-tetramine, zeolite and Cu-zeolite samples

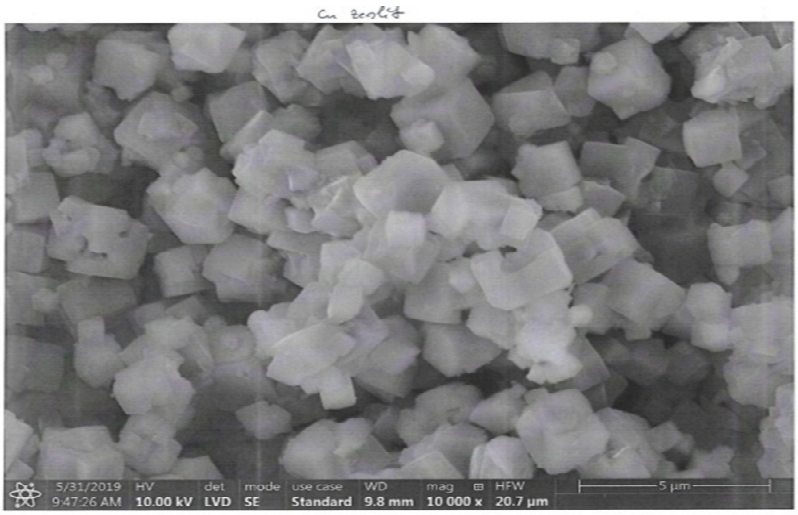
Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a zeolit és a Cu-tetraminnal-ioncserélt zeolit diffraktogrammja gyakorlatilag teljesen megegyezik, mind a diffrakciós csúcsok helyét, mind azok intenzitás-arányát illetően. Ez fontos, mert amennyiben szilárd oldat alakulna ki a Cu beépülésének következtében, úgy a rács-torzulás miatt a d síkháló távolság értékeiben 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.

5.3. Pásztázó elektronmikroszkóp energiadiszperzív röntgen-analizátor (SEM-EDX) felvétel, elemzés

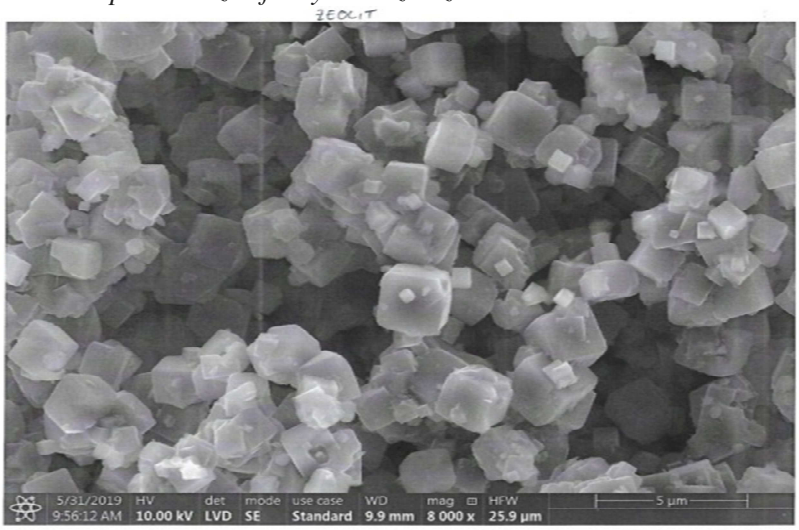
Az SEM vizsgálat (29. és 30. ábra) azt mutatta, hogy a Cu-eloszlás a zeolitban teljesen homogén. A zeolitban nem tapasztalhatók lokális

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

dúsulások, a réz nem a zeolitcsatornákban helyezkedik el. Az egyedi szemcsék morfológiájában nem látszik különbség, ez is arra utal, hogy a Cu nem épül be a zeolit rácsszerkezetébe. A képek alapján jól látszik, hogy a zeolitok szemcsemérete 5 µm alatti, ami jól mutatja, hogy az ioncsere folytán sem a méretben, sem az alakban nem történt változás.



29. ábra: A szintetizált zeolit alakja és mérete
Figure29.: Shape and size of a synthesized zeolite



30. ábra: A réz-tetraminnal- ioncserélt zeolit szemcsék alakja és mérete
Figure 30.: Shape and size of copper-tetramine-ion-exchanged zeolite particles

5.4. Nagyüzemi lombkezelési kísérletek eredményei, értékelésük

A lombkezelési kísérleteket a Tolna-megyei Regölyben, három éven keresztül 2011-ben, 2012-ben, és 2014-ben, mészlepedékes csernozjom talajon őszi búzánál bokrosodáskori és virágzáskori fenológiai fázisban végeztük. A kezeléseket réz-tetramin-szulfáttal és réz-ioncserélt szintetizált zeolittal végeztük. A betakarítás során vizsgáltuk a hozamot, a nyersfehérje-, a sikér-, és a keményítő tartalmát.

A kezelések hatékonyságának megállapítására elvégeztem az évenkénti valamint a három kísérleti év átlagában a statisztikai értékelést is.

5.4.1. A réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatása a búzatermesztésre a három vizsgált kísérleti évben

5.4.1.1. A hozam vizsgálata (fajlagos hozam, t/ha)

Vizsgáltam az őszi búza lombkezelésére használt réz-ioncserélt-zeolit és réz-tetramin-szulfátnak a hatását a hozamra (fajlagos hozam, t/ha). A kísérlet során mért adatok a melléklet 1. és 2. táblázatában találhatóak. Az egyes kezelésnagyságok adataiból számított variációs koefficiens értéke minden kezelésnél 10% alatti (3% és 6% közötti), azaz a hozamok kezelésenként homogén sokaságot alkotnak, így megállapítható, hogy a hozamok esetén a kezelésenkénti adatsokaság jellemzésére a számtani átlag használható. A szignifikáns differenciák ($SZD_{95\%}$) segítségével meghatároztam, hogy a kontrolhoz képest a kezelések mennyire hatásosak. A réz-ioncserélt-zeolitnak (10. táblázat), a réz-tetramin-szulfátnak (11. táblázat) a hozamra gyakorolt hatásának a statisztikai adatait mutatom be.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

10. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a hozamra, statisztikai adatok
Table 10.: Effect of copper ion-exchanged zeolite treatments on yield, statistical data

Év	***réz (kg/ha)***	***Átlag hozam (t/ha)***	***Szórás (t/ha)***	***CV (%)***	**SzD5%** ***(t/ha)***
2011	0	5,99	0,21	3,46	0,2426
	0,1	5,98	0,21	3,53	
	0,3	6,03	0,13	2,22	
	0,5	6,30	0,18	2,79	
	1	6,50	0,22	3,41	
	2	6,72	0,23	3,35	
2012	0	5,88	0,38	6,51	0,2993
	0,1	5,89	0,20	3,32	
	0,3	6,19	0,25	4,04	
	0,5	6,35	0,24	3,71	
	1	6,48	0,16	2,45	
	2	6,58	0,18	2,69	
2014	0	5,80	0,39	6,70	0,3102
	0,1	6,08	0,21	3,44	
	0,3	6,27	0,28	4,50	
	0,5	6,41	0,30	4,76	
	1	6,21	0,12	1,88	
	2	6,16	0,07	1,12	
2011-2014 három év átlaga	**0**	**5,89**	**0,10**	**1,63**	**0,221**
	0,1	**5,98**	**0,10**	**1,59**	
	0,3	**6,16**	**0,12**	**2,00**	
	0,5	**6,35**	**0,05**	**0,85**	
	1	**6,40**	**0,16**	**2,56**	
	2	**6,49**	**0,29**	**4,49**	

A 10. táblázatban bemutatott statisztikai adatok jól mutatják, hogy a réz-tetraminnal ioncserélt-zeolitnak a lombtrágyakénti felhasználásával a hozamok a növekvő réz dózisok hatására növekedtek. A kontrolhoz képest a legnagyobb növekedést 2012-es évben 2,0 kg/ha réz dózisnál kaptuk.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

11. táblázat: A réz-tetramin-szulfát kezelések hatása a hozamra, statisztikai adatok
Table 11.: Effect of copper tetramine sulfate treatments on yield, statistical data

Év	**réz** *(kg/ha)*	*Átlag (t/ha)*	*Szórás (t/ha)*	*CV (%)*	**SzD5%** *(t/ha)*
2011	0	6,27	0,37	5,86	0,3202
	0,1	6,08	0,14	2,36	
	0,3	6,29	0,28	4,39	
	0,5	6,36	0,18	2,89	
	1	6,45	0,33	5,14	
	2	6,41	0,19	2,95	
2012	0	5,82	0,41	7,01	0,3163
	0,1	6,08	0,21	3,44	
	0,3	6,27	0,28	4,50	
	0,5	6,41	0,30	4,76	
	1	6,21	0,12	1,88	
	2	6,16	0,07	1,12	
2014	0	6,30	0,17	2,67	0,1785
	0,1	6,47	0,16	2,47	
	0,3	6,42	0,18	2,87	
	0,5	6,56	0,14	2,17	
	1	6,76	0,09	1,35	
	2	6,80	0,11	1,58	
2011-2014 három év átlaga	**0**	**6,13**	**0,27**	**4,39**	0,2827
	0,1	**6,21**	**0,22**	**3,61**	
	0,3	**6,33**	**0,08**	**1,30**	
	0,5	**6,44**	**0,10**	**1,62**	
	1	**6,47**	**0,27**	**4,24**	
	2	**6,46**	**0,32**	**5,02**	

A 11. táblázatban bemutatott statisztikai adatok alapján látható, hogy a réz-tetramin-szulfát kezelések hatására a kontrolhoz képest a hozamok növekedtek. Jelentősebb hozamnövekedést a 2014-es évben értünk el. A 2014-es év kedvező időjárása biztosította a levéltrágyának a növényzeten történő kedvezőbb felvételét.

A kezelések optimális nagyságának meghatározásához először a mért hozam-adatok és a dózis-nagyságok kapcsolatát számszerűsítettem, ezután illesztettem a regressziós görbét. A regressziós függvényben x jelöli a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát hatóanyagot, y jelöli a mért hozamot, az eredményváltozót (12. és 13. táblázat). A réz-ioncserélt-zeolit kezelés hatására 2011-ben a regressziós függvény: $y = -0{,}1571x^2 + 0{,}712x + 5{,}9298$, mely szerint a maximális terméshozam a 2,3 kg/ha kezelés esetén érhető el, a determinációs együttható $R^2 = 0{,}9636$, azaz a kezelés 96,36%-ban határozza meg a termés mennyiségét. 2012-ben a regressziós függvény $y = -0{,}3192x^2 + 0{,}9891x + 5{,}8684$, a determinációs együttható $R^2 = 0{,}9642$, ebben az évben a maximális termés mennyiséget már az 1,55 kg/ha dózissal értük el. 2014-es adatokra illesztett regressziós $y = -0{,}3387x^2 + 0{,}7603x + 5{,}962$, $R^2 = 0{,}5494$ regressziós együtthatóval, a maximális terméshozam az 1,12 kg/ha-s dózisnál van.

12. Táblázat: Réz-ioncserélt-zeolit, regressziós függvény, determinációs együttható, optimális dózis
Table 12.: Copper ion-exchanged zeolite, regression function, coefficient of determination, optimal dose

év	regressziós függvény	determinációs együttható	**optimálisdózis**
2011	$y = -0{,}1571x^2 + 0{,}712x + 5{,}9298$,	$R^2 = 0{,}9636$	**2,3 kg/ha**
2012	$y = -0{,}3192x^2 + 0{,}9891x + 5{,}8684$	$R^2 = 0{,}9642$	**1,55 kg/ha**
2014	$y = -0{,}3387x^2 + 0{,}7603x + 5{,}962$	$R^2 = 0{,}5494$	**1,12 kg/ha**
3 év átlaga	$y = -0{,}2717x^2 + 0{,}8204x + 5{,}9201$	$R^2 = 0{,}9485$	**1,51 kg/ha**

Ha a három év adatait együtt vizsgáljuk, akkor a regressziós függvény $y = -0{,}2717x^2 + 0{,}8204x + 5{,}9201$, a determinációs együttható

pedig $R^2 = 0,9485$. A három év átlagában az 1,51 kg/ha-s kezelés esetében volt a termésátlag maximális, és a kezelés 94,85%-ban határozza meg az átlagtermés alakulását (31. ábra).

A réz-tetramin-szulfát kezelések hatására a dózis és a hozam közötti kapcsolatot vizsgálva az alábbi eredményeket kaptam (13. táblázat).

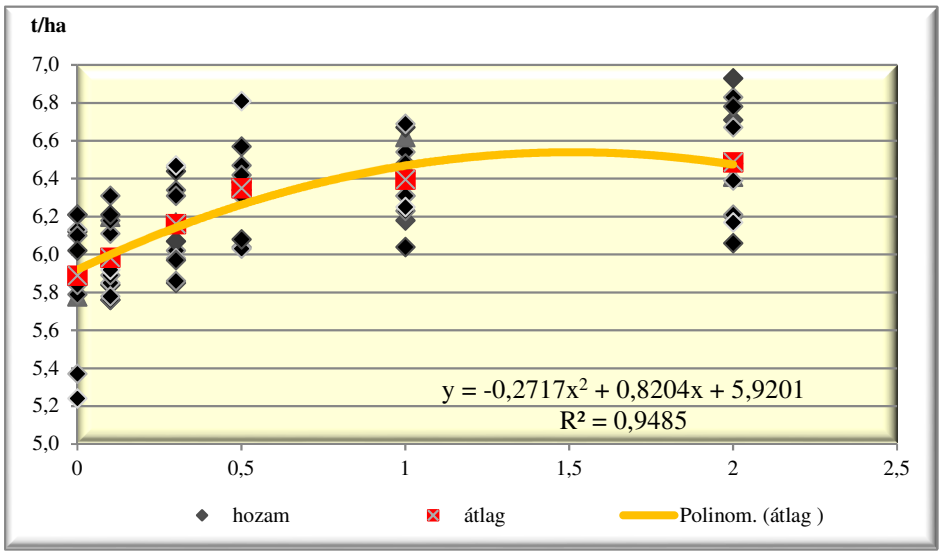
13. Táblázat: Réz-tetramin-szulfát, regressziós függvény, determinációs együtthatója, optimális dózis
Table 13.: Copper tetramine sulphate, regression function, coefficient of determination, optimal dose

év	regressziós függvény	determinációs együttható	**optimális dózis**
2011:	$y = -0,2135x^2 + 0,5739x + 6,1558$	$R^2 = 0,9453$	**1,34 kg/ha**
2012:	$y = -0,3301x^2 + 0,739x + 5,9711$	$R^2 = 0,5496$	**1,12 kg/ha**
2014:	$y = -0,1597x^2 + 0,5578x + 6,3302$	$R^2 = 0,9313$	**1,75 kg/ha**
3 év átlaga	$y = -0,2135x^2 + 0,5739x + 6,1558$	$R^2 = 0,9453$	**1,34 kg/ha**

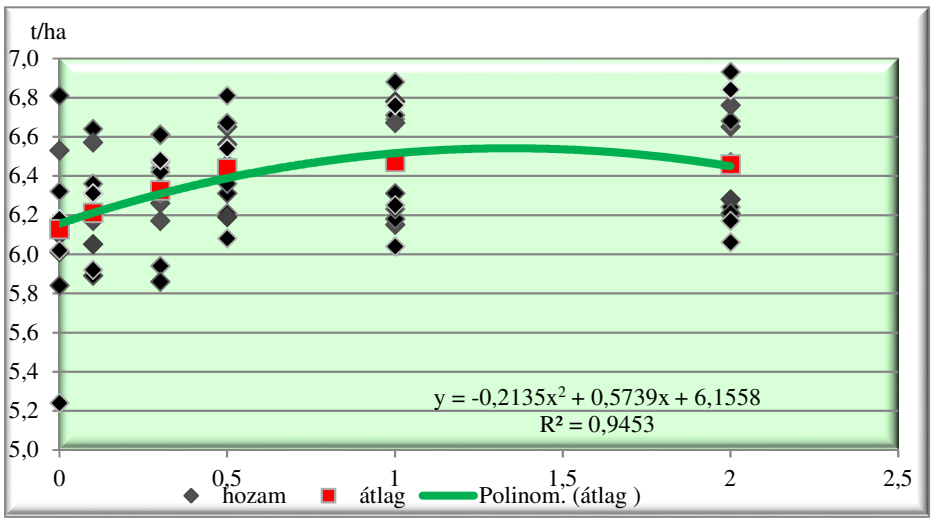
A három év átlagában az $y = -0,2135x^2 + 0,5739x + 6,1558$ regressziós függvénnyel írható le a termésátlag alakulása, a determinációs együttható $R^2 = 0,9453$. a maximális termésmennyiség 1,34 kg/ha-s dózissal érhető el (32. ábra).

A réz-tetramin-szulfátnak és a réz-tetraminnal ioncserélt szintetizált zeolitnak a hozamra való összevetését mutatja a 33. ábra.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

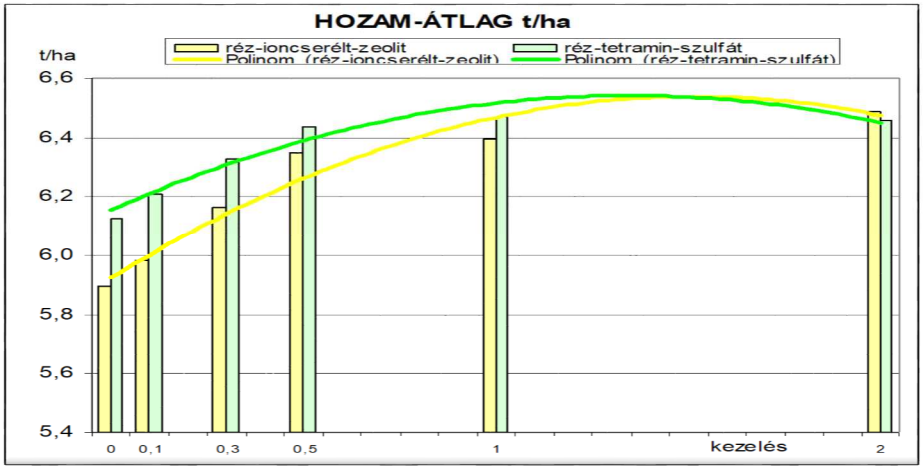


31. ábra: A réz-ioncserélt-zeolit dózisok hatása a hozamra (három év átlaga)
Figure 31.: Effect of copper ion-exchanged zeolite doses on yield (three-year average)



32. ábra: A réz-tetramin-szulfát dózisok hatása a hozamra (három év átlaga)
Figure 32: Effect of copper tetramine sulfate doses on yield (three-year average)

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



33. ábra: A két kezelés hatása a hozamra – összevetés (három év átlaga)
Figure 33.: Effect of the two treatments on yield - comparison (three-year average)

Összeségében a hozamra vonatkozóan: a réz-tetramin-szulfáttal és réz-tetraminnal incserélt zeolittal történő kezelés hatására a hozamok a kontrolhoz képest jelentősen növekedtek. A nagyobb arányú hozamnövekedést a réz-tetraminnal ioncserélt zeolittal történő kezelés adta. Az 1,0 kg/ha-nál magasabb hozamnövekedést a réz-tetraminnal ioncserélt zeolit esetén kaptam.

A hozam vizsgálat során nyert adatok statisztikai kiértékelése:

Külön elemeztem a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatását. A különböző dózisú anyagokkal történt kezelések hatásának kimutatására egytényezős varianciaanalízist használtam (melléklet 3. és 4. táblázat). Évenkénti és a 3 év adatainak számtani átlagára variancia analízissel 95%-os valószínűségi szinten F próbával kimutattam, hogy a kezelések valóban hatnak-e a vizsgált hozam-tényezőre.

A **réz-ioncserélt-zeolittal** történő kezelések hatására 2011. évben 0,5 kg/ha és annál nagyobb dózisok, addig 2012. és 2014. évben, valamint a három év átlagában 0,3 kg/ha és annál nagyobb réz dózisok hatására növekedtek szignifikánsan a hozamok (10. táblázat).

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 kezeléseknél a réz-tetramin-szulfát jobban növeli a termésátlagot.

Összességében a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések nagysága 1,3 – 1,5 kg/ha dózisban javasolható, közöttük a választást gyakorlatban a pillanatnyi elérhetőség, valamint az ár befolyásolhatja csak, bármelyiknek használata növeli a hozamot.

5.4.1.2. Nyersfehérje tartalom

Az őszi búza esetén a réz-ioncserélt-zeolittal és a réz-tetramin-szulfáttal történő levélkezelések hatásának értékelése a nyers fehérje tartalomra (%) az alábbiak szerint kerültek összefoglalásra. A kísérlet során mért adatok a melléklet 5. és a 6. táblázatában találhatók. Az egyes kezelés-nagyságok adataiból számított variációs koefficiens értéke minden kezelésnél 10% alatti (2% és 5% közötti), azaz a nyersfehérje %-ok kezelésenként homogén sokaságot alkotnak, így megállapítható, hogy a nyersfehérje % esetén a kezelésenkénti adatsokaság jellemzésére a számtani átlag használható.

A különböző dózisú anyagokkal történt kezelések hatásának kimutatására egytényezős varianciaanalízist használtam (melléklet 7. és 8. táblázat). A 3 év adataira és azok számtani átlagára varianciaanalízissel 95%-os valószínűségi szinten F próbával kimutattam, hogy a kezelések valóban hatnak a vizsgált nyersfehérje %-ra, a szignifikáns differenciák ($SZD_{95\%}$) segítségével meghatároztam, hogy a kontrolhoz képest a kezelések mennyire hatásosak (14. és 15. táblázat).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

14. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a fehérje %-ra
Table 14.: Effect of treatments with copper ion-exchanged zeolite on % protein

Év	***réz (kg/ha)***	***Átlag (%)***	***Szórás (%)***	***CV (%)***	**SzD$_{5\%}$ *(t/ha)***
2011	0	11,47	0,10	0,83	0,1839
	0,1	11,44	0,06	0,49	
	0,3	11,90	0,13	1,08	
	0,5	12,39	0,11	0,87	
	1	12,70	0,18	1,42	
	2	13,02	0,13	1,00	
2012	0	11,47	0,10	0,83	0,1497
	0,1	11,44	0,06	0,49	
	0,3	11,90	0,13	1,08	
	0,5	12,39	0,11	0,87	
	1	12,70	0,18	1,42	
	2	13,02	0,13	1,00	
2014	0	12,45	0,07	0,54	0,1436
	0,1	12,48	0,11	0,90	
	0,3	12,60	0,08	0,62	
	0,5	12,85	0,14	1,10	
	1	13,54	0,16	1,19	
	2	13,92	0,12	0,84	
2011-2014 három év átlaga	**0**	**12,24**	**0,69**	**5,61**	**0,6724**
	0,1	**12,22**	**0,69**	**5,61**	
	0,3	**12,46**	**0,50**	**4,05**	
	0,5	**12,74**	**0,31**	**2,44**	
	1	**13,28**	**0,50**	**3,78**	
	2	**13,62**	**0,52**	**3,80**	

A nyersfehérje tartalmakat vizsgálva megállapítható, hogy a réz-tetraminnal ioncserélt zeolit kezelés hatására, azok 0,1 kg/ha-nál nagyobb réz-dózisok hatására növekedtek.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

15. táblázat: A réz-tetramin-szulfáttal történt kezelések hatása a fehérje %-ra
Table 15.: Effect of treatments with copper tetramine sulfate on % protein

Év	**réz (kg/ha)**	***Átlag (%)***	***Szórás (%)***	***CV (%)***	**SzD$_{5\%}$ *(t/ha)***
2011	0	12,71	0,18	1,43	0,2640
	0,1	12,75	0,16	1,22	
	0,3	12,75	0,16	1,22	
	0,5	13,12	0,35	2,68	
	1	13,46	0,25	1,87	
	2	13,73	0,10	0,76	
2012	0	11,47	0,14	1,20	0,1684
	0,1	11,53	0,08	0,68	
	0,3	11,53	0,08	0,68	
	0,5	12,19	0,20	1,62	
	1	12,27	0,14	1,14	
	2	12,40	0,16	1,25	
2014	0	12,51	0,03	0,27	0,1217
	0,1	12,50	0,03	0,21	
	0,3	12,50	0,03	0,21	
	0,5	13,02	0,10	0,80	
	1	13,12	0,10	0,76	
	2	13,18	0,19	1,44	
2011-2014 évek átlaga	**0**	**12,23**	**0,66**	**5,43**	**0,7674**
	0,1	**12,26**	**0,65**	**5,27**	
	0,3	**12,26**	**0,65**	**5,27**	
	0,5	**12,78**	**0,51**	**3,99**	
	1	**12,95**	**0,61**	**4,74**	
	2	**13,10**	**0,67**	**5,11**	

A kezelések optimális nagyságának meghatározásához először a mért fehérje %-os adatok és a dózis-nagyságok kapcsolatát számszerűsítettem, ezután illesztettem a regressziós görbét. A regressziós függvényben x jelöli a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát hatóanyagot, y jelöli a mért nyersfehérje %-ot, az eredményváltozót (16. és 17. táblázat). A legjobban illeszkedő görbék maximumhelyeit is kiszámoltam.

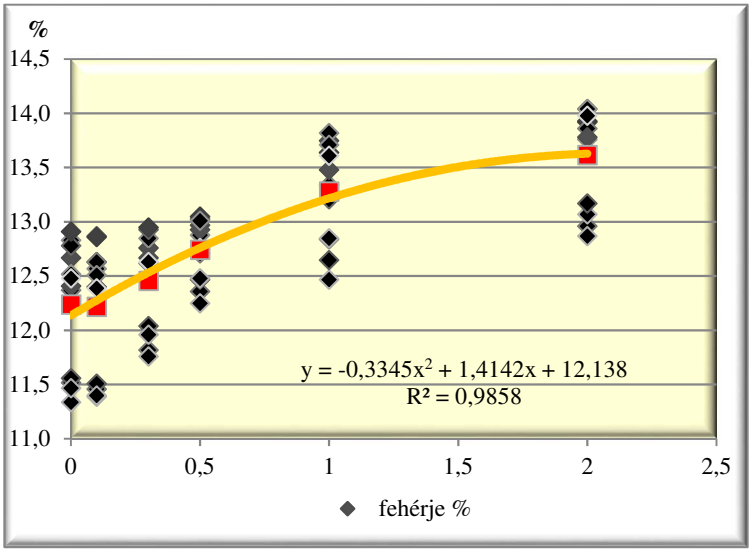
DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

A réz-ioncserélt-zeolit kezeléseknél a dózis és a fehérje % közötti kapcsolatot mutatja a 16. táblázat.

16. Táblázat: Réz-ioncserélt-zeolit, regressziós függvény, determinációs együttható, optimális dózis
Table 16: Copper ion-exchanged zeolite, regression function, coefficient of determination, optimal dose

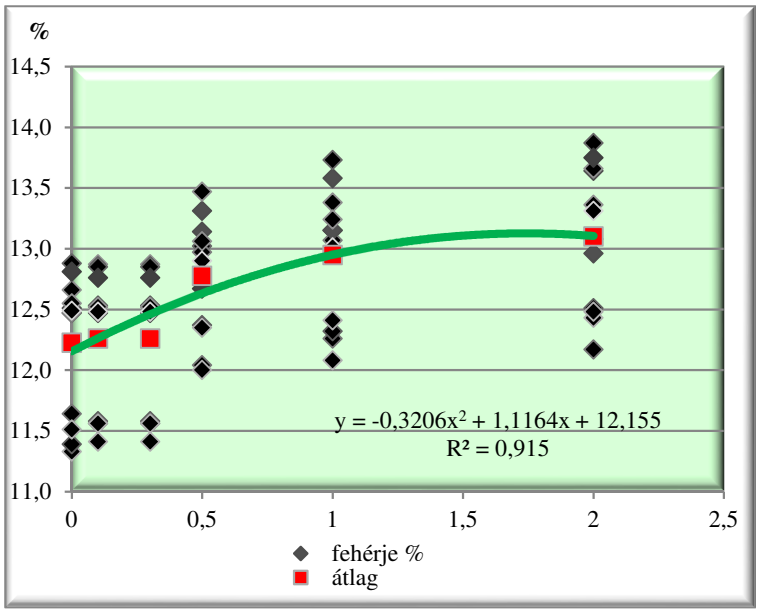
év	regressziós függvény	determinációs együttható	**optimális dózis**
2011	$y = -0{,}1587x^2 + 0{,}9486x + 12{,}675$	$R^2 = 0{,}9514$	**2,99 kg/ha**
2012	$y = -0{,}5793x^2 + 1{,}9667x + 11{,}391$	$R^2 = 0{,}9722$	**1,72 kg/ha**
2014	$y = -0{,}2656x^2 + 1{,}3273x + 12{,}346$	$R^2 = 0{,}974$	**2,49 kg/ha**
3 év átlaga	$y = -0{,}3345x^2 + 1{,}4142x + 12{,}138$	$R^2 = 0{,}9858$	**2,11 kg/ha**

Mind a három év eredményei alapján **nagyon szoros a kapcsolat a kezelés és a fehérjetartalom között**, a 3 éves átlagadatok esetében 98,58 %-ban határozza meg a fehérje %-t a réz-ioncserélt-zeolit kezelés (34. ábra).

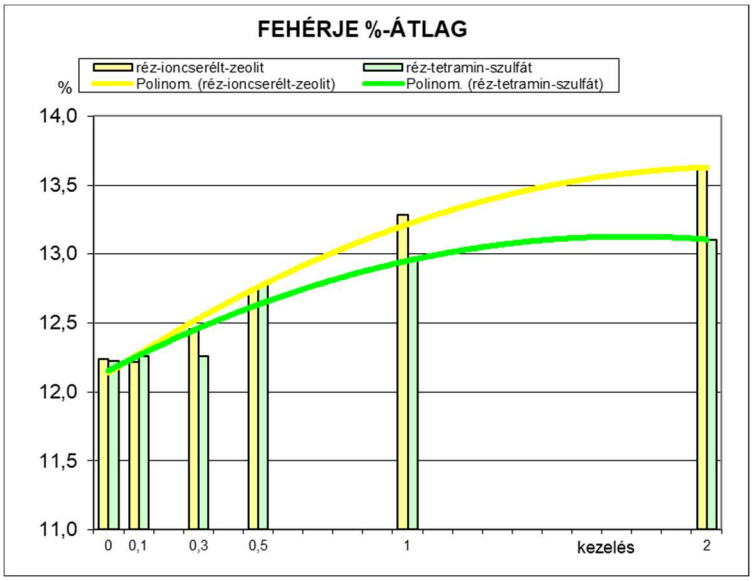


34. ábra: A réz-ioncserélt-zeolit dózisok hatása a fehérje %-ra (három év átlaga)
Figure 34.: Effect of copper ion-exchanged zeolite doses on % protein (three-year average)

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



35. ábra: A réz-tetramin-szulfát dózisok hatása a fehérje %-ra (három év átlaga)
Figure 35.: Effect of copper tetramine sulfate doses on % protein (three-year average)



36. ábra: A két kezelés hatása a fehérje %-ra – összevetés (három év átlaga)
Figure 36.: Effect of the two treatments on% of protein - comparison (three-year average)

A 34., 35., 36. ábrán jól látható, hogy a réz-tetramin-szulfát és a réz tetraminnal ioncserélt zeolit hatására a hozamok maximum görbe alapján növekedtek. A magasabb dózisoknál 2,0 kg/ha felett a búza fehérjetartalmának csökkenését kaptuk. A két kezelést összevetve jól látható, hogy a réz-tetraminnal ioncserélt zeolit adta a kedvezőbb nyersfehérjetartalom növekedést.

A réz-tetramin-szulfát kezelések hatására a dózis és a fehérje közötti kapcsolatot mutatja a 17. táblázat.

17. Táblázat: Réz-tetramin-szulfát, regressziós függvénye, determinációs együtthatója, optimális dózisa
Table 17.: Copper-tetramine-sulphate, regression function, coefficient of determination, optimal dose

év	regressziós függvény	determinációs együttható	**optimális dózis**
2011	$y = -0{,}2198x^2 + 0{,}9915x + 12{,}638$	$R^2 = 0{,}9615$	**2,26 kg/ha**
2012	$y= 0{,}4147x^2 + 1{,}3239x + 11{,}405$	$R^2 = 0{,}8777$	**1,60 kg/ha**
2014	$y = -0{,}3274x^2 + 1{,}0339x + 12{,}422$	$R^2 = 0{,}8654$	**1,58 kg/ha**
3 év átlaga	$y = -0{,}3206x^2 + 1{,}1164x + 12{,}155$	$R^2 = 0{,}915$	**1,74 kg/ha**

A vizsgált három év átlag nyersfehérje tartalma és a kijuttatott réz-tetramin-szulfát mennyisége között szoros a kapcsolat. A három év átlagadatai esetében a kezelés 91,5%-ban határozza meg a fehérje % alakulását, és maximuma 1,74 kg/ha dózis esetén van (35. ábra).

A nyersfehérje vizsgálat során nyert adatok statisztikai kiértékelése:

Az évenkénti és a 3 év adatainak számtani átlagára varianciaanalízissel 95%-os valószínűségi szinten F próbával kimutattam, hogy a kezelések valóban hatnak a vizsgált hozam-tényezőre. 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 (14. táblázat).

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 dózisnál hatásosabb volt a réz-tetramin-szulfáttal történt kezelésnél (36. ábra).

Összességben a fehérje % maximumát /2,11 kg/ha/ a hozamnál magasabb dózis esetén éri el (hozamra legjobb a kb. 1,5-ös dózis), és a réz-ioncserélt-zeolit hatásosabb, tehát az ezzel az anyaggal való kezelés inkább javasolható.

A réz-tetraminnal-ioncserélt-zeolittal és a réz-tetramin-szufáttal kivitt nitrogén hatása a nyers fehérje tartalomra

A lombkezelés során felhasznált réz-tetramin-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát vegyületformában tartalmaz nitrogént. Felmerülhet az a kérdés, hogy ez a nitrogéntartalom mennyire járulhat hozzá a fehérjetartalom növekedéséhez. A három év átlaghozama és a nyersfehérje tartalma alapján kiszámoltam a hektáronkénti nitrogén hozamot. A búza nyers fehérje és nitrogén tartalma közötti átszámolásnál az 5,7-es faktort használtam. Kiszámoltam a különböző réz-dózisokhoz tartalmazó nitrogén tartalmakat, külön-külön a két anyag esetében. A réz-ioncserélt-zeolit esetében figyelembe vettem, hogy csak 85,5 %-ban tartalmazta a tetramin formát. A két fenológiai fázisban történteken kétszeri alkalmazásnak megfelelően vettem figyelembe a nitrogén tartalmakat (18. táblázat).

18. Táblázat: A két vegyület nitrogéntartalma és a hektáronkénti nitrogén hozama
Table: 18. Nitrogen content of the two compounds and nitrogen yield per hectare

Réz dózis kg/ha	Vegyületek nitrogén tartalma kg/ha /két kezelés/		Hektáronkénti nitrogén hozam kg/ha	
	Cu-amin-zeolit	Cu-tetramin-szulfát	Cu-amin-zeolit	Cu-tetramin-szulfát
0	-	-	126,48	131,52
0,1	0,15	0,176	128,20	133,57
0,3	0,44	0,52	134,65	136,15
0,5	0,74	0,88	141,90	143,90
1,0	1,5	1,76	149,11	146,99
2,0	3,0	3,52	155,08	148,46

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a kontrolhoz képest a kezelések hatására mindkét vegyület formánál jelentős nitrogén tartalom növekedés érhető el. A termék nitrogén tartalmának növekedése legnagyobb mértékben a két vegyület hatásának köszönhető, kis mértékben a vegyületek nitrogén tartalma is segítheti a növekedést. A lombkezeléseknél a kijuttatott anyagnak kb. 50 százaléka nem a növényzetre kerül, így a vegyületek nitrogén tartalmának a termék nitrogén tartalmához való hozzájárulása is kisebb.

5.4.1.3. Sikértartalom

A kísérletek során megvizsgáltuk, hogy a lombkezelésben használt réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát különböző dózisai milyen mértékben hatnak a sikér %-ra. A kísérlet során mért adatok a melléklet 9. és 10. táblázatában találhatók. Az egyes kezelés-nagyságok adataiból számított variációs koefficiens értéke minden kezelésnél 5 % alatti (0,7 % és 5 % közötti), azaz a sikér %-ok kezelésenként homogén sokaságot alkotnak, így megállapítható, hogy a sikér % esetén a kezelésenkénti adatsokaság jellemzésére a számtani átlag használható.

Elemeztem a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatását. A különböző réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát anyagokkal történt kezelések hatásának kimutatására egytényezős varianciaanalízist használtam (melléklet 11. és 12. táblázat). A szignifikáns differenciák ($SZD_{95\%}$) segítségével meghatároztam, hogy a kontrolhoz képest a kezelések hatásosak-e (19. és 20. táblázat).

19. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolittal történt kezelések hatása a sikér %-ra
Table 19.: Effect of treatments with copper ion-exchanged zeolite on gluten%

Év	**réz (kg/ha)**	***Átlag sikér (%)***	***Szórás (%)***	***CV (%)***	**SzD5%** ***(t/ha)***
2011	0	29,50	0,55	1,86	0,5621%
	0,1	29,78	0,43	1,46	
	0,3	30,33	0,41	1,36	
	0,5	30,48	0,22	0,73	
	1	32,48	0,66	2,03	
	2	33,45	0,35	1,05	
2012	0	25,33	0,38	1,49	0,7111%
	0,1	25,70	0,48	1,85	
	0,3	28,60	0,68	2,37	
	0,5	29,73	0,34	1,14	
	1	29,73	0,96	3,22	
	2	31,50	0,41	1,30	
2014	0	29,83	0,78	2,60	0.5371
	0,1	29,93	0,38	1,26	
	0,3	30,53	0,50	1,64	
	0,5	31,68	0,22	0,70	
	1	32,05	0,26	0,83	
	2	33,15	0,21	0,63	
2011-2014 három év átlaga	**0**	**28,22**	**2,51**	**8,89**	**2,0847**
	0,1	**28,47**	**2,40**	**8,42**	
	0,3	**29,82**	**1,06**	**3,55**	
	0,5	**30,63**	**0,98**	**3,21**	
	1	**31,42**	**1,48**	**4,71**	
	2	**32,70**	**1,05**	**3,21**	

A réz-tetraminnal ioncserélt zeolit kezelések hatására a sikértartalmak növekedtek. A növekvő réz dózisok hatására a sikértartalom fokozatos növekedését kaptam. A legjelentősebb sikértartalom növekedést a 2012-es évben a 2 kg/ha réz dózis kezelés adta.

20. táblázat: A réz-tetramin-szulfáttal történt kezelések hatása a sikér %-ra
Table 20.: Effect of treatments with copper tetramine sulfate on% gluten

Év	**réz (kg/ha)**	***Átlag sikér (%)***	***Szórás (%)***	***CV (%)***	**SzD5%** ***(t/ha)***
2011	0	29,23	0,31	1,06	0,4543
	0,1	30,20	0,59	1,95	
	0,3	31,08	0,28	0,89	
	0,5	31,10	0,22	0,69	
	1	31,70	0,43	1,36	
	2	32,23	0,28	0,85	
2012	0	25,28	0,28	1,09	0,6015
	0,1	26,08	0,24	0,91	
	0,3	28,70	0,74	2,59	
	0,5	29,35	0,42	1,43	
	1	29,73	0,71	2,38	
	2	30,60	0,29	0,96	
2014	0	30,15	0,40	1,34	0,4805
	0,1	30,40	0,50	1,63	
	0,3	31,05	0,57	1,83	
	0,5	31,38	0,26	0,84	
	1	31,95	0,19	0,60	
	2	32,10	0,29	0,92	
2011-2014 évek átlaga	**0**	**28,22**	**2,59**	**9,18**	**2,1208**
	0,1	**28,89**	**2,44**	**8,45**	
	0,3	**30,28**	**1,36**	**4,51**	
	0,5	**30,61**	**1,10**	**3,59**	
	1	**31,13**	**1,22**	**3,92**	
	2	**31,64**	**0,90**	**2,86**	

A réz-tetramin-szulfát kezelések hatására a sikértartalmak a kontrolhoz képest emelkedtek. A legjelentősebb sikértartalom emelkedést a 2012. évi kísérletben kaptam.

A kezelések optimális nagyságának meghatározásához először a mért sikér % adatok és a dózis-nagyságok kapcsolatát számszerűsítettem, ezután illesztettem a regressziós görbét. A regressziós függvényben x jelöli a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát hatóanyagot, y jelöli a mért sikér %-ot, az eredményváltozót (21. és 22. táblázat).

21. Táblázat: Réz-ioncserélt-zeolit, regressziós függvénye, determinációs együtthatója, optimális dózisa
Table 21.: Copper ion-exchanged zeolite, regression function, coefficient of determination, optimal dose

év	regressziós függvény	determinációs együttható	**opt.dózis**
2011.	$y = -1{,}2739x^2 + 4{,}7401x + 28{,}262$	$R^2 = 0{,}9783$	**1,86 kg/ha**
2012.	$y = -2{,}2895x^2 + 7{,}4096x + 25{,}654$	$R^2 = 0{,}885$	**1,62 kg/ha**
2014.	$y = -0{,}8349x^2 + 3{,}3494x + 29{,}759$	$R^2 = 0{,}9644$	**2,00 kg/ha**
3 év átlaga	$y = -1{,}2739x^2 + 4{,}7401x + 28{,}262R$	$R^2 = 0{,}9783$	**1,86 kg/ha**

Mindhárom évben nagyon szoros a kapcsolat a kijutatott hatóanyag mennyisége és a sikértartalom között. A három év átlagában a réz-ioncserélt-zeolit mennyisége 97,83 %-ban határozza meg a sikértartalom alakulását (37. ábra).

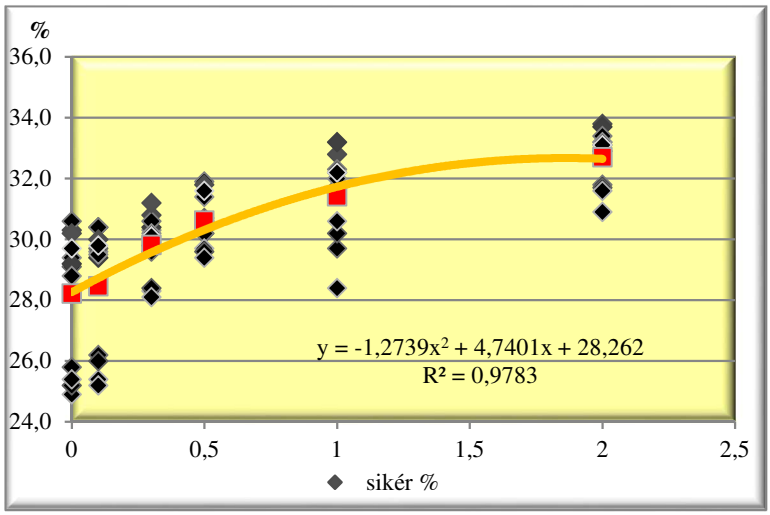
A réz-tetramin-szulfát kezelések és a sikér % közötti kapcsolatot mutatja a 22. táblázat.

22. Táblázat: Réz-tetramin-szulfát, regressziós függvénye, determinációs együtthatója, optimális dózisa
Table 22.: Copper-tetramine-sulphate, regression function, coefficient of determination, optimal dose

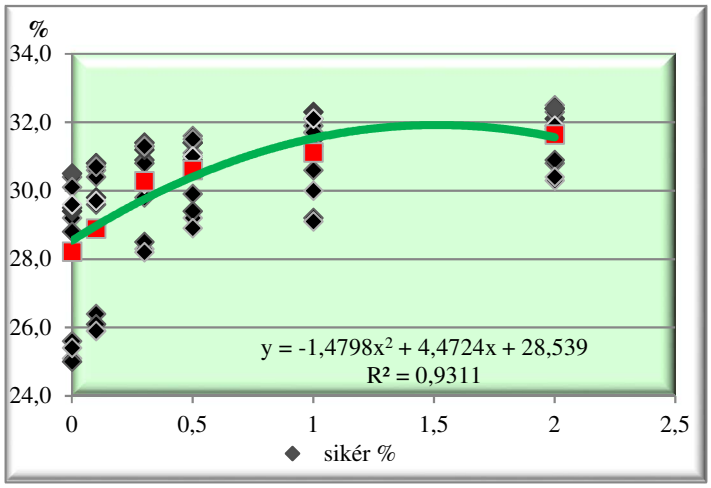
év	regressziós függvény	determinációs együttható	**opt.dózis**
2011.	$y = -1{,}0623x^2 + 3{,}3678x + 29{,}679$	$R^2 = 0{,}9027$	**1,59 kg/ha**
2012.	$y = -2{,}4831x^2 + 7{,}3141x + 25{,}747$	$R^2 = 0{,}8940$	**1,47 kg/ha**
2014.	$y = -0{,}894x^2 + 2{,}7354x + 30{,}19$	$R^2 = 0{,}9913$	**1,53 kg/ha**
3 év átlaga	$y = -1{,}4798x^2 + 4{,}4724x + 28{,}539$	$R^2 = 0{,}9311$	**1,51 kg/ha**

Mind a három évben szoros a kapcsolat a kezelés és a sikértartalom alakulása között, a 3 év átlagában a réz-tetramin-szulfát kezelés 93,11%-ban határozza meg a sikértartalom alakulását (38. ábra).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

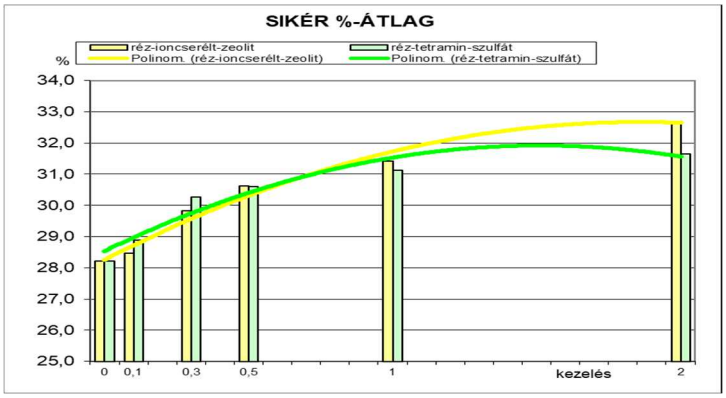


37. ábra: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a sikér %-ra (három év átlaga)
Figure 37.: Effect of copper ion-exchanged zeolite treatments on % gluten (three year average)



38. ábra: A réz-tetramin-szulfát kezelések hatása a sikér %-ra (három év átlaga)
Figure 38.: Effect of copper tetramine sulfate treatments on% gluten (three-year average)

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



39. ábra: A két kezelés hatása a sikér %-ra, összevetés (három év átlaga)
Figure 39.: Effect of the two treatments on% gluten, comparison (three-year average)

Összességében a két kezelést összehasonlítva megállapítható, hogy a réz-tetramin-szulfáttal történő kezelések hatására a kisebb réz dózisok jobban növelték a sikértartalmat, addig az 1,0 kg/ha-nál magasabb réz-dózisoknál már a réz-tetraminnal ioncserélt zeolitnak volt kedvezőbb a hatása.

A sikértartalom vizsgálata során nyert adatok statisztikai 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 sikértartalmak növekedést mutatnak (39. ábra). A réz-tetramin-szulfáttal történő kezelésnél a sikértartalom a maximuma 1,51 kg/ha-os réz dózisnál volt, a réz-ioncserélt-zeolittal alkalmazásával ez 1,86 kg/ha-nál volt.

Összességben a réz-ioncserélt-zeolit 1,51 dózist meghaladó alkalmazása csak akkor javasolható, ha a sikér % mennyiségének növelése a cél, mert ezzel emelhetik a termés minőségét.

5.4.1.4. Keményítő tartalom

Megvizsgáltuk a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát különböző dózisokkal való kezelések hatását a keményítő %-ra. A kísérlet során mért adatok a melléklet 13. és 14. táblázatban találhatóak. Az egyes kezelés-nagyságok adataiból számított variációs koefficiens értéke minden kezelésnél 1% alatti, azaz a keményítő % kezelésenként homogén sokaságot alkotnak, így megállapítható, hogy a keményítő % esetén a kezelésenkénti adatsokaság jellemzésére a számtani átlag használható.

A különböző dózisú anyagokkal történt kezelések hatásának kimutatására egytényezős varianciaanalízist használtam (melléklet 15. és 16. táblázat). A szignifikáns differenciák ($SZD_{95\%}$) segítségével meghatároztam, hogy a kontrolhoz képest a kezelések mennyire hatásosak (23. és 24. táblázat).

23. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a keményítő %-ra
Table 23.: Effect of copper ion-exchanged zeolite treatments on % starch

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Év	*réz (kg/ha)*	*Átlag (%)*	*Szórás (%)*	*CV (%)*	**SzD5%** *(t/ha)*
2011	0	75,20	0,55	0,73	0,4245
	0,1	75,15	0,35	0,47	
	0,3	74,05	0,21	0,28	
	0,5	73,85	0,44	0,59	
	1	73,15	0,17	0,24	
	2	72,88	0,19	0,26	
2012	0	75,63	0,36	0,48	0,3334
	0,1	75,28	0,25	0,33	
	0,3	74,65	0,34	0,46	
	0,5	74,13	0,13	0,17	
	1	73,48	0,30	0,41	
	2	73,20	0,18	0,25	
2014	0	75,28	0,17	0,23	0,1918
	0,1	75,00	0,18	0,24	
	0,3	74,33	0,13	0,17	
	0,5	73,83	0,17	0,23	
	1	73,20	0,14	0,19	
	2	72,90	0,14	0,19	
2011-2014 évek átlaga	**0**	**75,37**	**0,23**	**0,30**	**0,2505**
	0,1	**75,14**	**0,14**	**0,18**	
	0,3	**74,34**	**0,30**	**0,40**	
	0,5	**73,93**	**0,17**	**0,23**	
	1	**73,28**	**0,17**	**0,24**	
	2	**72,99**	**0,18**	**0,25**	

A réz-tetraminnal ioncserélt zeolittal történő lombtrágyázás hatására a növekvő réz dózisok a keményítő tartalom csökkenését eredményezték. A növekvő réz dózisok hatására a nyersfehérje tartalom növekedését kaptuk, a keményítő tartalom arányosan csökkent.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

24. táblázat: A réz-tetramin-szulfát kezelések hatása az őszi búza keményítő %-ra
Table 24.: Effect of copper tetramine sulfate treatments on % starch in winter wheat

Év	**réz (kg/ha)**	***Átlag (%)***	***Szórás (%)***	***CV (%)***	**SzD5%** ***(t/ha)***
2011	0	75,20	0,41	0,54	0,3908
	0,1	74,98	0,39	0,52	
	0,3	73,85	0,26	0,36	
	0,5	73,75	0,37	0,50	
	1	73,00	0,14	0,19	
	2	72,95	0,26	0,36	
2012	0	75,55	0,26	0,35	0,3812
	0,1	75,18	0,17	0,23	
	0,3	74,53	0,28	0,37	
	0,5	74,23	0,48	0,64	
	1	74,13	0,34	0,46	
	2	73,73	0,25	0,34	
2014	0	75,18	0,15	0,20	0,2709
	0,1	74,95	0,13	0,17	
	0,3	73,98	0,21	0,28	
	0,5	73,50	0,29	0,40	
	1	73,45	0,25	0,34	
	2	73,48	0,25	0,34	
2011-2014 évek átlaga	**0**	**75,31**	**0,21**	**0,28**	**0,4469**
	0,1	**75,03**	**0,12**	**0,16**	
	0,3	**74,12**	**0,36**	**0,48**	
	0,5	**73,83**	**0,37**	**0,50**	
	1	**73,53**	**0,57**	**0,77**	
	2	**73,38**	**0,40**	**0,54**	

A réz-tetramin-szulfáttal történő kezelések hatására a növekvő réz dózisok a keményítő tartalom fokozatos csökkenését adták.

A kezelések optimális nagyságának meghatározásához először a mért keményítő % adatok és a dózis-nagyságok kapcsolatát számszerűsítettem, ezután illesztettem a regressziós görbét. A regressziós függvényben x jelöli a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát hatóanyagot, y jelöli a mért keményítő %-ot, az eredményváltozót. A legjobban illeszkedő görbék esetében látható, hogy a keményítőtartalom csökken a görbe minimumpontjáig, majd ismét növekedni kezdett, így

kiszámoltam azt a dózis mennyiséget, ahol a legkevesebb a szemek keményítő tartalma. A réz-ioncserélt-zeolit és a keményítő tartalom közötti kapcsolatot mutatja a 25. táblázat.

25. Táblázat: Réz-ioncserélt-zeolit, regressziós függvénye, determinációs együtthatója, optimális dózisa
Table 25.: Copper ion-exchanged zeolite, regression function, coefficient of determination, optimal dose

év	regressziós függvény	determinációs együttható	**opt.dózis**
2011.	$y = 1{,}0296x^2 - 3{,}221x + 75{,}221$	$R^2 = 0{,}966$	**1,56 kg/ha**
2012.	$y = 1{,}0144x^2 - 3{,}2059x + 75{,}571$	$R^2 = 0{,}9948$	**1,58 kg/ha**
2014	$y = 0{,}982x^2 - 3{,}1277x + 75{,}245$	$R^2 = 0{,}9934$	**1,59 kg/ha**
3 év átlaga	$y = 1{,}0087x^2 - 3{,}1849x + 75{,}346$	$R^2 = 0{,}9898$	**1,58 kg/ha**

Mindhárom évben nagyon szoros a kapcsolat a kijutatott réz-ioncserélt-zeolit mennyisége és az őszi búza keményítő tartalma között. A három év átlagában a réz-ioncserélt-zeolit mennyisége 98,98 %-ban határozza meg a keményítő tartalom alakulását (40. ábra).

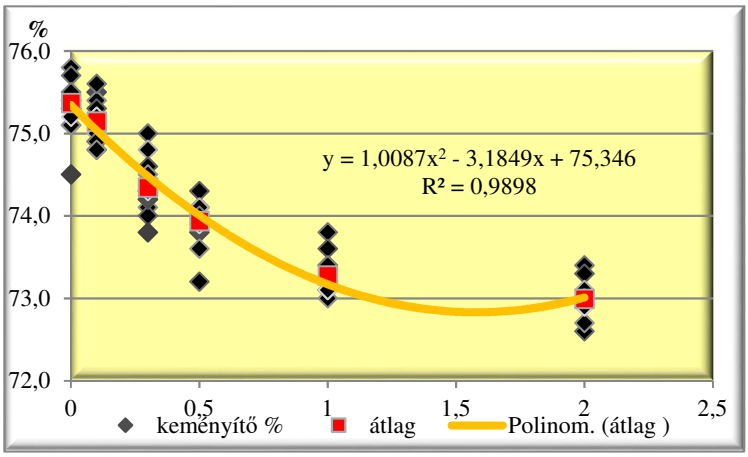
A réz-tetramin-szulfát kezelések és a keményítő tartalom közötti kapcsolatot mutatja a 26. táblázat.

26. táblázat: Réz-tetramin-szulfát, regressziós függvénye, determinációs együtthatója, optimális dózisa
Table26.: Copper-tetramine-sulphate, regression function, coefficient of determination, optimal dose

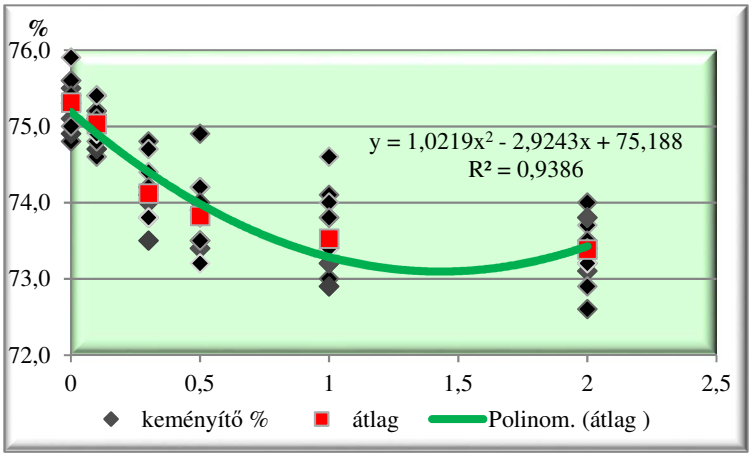
év	regressziós függvény	determinációs együttható	**opt.dózis**
2011.	$y = 1{,}1834x^2 - 3{,}4495x + 75{,}141$	$R^2 = 0{,}9604$	**1,46 kg/ha**
2012.	$y = 0{,}7096x^2 - 2{,}2117x + 75{,}359$	$R^2 = 0{,}9114$	**1,56 kg/ha**
2014.	$y = 1{,}1727x^2 - 3{,}1116x + 75{,}064$	$R^2 = 0{,}8974$	**1,33 kg/ha**
3 év átlaga	$y = 1{,}0219x^2 - 2{,}9243x + 75{,}188$ $R^2 = 0{,}9386$	$R^2 = 0{,}9386$	**1,43 kg/ha**

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

Mind a három évben szoros a kapcsolat a kezelés és a sikértartalom alakulása között, a 3 év átlagában a réz-tetramin-szulfát kezelés 93,86 %-ban határozza meg a keményítő tartalom alakulását (41. ábra). A réz-ioncserélt zeolitnak és a réz-tetramin-szulfátnak a keményítő tartalomra gyakorolt hatását mutatja a 42. ábra.

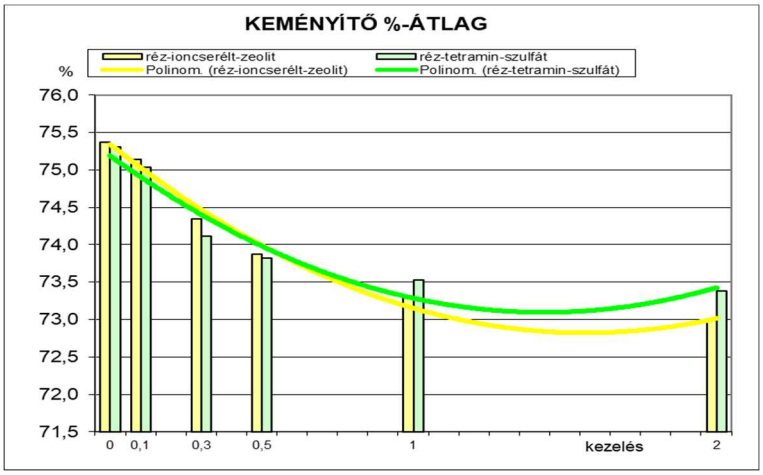


40. ábra: A réz-ioncserélt-zeolit dózisok hatása a keményítő %-ra
Figure 40.: Effect of copper ion-exchanged zeolite doses on% starch



41. ábra: A réz-tetramin-szulfát dózisok hatása a keményítő %-ra
Figure 41.: Effect of copper tetramine sulfate doses on % starch

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



42. ábra: A két kezelés hatása a keményítő %-ra – összevetés
Figure 42.: Effect of the two treatments on % starch - comparison

A kísérlet során alkalmazott réz-tetraminnal ioncserélt zeolit és a réz-tetramin-szulfátnak a keményítő tartalomra gyakorolt hatását vizsgálva a következőket kaptuk: a réz-ioncserélt zeolit hatására a keményítő tartalom nagyobb mértékben csökkent, mely hasonlóságot mutatott a nyersfehérje tartalomban történő változással.

A vizsgálat során nyert keményítő adatok statisztikai kiértékelése:

Mind a réz-ioncserélt-zeolit mind a réz-tetramin-szulfát kezelések hatására minden évben és a 3 kísérleti év átlagos adatai esetén is szignifikáns volt a különbség a szemek keményítő tartalmában.

A réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatásának összevetése: mindkét anyagnál kimutatható a kezelések hatásossága, a kontrolhoz képest keményítő %-csökkenést mutatnak. A keményítő % minimumát mindkét kezelő-anyag esetén kb. 1,5-ös dózisnál éri el (42. ábra).

Összességben a réz-ioncserélt-zeolit illetve a réz-tetramin-szulfát kezelések nagysága 1,4 illetve 1,6 kg/ha közötti dózisban javasolható. Mivel az őszi búzaszemek beltartalmát legnagyobb mértékben a keményítő tartalom és a fehérje tartalom határozza meg, így érthető, hogy az egyik paraméter növekedése a másik paraméter csökkenését eredményezi.

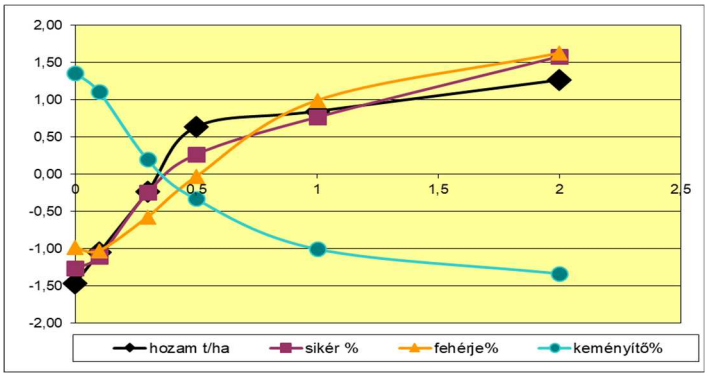
5.4.2. Az egyes eredményváltozók – kimutatott hatások – összevetése

A vizsgálat célja a búza termesztésénél a talaj réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát különböző dózisokkal való kezelés hatásának kimutatása a hozamra (fajlagos hozam, t/ha), valamint a sikér-, a nyersfehérje-, és a keményítő tartalomra (%). A kísérlet során az egyéb, környezeti tényezők jelentősen eltérő hatást az egyes években nem gyakoroltak, így a mért adatok homogén sokaságot alkottak. A kísérletekből nyert adatok kiértékelésére a szakmában elfogadott statisztikai módszereket használtam. Ezek alapján az elemzések eredményeiből levont következtetések helytállók, általánosíthatók.

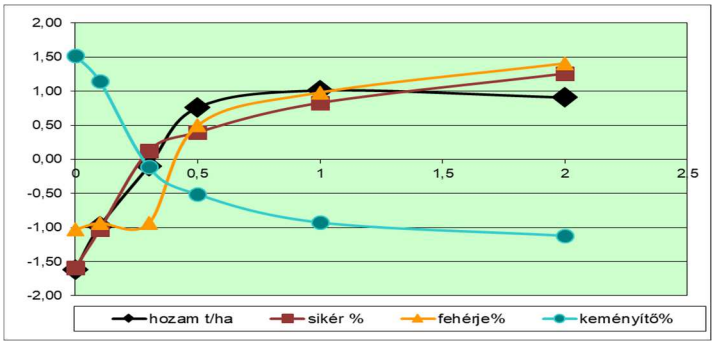
Külön elemeztem a réz-ioncserélt-zeolit és a réz-tetramin-szulfát kezelések hatását. Az eltérő nagyságrendű és mértékegységű adatok grafikus összevetése az adatok standardizálása után volt lehetséges, ennek eredménye a 43. és 44. ábrán látható.

A részletes elemzés mellett az ábrákból szemléletesen is megállapítható, hogy mindkét kezelő anyag az 1,5 kg/ha körüli dózisnál adja a legjobb eredményt. Szintén az ábrák összehasonlításából is látszik, hogy a réz-ioncserélt-zeolit kezelés hatására az egyes vizsgált tényezőkre „jobb" értékek adódnak, mint a réz-tetramin-szulfát kezeléseknél. Végső következtetésként levonható, hogy mindkét kezelés pozitív hatást gyakorolt a vizsgált tényezőkre, így bármelyik réz-tartalmú anyag használata

javasolható, azonban a réz-ioncserélt-zeolit használatával magasabb az elérhető hozam, a sikér és a fehérje tartalom.



43. ábra: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a hozamra, a sikér-, a fehérje-, és a keményítő tartalomra (három év átlaga)
Figure 43.: Effect of copper ion-exchanged zeolite treatments on yield, gluten, protein, and starch content (three-year average)



44. ábra: A réz-tetramin-szulfát kezelések hatása a hozamra, a sikér-, a fehérje-, és a keményítő tartalomra (három év átlaga)
Figure 44.: Effect of copper tetramine sulfate treatments on yield, gluten, protein, and starch content (three-year average)

5.5.Agardiffúziós vizsgálatok eredménye a *Fusarium graminearum-ra*

Agardiffúziós vizsgálatokkal megvizsgáltuk, hogy a réz-tetraminnal-ioncserélt-zeolitnak, a szántóföldi növénytermesztési kísérleteinkben alkalmazott különböző dózisainak megfelelő

koncentrációi milyen mértékben hatnak a vizsgált *Fusarium graminearum*-ra. A fungicid hatás mértékét a tesztlyukak körül mért gátlási zóna átmérője alapján határozhatjuk meg.

A szerkontrolként alkalmazott réz-oxikloridnak ($3Cu(OH)_2{*}CuCl_2$), három kiválasztott koncentrációja mellett, vizsgáltuk annak hatását a *Fusarium graminearum*-ra.

A réz-oxi-kloriddal végzett vizsgálatok eredményei

A szerkontrol anyagként alkalmazott réz-oxi-klorid esetében rézre vonatkoztatva 1000 mg/dm^3, 2000 mg/dm^3 és 3000 mg/dm^3 koncentrációszinteken végeztük el a vizsgálatokat (Giczi et al. 2020). Az eredményeket a 28. táblázat mutatja be. Réz-oxiklorid alkalmazása esetén mindhárom koncentrációszinten megfigyelhető volt a gátlási zóna kialakulása.

28. táblázat: Réz-oxi-klorid kezelések gátló hatása

Table 28.: Inhibition effect of copper-oxy-chloride treatments

Hatóanyag	**Koncentráció Cu mg/dm^3**		**Gátlási zóna átmérő mm**
Kontrol	**O**	**0**	-
Réz-oxi-klorid	**A1**	**3000**	7,3±1,4
	A2	**2000**	5,3±1,4
	A3	**1000**	3,3±1,4

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

A kontrol és az egyes kezelésszintek között a szignifikáns eltéréseket páronkénti t-próbával vizsgálatuk. Az eredményeket az 29. táblázat tartalmazza.

29. táblázat: Páronkénti t-próba réz-oxiklorid kezelésekre
Table 29.: t probe for copper-oxychloride treatments

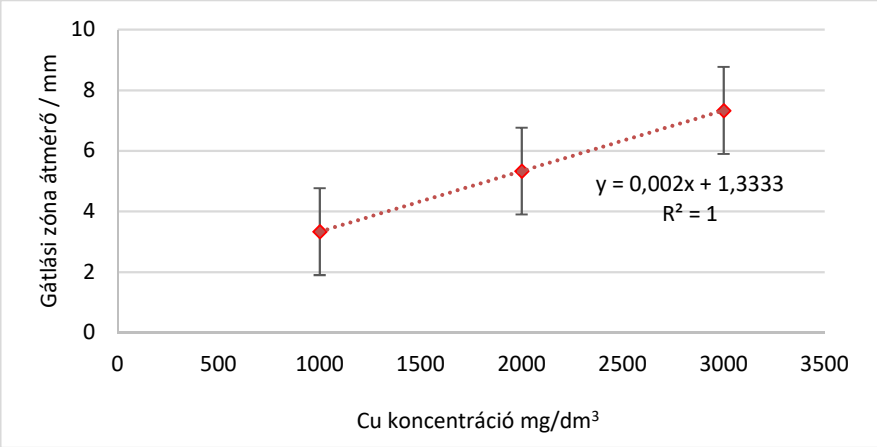
	Koncentráció Cu mg/dm³		O	A1	A2	A3
Kontrol	**O**	**0**	-	-	-	-
Réz-oxiklorid	**A1**	**3000**	***	-	-	-
	A2	**2000**	***	**	-	-
	A3	**1000**	***	***	**	-

** 5%-os hibaszinten szignifikánsan eltérő átlag

*** 1%-os hibaszinten szignifikánsan eltérő átlag

A kapott eredmények alapján a réz-oxi-klorid a kontrolkezeléshez képest minden esetben szignifikánsan nagyobb gátló hatást mutatott.

Vizsgálataink során a növekvő réz koncentrációk hatására a megfigyelt gátlási zónák átmérőjének lineáris növekedését tapasztaltuk (45. ábra).



45. ábra: Réz-oxiklorid kezelések hatása
Figure 45.: Effect of copper-oxychloride treatments

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

A réz-zeolittal végzett vizsgálatok eredményei

Az elvégzett vizsgálatok során a szántóföldi kísérletek során is alkalmazható réz-zeolit készítmény esetleges fungicid hatását is megvizsgáltuk.

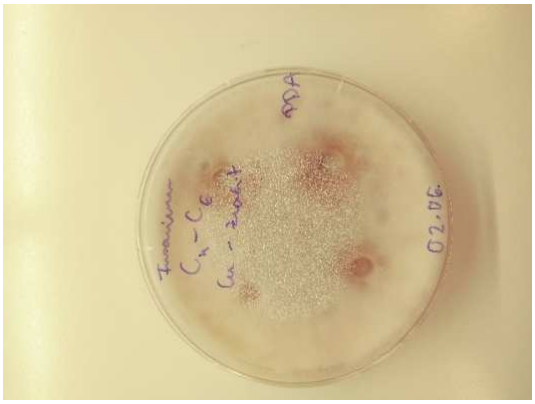
A kiválasztott koncentrációszintek rézre vonatkoztatva 167 mg/dm^3 és 6674 mg/dm^{3}között voltak, amely koncentrációszintek megfelelnek a szántóföldi kísérletek során beállítható kezelések dózisainak 0,1 kg/ha és 4 kg/ha között.

Az eredményeket az 30. táblázat mutatja be. Réz-zeolit alkalmazása esetén mind a hat koncentrációszinten megfigyelhető volt a gátlási zóna kialakulása (46. ábra).

30. táblázat: Réz-zeolit kezelések gátló hatása
Table 30.: Inhibition effect of copper-zeolit treatments

Hatóanyag	**Koncentráció Cu mg/dm^3**		**Gátlási zóna átmérő mm**
Kontrol	**O**	**0**	-
Réz-zeolit	**C1**	**6674**	12,3±1,4
	C2	**3337**	10,3±1,4
	C3	**1668**	8,3±3,8
	C4	**834**	4,7±1,4
	C5	**501**	3,3±1,4
	C6	**167**	1,3±1,4

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



46. ábra: Beoltott teszt lemezek és inkubáció utáni gátlási zónák (Fusarium graminearum)
Figure 46.: Inoculated test plates and inhibition zones after incubation (Fusarium graminearum)

A kontrol és az egyes kezelésszintek között a szignifikáns eltéréseket páronkénti t-próbával vizsgálatuk. Az eredményeket az 31. táblázat tartalmazza.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

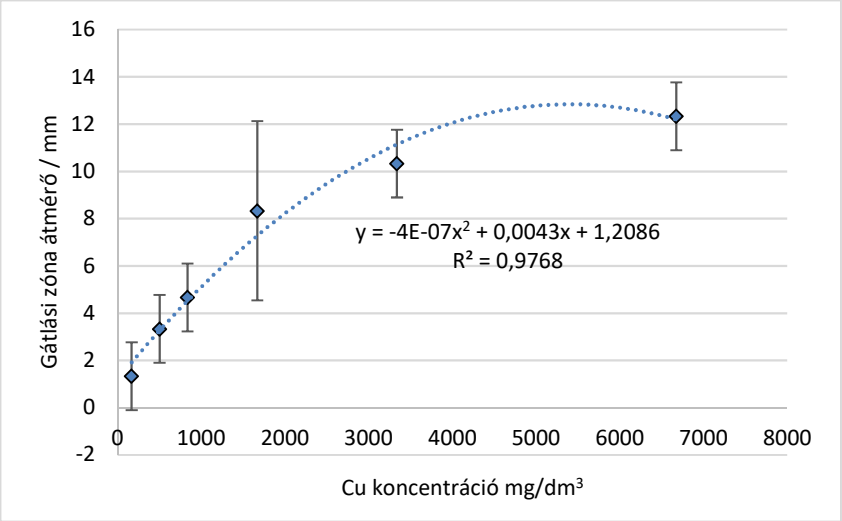
31. táblázat: Páronkénti t-próba réz-zeolit kezelésekre
Table 31.: t probe for copper-zeolit treatments

	Koncentráció Cu mg/dm^3		**O**	**C1**	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**
Kontrol	**O**	**0**	-	-	-	-	-	-	-
Réz-zeolit	**C1**	**6674**	***	-	-	-	-	-	-
	C2	**3337**	***	**	-	-	-	-	-
	C3	**1668**	***	**	ns	-	-	-	
	C4	**834**	***	***	***	**	-	-	-
	C5	**501**	***	***	***	***	**	-	-
	C6	**167**	**	***	***	***	***	**	-

** 5%-os hibaszinten szignifikánsan eltérő átlag
*** 1%-os hibaszinten szignifikánsan eltérő átlag
ns nem szignifikánsan eltérő átlag

A kapott eredmények alapján a réz-zeolit tartalmú készítmény a kontrol kezeléshez képest minden esetben szignifikánsan nagyobb gátló hatást mutatott.

Vizsgálataink során a növekvő réz koncentrációk hatására a megfigyelt gátlási zónák átmérőjének növekedését tapasztaltuk (47. ábra).

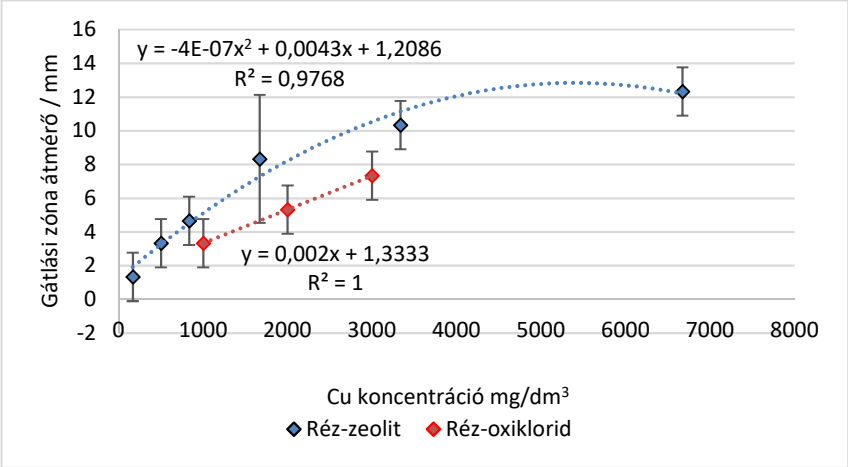


47. ábra: Réz-zeolit kezelések hatása a fuzáriumra
Figure 47.: Effect of copper-zeolit treatments on fusarium

5.5.1. Két készítmény összehasonlítása

A szerkontrolként alkalmazott réz-oxi-klorid („A”) esetében a 3 vizsgált koncentrációszinten és a réz-zeolitot tartalmazó készítmény („C”) esetében a 6 vizsgált koncentrációszinten megfigyelhető volt a gátlási zónák kialakulása. A két készítményre beállított koncentrációszintek nem voltak azonosak, de a kapott eredményeket grafikusan ábrázolva jól látható, hogy a szerkontrolként alkalmazott réz-oxi-kloridhoz képest a réz-zeolitot tartalmazó készítmény gátló hatása erősebb (48. ábra).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006



48. ábra: Gátlási zónák méretének összehasonlítása
Figure 48.: Comparison of inhibition zone diameters

Páronként elvégezve a t-próbát (32. táblázat) a réz-zeolit tartalmú készítmény hasonló / alacsonyabb koncentráció szintjein nagyobb gátlási zóna keletkezett, mint a réz-oxi-klorid esetében. A részletes eredményeket a táblázat tartalmazza.

32. táblázat: Páronkénti t-próba réz kezelésekre Fusarium graminearum esetében
Table 32.: t probe for copper treatments on Fusarium graminearum

			Réz-oxiklorid		
	Koncentráció Cu mg/dm³		**A1**	**A2**	**A3**
			3000	**2000**	**1000**
Réz-zeolit	**C1**	**6674**	***	***	***
	C2	**3337**	***	***	***
	C3	**1668**	ns	**	***
	C4	**834**	***	ns	**
	C5	**501**	***	**	ns
	C6	**167**	***	***	**

** 5%-os hibaszinten szignifikánsan eltérő átlag
*** 1%-os hibaszinten szignifikánsan eltérő átlag
ns nem szignifikánsan eltérő átlag

5.5.2. Az agardiffúziós vizsgálatok eredményeinek összefoglalása

Vizsgálataink során réz-oxi-klorid és réz-zeolit tartalmú készítmények fungicid hatását vizsgáltuk *Fusarium graminearum*-al szemben.

Mindkét készítmény esetében a vizsgált koncentrációszintek mindegyikén megfigyelhető volt a gátlási zóna kialakulása. A növekvő réz koncentrációk hatására a megfigyelt gátlási zónák átmérője növekedett, vizsgálati eredményeink alapján a kapott összefüggés réz-oxi-klorid esetében lineáris (r^2=1,0000) volt, a szántóföldi kísérletek során használható réz-zeolit készítmény esetében polinomiális, másodfokú (r^2=0,9768).

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

6. JAVASLATOK

Az általam előállított kétféle vegyülettel, - réz-tetramin-szulfáttal és réz-ioncserélt-zeolittal,- két fenológiai fázisban végezett őszi búza lombkezelési kísérletek eredményei alapján, a 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 a 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 **sikértartalmának** 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-zeolitotnak a retardáció biztosítása, valamint a kiváló fungicid hatása miatt is javasolt annak a felhasználása.

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

7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Nagyüzemi körülmények között a Zeolon P4A (NaA) típusú szintetizált zeolitban végrehajtott ioncsere következtében a Na^+ kationok egy része lecserélhető $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kationnal. Az ioncserélt zeolit energiadiszperzív 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 ^oC felett történik, így a levélzeten 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 tápanyag pótlásra 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.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

8. ÖSSZEFOGLALÁS

A biztonságos és minőségi növénytermesztés feltétele, hogy a növények tápanyagellátását biztosítsuk. Az esszenciális mikroelemek közül is kitüntetett szerepe van a réznek. A lombtrágyaként alkalmazott réz-komplex vegyületek hatékonysága növelhető, ha a retardált hatását biztosítjuk. A retardáció biztosítására NaA típusú, nagy ioncserélő képességű szintetizált zeolitban végeztük el a nátrium kicserélését réz-tetramin ionnal. Derivatográfiás vizsgálattal bizonyítottuk, hogy az ioncserével bevitt komplex ion hőstabilitása alapján a növényzet felületén hő hatására nem indul meg annak a bomlása.

Az energiadiszperzív röntgenanalitikai (EDX) alapján megállapítható, hogy a szintetizált zeolitban a Si : Al aránya közel 1:1 (Si atom %= 10,16 az Al atom%= 11,81).

A röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok jól mutatják, 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. Megvizsgáltuk a réz-tetraminnal-ioncserélt szintetizált zeolitnak a fungicid hatását agar-diffuziós módón a Fusarium graminearum kórokozóra. A vizsgálati eredmények alapján a szerkontrolként alkalmazott, tradicionális réz-oxi-kloridhoz képest egy nagyobb hatékonyságú fungicid készítményt állítottunk elő.

A vizsgált paramétereket mutató réz-teraminnal-ioncserélt szintetizált zeolittal és az ioncserére felhasznált réz-tetramin-szulfáttal nagyüzemi kísérleteket végeztünk Regölyben 2011, 2012 és 2014-ben őszi

búzánál, rézből hiányos és rézből közepesen ellátott talajon. A kezeléseket két fenológiai fázisban szárba induláskor és virágzás kezdetén végeztük.

A hozamokat vizsgálva megállapítható, hogy mindkét kezelés, a réz-tetramin-szulfát és a réz-tetraminnal-ioncserélt zeolit, hatására a hozamok növekedtek. Az első két évben a réz-tetramin-szulfáttal történt kezelések hatására (a kisebb molekula mérete folytán gyorsabban felszívódik) kisebb réz dózisoknál nagyobb hozamokat kaptunk, mint az ioncserélt zeolit réz hasonló dózisai esetében. Magasabb réz dózisoknál a réz-ioncserélt zeolitok mutattak kedvezőbb hatást. A harmadik évi kísérleteinkben a vegetációs időszakban (április, május, június) nagyobb mennyiségben lehullott csapadék hatására a Cu- zeolitos kezelés az előző évekhez képest a hozamnövekedés már a kisebb dózisoknál is kedvezőbb volt. Az eső hatására a zeolit, jó tapadó képessége folytán, tovább tudta biztosítani a növény számára a réz- tápelemet.

Az utóbbi években fokozatosan növekszik az igény a magasabb fehérje tartalmú lisztes készítmények iránt. A réz hiányában gátolt a nitrogén felvétele. A réz-tetramin-ionnal ioncserélt réznek a lombozatra történő kijuttatásával sikerült a nyers fehérje tartalmat szignifikánsan emelni. Esős időszakban (2014 évben) a fehérje tartalom jelentősebb növekedését észleltük a réz-ioncserélt zeolittal, mely a jó tapadó képességével, és retardációs hatásával függ össze. A sikértartalmat vizsgálva megállapítható, hogy az a fehérje tartalom növekedésével közel azonos mértékben emelkedett. A magasabb sikértartalmat az ioncserélt-zeolittal történt kezeléseknél értük el.

A rézzel ioncserélt zeolit nemcsak tápanyagként, hanem kiváló fungicid hatása folytán új utat nyithat a mezőgazdasági felhasználásban.

9. 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*., Kalocsai R., Korim T., Szalka É., Szüle B., 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 Agronomika Óváriensis, 59. 4-12. , 9 p.

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

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

Varga-H Z., Lantos Zs., Varga Z., ***Szakál T****., Kalocsai R. (2019):* A FAO-Penman-Monteith egyenlettel számított evapotranspiráció 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., Barkóczi M., ***Szakál T****., Schmidt P.*(2012): Effect of copper containing ion- exchanged syntethesised zeolite ont he yield and quality parameters of winter wheat, Növénytermelés **61**. Suppl pp. 157-160.

Szakál T*., Barkóczi M., Szakál P., Schmidt R.*(2014): Agricultural use of composts prepared from trace element enrichied sewge sludge of municipal waste water, The 5th Internecional Scientific Conference: Applied Natural Sciences . Perspectivies in V4 Contries. pp.141-145.

Magyar nyelvű konferenciaközlemény folyóiratban vagy konferenciakötetben

Szakál P., Péntek A., Barkóczi 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 agrárium 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 rézioncserélt 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 .

10. FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Adriano, C. D. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York, Berlin.
2. Armbruster, T. - Gunter M. E. (2001): Crystal Structures Of Natural Zeolites. Natural Zeolites Occurrence, Properties, Applications ed. Bish, D. L., Ming, D. W. in Mineralogy and Geochemistry 45.
3. Alloway, B. J. (2013): Heavy Metas in Soil. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Spinger Science and Business Media, UK. pp 38-57.
4. Arnon, D. I.- Stout, P. R. (1939): The essentiality of certain elements in minute quality for plant with special reference to copper. Plant Physiology, 14, 371-375. http://dx.doi.org/10.1104/pp.14.2.371
5. Baerlocher, C.- Mc Cusker, L. - Olson, D.H. (2007): Atlas of Zeolite Framework Types , 6th Revised edn , Elsevier , Amsterdam , and previous editions
6. Baranyai, F. – Fekete, A. – Kovács, J. (1987): A magyarországi tápanyag-vizsgálatok eredményei. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
7. Barker, A. V.- Pilbeam, D. J. (2016): Handbook of Plant Nutrition. CRC Press. London New York.
8. Barkóczi Margit (2004): Réz-komlex vegyületek ligandum hatásának vizsgálata az őszi búza hozamára és minőségére. Doltori (PhD) értekezés, Mosonmagyaróvár.
9. Bayerthal és Levy (1908): A Cséry-Féle szeméttrágyák ismertetése. A főváros szeméttelepén összegyüjtött házi- és utczai szemétből előállított trágyák értékéről és használatukról. Budapest, Pátria nyomda.
10. Bekkum, M. - Flaniger, E. M. - Jacobs, P. A. - Jansen, J. C. (editors) (1991): Zeolites and Molekular Sieves: An Historical Propertive. Studies in Surface and Catalysis. Elsevier, 58. pp. 11-17.
11. Benton, J. J. (2012): Plant Nutrition and Soil Fertility Manual, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton
12. Berg, J. M. (1987): Metal ion sin proteins: structural and. Cold Spring Harb Symp Quant Biol. 1987;52:579-85.
13. Bergman, W. (1968): Die bedeutung der Micronährstoffe in der Landrwirtschaft. Berlin, Landwirtsch. 6, 2-3.
14. Bergman, W. (1967): Mikroelemek a mezőgazdaságban I. (esszenciális mikroelemek). Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
15. Bergman, W. (1979): Termesztett növények táplálkozási zavarainak előfordulása és felismerése. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
16. Borkow, G. - Gabbay, J. (2019): Copper As A Biocidal Tool Gadi Borkow and Jeffrey Gabbay Cupron Inc. Version 20.8.04 1 www.tarn-pure.com › uploads
17. Bowen, H. J. M. (1985): Environmental chemistry. Vol. 2. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London.
18. Bowen, H. J. M. (1979): Environmental chemistry. of the elements. Academic Press. New York.
19. Breck, D. W. (1974) Zeolite molecular sieves, John Wiley, London.
20. Burghardt, M. – Riederer, M. (2006): Cuticular transpiration. In: Riederer M, Müller C, eds. Biology of the plant cuticle. Oxford: Blackwell Publishing, 291–310.

21. Castillo, J. M. – Silvestre - Albero, J. S. - Vlugt, J. V.- Calero, S. (2013): Water adsorption in hydrophilic zeolites: experiment and simulation, Phys Chem Chem Phys, 28,15.
22. Cserháti, S. - Kosutány, T. (1887): A trágyázás alapelvei. Országos Gazdasági Egyesület Könyvkiadó. Budapest.
23. Chandrasekhar, S. (1996): Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin. Clay Mineral, 31 (2), 253-261
24. Chmielewska, E. - Lesný, J. (2010): Selective ion exchange onto Slovakian natural zeolites in aqueous solutions, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 293, pp. 535-543.
25. Debnath, S. - Adamala, S. - Raghuwanshi, N. S. (2015): Sensitivity Analysis of FAO-56 Penman-Monteith Method for Different Agro-ecologocal regions of India. Environ. Process. pp. 689-704.
26. Dessle, H. G. - Börlitz, S. (1986): Modellversuche zur auswaschung von ionen aus pflanzenteilen durch „saure regen" Mengen und Spurenelements, Arbeitstagung. 69, 7. 396-400.
27. Dobrádi, A. (2018): Természetes eredetű kalcium-foszfát adalék hatása az apatit-wollasztonit üvegkerámiák tulajdonságaira, PhD értekezés, Pannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézet.
28. Droppa, M. - Masojidek, J. – Rózsa, Z. - Wolak, A. – Horváth, L. – Farkas, T. – Horváth, G. (1987): Characteristics of Cu deficiency induced inhibition of photosynthetic electron transport in spinach chloroplasts. Biochim. Biophys. Acta. 891, 75-84.
29. Ezzeddine, Z. – Batonneau - Gener, I. - Pouilloux, Y. (2018): Cation exchange mechanism of divalent metals ions in synthetic nax and lta zeolites: efficiency and selectivity, Eur. Chem. Bull., 7(3), 93-98.
30. Fageria, N. D. (2013) Mineral Nutrition of Rice. CRC Press, Boca Raton. in Giczi Zs. - Kalocsai R. - Lakatos E. - Dorka-Vona V. - Tóth E. A. (2018): Réz, a mezőgazdaság nélkülözhetetlen eleme, Acta Agronomica Óváriensis, 59, 4-31.
31. Fekete, A. – Patócs, I. (1986): Az őszi búza fejtrágyázása. Magyar Mezőgazda, 12, 7.
32. Flanigen, E. M. - Robert W. - Broach, R. W. - Wilson, S. T. (2010): Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Edited by Santi Kulprathipanja Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32505-4
33. Forro-Rózsa, E. - Szakál, T. (2018): Hulladékból előállított bázisos cink-karbonát hatása az őszi búza (Triticum Aestivum) hozamára és minöségi paramétereire, , in Szalka Éva (szerk.) XXXVII.Óvári Tudományos Napok.pp.387-394.
34. Bente, F. - Emilio, A. - Szocs, Julia - Makadi, M. (2019): Ammonium Sorbed to Zeolite Is Partly Available to Wheat in the First Growth Cycle, Agronomy 9 : 3 p. 122- 127. **https://doi.org/10.3390/agronomy9030122**
35. Füleky Gy. (1999): Tápanyag-gazdálkodás. Mezőgazda Kiadó, Budapest.
36. Füleky, Gy – Sárdi, K. (2014): Tápanyag-gazdálkodás mezőgazdasági mérnököknek. Mezőgazda Kiadó, 2014.

37. Füleky, Gy.- Rétháti, G.- Stefanovits, P. (2005): Réz és cink adszorpció jellegzetes magyarországi talajokon. Acta Agronomica Óváriensis, Vol. 47.p. 217-221
38. Giczi, Zs. - Kalocsai, R. - Lakatos, E. – Dorka -Vona,V. -Tóth, E. A. (2018): Réz a mezőgazdaság nélkülözhetetlen eleme. Acta Agronomica Óváriensis Vol. 59. No. 2. p. 4-27.
39. Glass, A. D . M. (1989): Plant nutrition. An intruduction to current concept. Jones and Bartlett Publishers. Boston
40. Graham, R. D. -Welch, R. M. (2000): Plant food micronutrient composition and human nutrition. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 31. 1627-1640.
41. Gruitz, K. (2009): Magyarország talajainak összes réztartalmának megoszlása, http://www.mafi.hu/static/microsites/geokem/sa_cu.jpg
42. Győri D. - Regiusné M. Á. - Szabó S. - Szentmihályi S. (1987): Mikroelemek a mezőgazdaságban I. (esszenciális mikroelemek). Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
43. Hannus, I. – Kiricsi, I. (2003): Zeolitok a XXI. század küszöbén. Természet Világa. 134, 452-461.
44. Hannus, I. (2012): Zeolitok, mint adszorbensek és szárító anyagok, Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék. kiadvány.
45. Hart, E. B. - Steenbock, H. - Waddell, J. (1928): "Vas táplálkozás. VII: A réz a vas kiegészítője a patkányok hemoglobinszintjének kialakításához". *A Biológiai Kémia Folyóirata*. **77** : 797–833.
46. Hart, P. J. - Nersissian, A. M. - George, S. D. B. (2005): in Giczi et al. (2018): Copper Proteins with Type 1 Sites. In King, R. B. (szerk.): Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2nd Edition. John Wiley & Sons, New York.
47. Hart, H. (2005): Nicolas Théodore de Saussure. Published by www.plantphysiol.org Copyright 1930 American Society of Plant Biologists. http://www.plantphysiol.org/content/5/3/424.full.pdf
48. Havlin, J. L. - Beaton, J. D. - Tisdale, S. L. - Nelson, W. L. (2005): Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management. 7th Edition, Pearson Educational, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
49. Heckenast, B. (1988): Háztartási szemét és víztelenített szennyvíziszap keverékének felhasználása trágyázásra. Doktori értekezés, PATE_GMK, Keszthely
50. Hegedüs, A. (2007): Heterociklusos vegyületek előállítása mikropórusos zeolit jelenlétében PhD értekezés. Budapest.
51. International Zeolite Association (IZA); http://www.iza-online.org) 2020.12.09.
52. Ioannou, A. -Tolner, L. - Dimirkou, A. - Füleky, Gy. (2005): Copper adsorption on bentonite and soil as affected by pH. Bulletin of the Szent István University, p.73-84.
53. Jacobs, P. A. (1977): Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier, Amsterdam
54. Jaramillo, E. - Chandross, M. (2004): Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. 1. NH_3, CO_2, and H_2O in Zeolite 4A, *J. Phys. Chem. B* 108, 52,
55. Johnson, P. E. - Hunt, C. D. - Milne, D. B. - Mullen, L. K. (1993): Homeostatic control of zinc metabolism in men: zinc excretion and balance in men fed diets low in zinc. Am J Clin Nutr. 57 : pp. 557–565.

56. Judel, G. K. (1962): Einfluss von Kupfer und Stickstoffmangel auf die aktivitat der phenoloxidase und den Gehalt on Phenolen in den Blättern der Sonnenblume. U. Pflanzernahr. Bodenkunde, 31, 159-170.
57. Kádár I. – Shalaby, M. H. (1984): A N x Cu trágyázás közötti kölcsönhatások vizsgálata meszes homoktalajon. Agrokémia és Talajtan. 33, 268–274.
58. Kádár, I. (1992): A növénytáplálás alapelvei és módszerei. MTA TAKI. ISBN: 978-615-5387-07-4
59. Kádár, I. (2003): Liebig és a Magyar agrokémia. Agrokémia és Talajtan. Vol. 52, Number 1-2.
60. Kádár, I. (2005): Magyarország Zn és Cu ellátottságának jellemzése talajés növényvizsgálatok alapján. Acta Agronomica Óváriensis. 47, 11–26.
61. Kádár, I. (2007): Felmérések. kimutatások, adatbázisok, kutatások Magyarország Cu és Zn ellátottságáról a hazai talaj- és növényvizsgálatok, ill. kisérletek alapján. MTA TAKI. Budapest.
62. Kádár, I. (2008/a): A levéltrágyázás jelentősége és szerepe a növénytáplálásban. Acta Agronomica Óváriensis. 50, 19-27.
63. Kádár, I. (2008/b): A mikroelemkutatások eredményeirõl, különös tekintettel a Cu és Zn elemekre. Acta Agronomica Óvariensis. 50, 9-12.
64. Kádár, I. (2015): Összefüggések a talaj termékenysége és a tápanyag-ellátottsága között, MTA TAKI.
65. Kabata-Pendias, A. - Pendias, H. (2001): Trace elements in soils and plants. 3-rd. ed. CRC Press LLC
66. Kanyó, T. (2004): Szén/szilikát nanokompozitok szintézise és jellemzése PhD. értekezés, Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
67. Katalümov, M. V. (1965): Mikroelementü i mikroudobrenija. Moszkva, Himija, 330.
68. Keilin, D. – Hartree, E. F. (1938): Cytochrome a and cytochrome oxidase. Nature 141, 870-871. 155
69. Kerekes G. (2005): Ipari hulladékból visszanyert fémkomplexek hatása Fusarium Culmorum (W. G. Smith) SACCARDO és Sclerotinia Sclerotiorum (Libert) DE BARY növénypatogén gombákra és felhasználásuk lehetősége a növényvédelemben. Doktori (PhD) értekezés. Veszprémi Egyetem MTK, Növénytermesztési és kertészeti tudományok doktori iskola.
70. Keresztény, B. (1950): Egyszerűsítések a réz és cink elemnyomok kimutatásánál. A Mosonmagyaróvári Mezőgazdasági Kísérleti Intézet Évkönyve, 1, 144-147.
71. Keresztény, B. (1971): Talajtulajdonságok és mikroelem-tartalom összefüggései kisalföldi talajokban. Kandidátusi értekezés, Mosonmagyaróvár (Kézirat).
72. Keulen, H.- Wolf, J. (1986): Modelling of agricultural production: weather, soil and crops. Simulation Monogrps, Pudoc, Wageningen. p.479.
73. Kirkby, E. A. (2005): Essential elements. Encyclopedia of soils int he environmental. 1-st, Eddition, Elsevier.
74. Kollár, M. (2011): Hierarchikus pórusrendszerű MCM-22 zeolit katalizátorok előállítása, fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai, PhD értekezés. Szeged.
75. Kőrös E. (1980): Bioszervetlen kémia. Gondolat Kiadó, Budapest. Láng, I. (2003): Agrártermelés és globális környezetvédelem. Budapest, Mezőgazda Kiadó. 1-216.

76. KSH adatok (2018)
77. Kuti, R.– Szakál, T.– Szaká, 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.
78. Lamichhane, J. M. - Osdaghi, E. - Behlau, F. - Köhl, J. - Jones, J. B.-Aubertot, J. (2018): Thirteen decades of antimicrobial copper compounds applied in agriculture. A review Agronomy for Sustainable Development volume 38, Article number: 28
79. Lástity, B. (2006): Az ásványi tápelemek felhalmozása gabonafélékben. MTA TAKI. Műegyetemi Kiadó.
80. Lawes, J. B. (1849): Agricultural Chemistry, Journal of the Royal Agricultural Society of Angland. Vol. X.
81. Lónyi, F. (2016): Katalitikusan aktív centrumok zeolitokban: szerkezet és aktivitás, mta doktori értekezés, Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet
82. Marschner, H. (1995): Mineral nutrition of higher plants. Second Eddition. Academic Press. New York
83. Meiczinger, M. (2011): Környezetbarát, többcélú műtrágya adalékok fejlesztése, PhD értekezés, Pannon Egyetem.
84. Mc Bride, M. B. (1994): Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, Inc., New York
85. Mc Guirl, M. A. - Dooley, D. M. (2005) in Giczi (2018): Copper Proteins with Type 2 Sites. In King, R. B. (szerk.): Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2nd Edition. John Wiley & Sons, New York.
86. Mengel, K. - Kirkby, E. A. - Kosegarten, H. - Appel, T. (2001):Principles of plantnutrition. Kluwer Akad. Publ. Dodrecht, Boston, London.
87. Messerschmidt, A. (2010) in Giczi (2018): Copper metalloenzymes. In Mandler, L., Liu,. HW. (szerk.): Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology. Volume 8: Enzymes and Enzyme Mechanisms. Elsevier, Amsterdam.
88. Meyer, W. M. - Olson, D. H. (1996): Atlas of Zeolite Structure, Types. Structure Commission of the International Zeolite Association, 4th revised edition, Elvesier, London, 1996. p 5-14
89. Mgbemere, H. E. - Ekpe, I. C. - Lawal, G. I.(2017): I Association Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review, International Research Journal of Environmental Scienses Vol. 6(10), 45-59,
90. Mitchel, R. L. (1955): Trace element chemistry of the soil. New York.
91. Mortwedt, I. I. – Giordano, P. M. – Lindsay, N. L. (1972): Micronutrients in agriculture. Soil. Soc. Am. Madison. Wisconsin. 26, 36-43.
92. Moshoeshoe, M. – Nadiye -Tabbiruka, M. S. - Obuseng, V. (2017): A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, American Journal of Materials Science. 7(5): 196-221.
93. Nagy, J. – Bodart, P. – Hannus I. – Kiricsi I. (1998): Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials. DecaGen Ltd., Szeged, Hungary
94. Nikolic, M.- Nikolic, N.- Kostic, L.- Pavlovic, J.- Bosnic, P.-Stevic, N.- Hristov, N. (2016): The assessment of soil availability and wheat grain status of zinc and iron in Serbia: Implications for human nutrition, Science of The Total Environment. 553. 141-148.

95. Ormándi, Sz. (2017): Szintetikus és geológiai folyamatokban képződött szodalit-rokon zeolitok kristályszerkezeti- és kémiai vizsgálata. Doktori értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem – Természettudományi Kar
96. Ördög, V. – Molnár, Z. (2011): növényélettan. TÁMOP 4.1.2. Agrármérnök MSc, elektronikus tananyag, Debreceni Egyetem, pp. 1-123.
97. Pais I. (1980): A mikrotápanyag szerepe a mezőgazdaságban. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 35-40.
98. Pais, I. (1991): Critéria of essenciality, beneficiality and toxicity. What is too little and too much? In: cycling of nutritive elements in geo- and biosphere. Ed: Pais I. Budapest. 59-77.
99. Pais, I. (1999): A mikroelemek jelentősége az életben. Mezőgazda Kiadó, Bp.
100. Patócs, I. (1991): A mikroelemek talajkémiai összefüggéseinek feltárása. Zárójelentés MÉM NAK Budapest.
101. Pecznik J. (szerk.) (1976): Levéltrágyázás. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
102. Perrin, T. S.- Drost, D. T.- Boettinger J. L.- Norton, J. M. (1998): "Ammonium-Loaded Clinoptilolite: A Slow-Release Nitrogen Fertilizer for Sweet Corn," Journal of Plant Nutrition, Vol. 21, No. 3, pp. 515-530. http://dx.doi.org/10.1080/01904169809365421.
103. Polat, E. – Karaca, M. – Demir, H. –Onus, N. (2004): Use of Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture, Journal of Fruit and Ornamental Plant Research vol. 12, pp. 183 -189. www.researchgate.net
104. Price, L.-Leung, K. M.-Sartbaeva, A. (2017): Local and Average Structural Changes in Zeolite A upon Ion Exchange, Magnetochemistry *, 3(4), 42; https://doi.org/10.3390/magnetochemistry3040042*
105. Purdy, L. H. (1967): Application and Use of Soil and seed-Treatment Fungicide, Chapter, 7. In Fungicides, Edited by Torgeson, D. C. Academic Press.
106. Ramsay J. D. F.- Kallus, S.(2000): Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes, in Membrane Science and Technology
107. Regusné, Möcsényi, Á. – Szentmihályi, S. (1974): Rézkiegészítés hatása a hizóbikák takarmányozásában. Állattenyésztés. 1974, 23. 4. p 83-89.
108. Renzo F. D. - Fajula F. (2005): Introduction to molecular sieves: Trend of evolution of the zeolite community Zeolite and ordered mesoporous materials. Amsterdam Elsevier, 13 (2), 45-51.
109. Riederer, M. (2006): Thermodynamics of the water permeability of plant cuticles: characterization of the polar pathway, Journal of Experimental Botany. 57, 12. pp. 2937-2942.
110. Rout, J. R. - S Ram, S. S.- Das, R. - Anindita Chakraborty, A. - Sudarshan, M. - Santi L Sahoo, S. (2013): Copper-stress induced alterations in protein profile and antioxidant enzymes activities in the in vitro grown Withania somnifera L. Physiology and molecular biology, of plants, 19. p 353-361.
111. Röszler, K. (1912): Az aradi szennyvíztelepen 1910. és 1911. évben szerzett tapasztalatok. Kisérleti Közlemények XV. (1912) 5. füzetéből. Pátria Nyomda.
112. Sárdi K. (2003): Agrokémia. A növénytáplálás alapjai. Veszprémi Egyetem Georgikon Mezőgazdaságtudományi Kar Keszthely. Talajtan és Agrokémia Tanszék. Kari Jegyzet.
113. Sárdi, K. (2011): Tápanyag-gazdálkodás. TAMOP 4.2.5, Debreceni Egyetem, Nyugat-Magyarországi Egyetem, Pannon Egyetem

114. Schwanke, A. J.- Balzer, R. - Pergher, S.(2018): Degradation of Volatile Organic Compounds with Catalysts-Containing Zeolite and Ordered Mesoporous Silica, Springer International Publishing A G L.M.T. Martínez et al. (eds.), Handbook of Ecomaterials, https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_71-1.
115. Schmidt R. - Szakál P. (2001b): Utilisation of copper containing industrial waste in agriculture as secondary raw material plant nutrient and fungicide. Applied Environmental Chemistry. 34-45.
116. Shenstone, W. A. (1901): Justus Von Liebig. His life and work. Cossel and Company http://ia600506.us.archive.org/3/items/justusvonliebigh00shenrich/justusvonliebigh00shenrich.pdf
117. Sillanpää, M. (1982): Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study. FAO Soils Bulletin 48. Food and Agricultural Organisation, Róma.
118. Smil, V. (2011).: „Nitrogen cycle and world food production" World Agriculture. 2: 9–13.
119. Sponer, J. E.- Sobalik, Z.- Leszczynski, J. -Wicthterlova, B. (2001): Effect of metal coordination on the charge distribution over the cation binding sites of zeolites. A combined experimental and theoretical study. Journal of Physical Chemistry, B 105 8285 – 8290.
120. Stefanovics, P. (1992): Talajtan. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 186.
121. Stefanovits, P. - Filep Gy. - Füleky Gy. (1999): Talajtan. Mezőgazda Kiadó
122. Szabadváry, F. Szökefalvi - Nagy, Z. (1972).: kémia története Magyarországon, Budapest. Akadémiai Kiadó.
123. Szakál, P. – Schmidt, R. – Barkóczy, M. (1988): Experiments for the Agricultural Utilization of Copper containing Wastes, World conference on Hasardous Waste, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1361- 1365.
124. Szakál P.(1993): Környezetre ártalmasréz- és cink tartalmú hulladékból előállított réz- és cink-komplexek mezőgazdasági hasznosítása, Kandidátusi értekezés.
125. Szakál, P. – Schmidt, R. – Barkóczi, M. – Kalocsai, R. – Beke, D. – Csatai, O. (2006): N-containing copper complexes in wheat production. V. AlpsAdria Scientific Workshop. Cereal Rechearch Communications. 34, (1) 681-684.
126. Szakál, P. – Schmidt, R. – Barkóczi, M.- Lesny, J.- Halasi, T. (2005): Lombtrágyaként alkalmazott réz-szénhidrát-komplex hatása az őszi búza hozamára és minőségére. Acta Agronomica Óváriensis. 47, (1) 47-52.
127. Szakál, P. - Schmidt, R. - Barkóczi, M. - Szakál, T. - Schmidt, P. (2012): Effect of copper containing ion- exchanged syntethesised zeolite ont he yield and quality parameters of winter wheat, Növénytermelés 61: Suppl pp. 157-160.
128. Szakál, P. – Péntek, A. – Barkóczi, 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.
129. Szakal, T. (2018): Réz-tartalmú mikroelektronokai hulladékból előállított ioncserélt zeolit mezőgazdasági felhasználása, in Szalka Éva (szerk.) XXXVII. Óvári Tudományos Napok.pp. 448-454.
130. Szilágyi, I. (2006): Metalloenzimek szerkezeti és funkcionális modellezése, PhD értekezés, Szeged.

131. Taiz, L. - Zeiger, E. (2002): Plant Physiology, Third ed. Sinauer Assoc. Inc. Publ.Chapter 5.
132. Takács, S. (1984): Mikroelemek a környezetben és koncentrációjuk az emberi szervezetben. Akadémiai Doktori Értekezés.
133. Takács, S. (2001): A nyomelemek nyomában. Medicina Könyvkiadó Rt. Budapest 201-209.
134. Tenk, A. (2017): Dicső múltunk I. A Magyaróvári Gazdasági Akadémia XIX. századi fénykora és nagy tanári kara (1818–1918)Mosonmagyaróvár: Tarandus kiadó.
135. Tenk, A. (2018): Dicső múltunk II. A magyaróvári agrárfelsőoktatás második száz éve. A nagy átalakulások évszázada (1918–2018). (Győr: Universitas Győr-Nonprofit kft.
136. Tishchenko, K. I. - Beloglazkina, E. K. – Mazhuga A. G. - Zyk, N. V. (2016): CopperContaining Enzymes: Site Types and LowMolecularWeight Model Compounds. Review Journal of Chemistry, Vol. 6, No. 1, pp. 49–82.
137. Tóth, E. A. - Kalocsai, R. - Dorka-Vona, V. - Szakál, T. (2018): A Zn-lombtrágyázás hatása az őszi búza főbb értékmérő tulajdonságaira, Acta Agronomica Óváriensis 59: 1 pp. 4-12.
138. Tounsia, B. - Mseddia, S. - Djemela, S. (2008): Proceedings of the JMSM 2008 Conference Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap, Proceedings of the JMSM Conference
139. Tölgyessy, Gy. (1969): A növények mikroelem-tartalma és ennek mezőgazdasági vonatkozásai. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
140. Varga-H, Z.- Lantos, Zs. - Kalocsai, R. - Szakál, T. (2019/a): A párolgás fogalma, formái és meghatározásuk, Acta Agronomika Óváriensis 60, Klnsz. pp. 47-72.
141. Varga-H, Z.- Lantos, Zs. - Vámos, O. - Szalka, É.- Kalocsai, R. - Szakál,T.(2019/b): A referencia evapotranszspirációmeghatározása a FAO Penman-Monteith módszerrel, , Acta Agronomika Óváriensis 60, pp.107-126.
142. Varga-H, Z. – Lantos, Zs. – Varga, Z.- Szakál, T. – Kalocsai, R. (2019/c): A FAO-Penman-Monteith egyenlettel számított avapotranspiráció érzékenységi vizsgálata mosonmagyaróvári adatokon, Acta Agronomika Óváriensis 60, Klnsz. pp. 127-140.
143. Varga - H, Z.- Lantos, Zs. - Szakál, T. (2019/d): Az éghajlat-növény modellek módszertani alapjai, Acta Agronomika Óváriensis 60, Klnsz. pp: klnsz pp.25-46.
144. Varga - H, Z. - Szakál, T. (2019/e): A párolgás meghatározása Penman módszerrel magyarországi adatbázison, Acta Agronomika Óváriensis 60, Klnsz. pp: klnsz pp. 72-93.
145. Voogt, W. - Blok, B.- Eveleens, L. – Bindraban, P. (2013): Foliar fertilizer application. VFRC Report 2013/2. Virtual Fertilizer Research Center, Washington, D.C. 43.
146. Wang, L. (2016): Crystal-chemical studies of cation-exchanged zeolite A. Dissertation, Bremen.
147. Ward, J. W. (1976): Zeolite Chemistry and Catalysis (J. A. Rabo, Ed.), ACS Monographs 171, American Catalysis Society, Washington, DC, p. 118.
148. Weser, U. (1973): Structural aspects and biochemical fuction Erythrocuprein. In Structure and Bonding. Vol 17. Springer Verlag. Berlin.1-65.

149. Wisniak, J. – Garcés, I. (2001): The rise and fall of the salitre (sodium nitráte) industry. Indián Journal of Chemistry Technology. Vol.8. pp. 427-438.
150. Yamashita, M. M. - Wesson, L. -Eisenman, G. - Eisenberg, D. (1990): Where metal ions bind in proteins. BiophysicsVol. 87, pp. 5648-5652.
151. Zhao, W. - Basnet, B. - Kim, I. K. (2012): Carbon nanotube formation using zeolite template and applications, Journal of Advanced Ceramics Vol. 1. p. 179-193.
152. Zimmermann, N. E. - Haranczyk, M. (2016): History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective, American Chemical Society.16, 6, pp. 3043-3048.
153. URL[1]:http://www.ekmk.hu/lexikon/talalatok3.php?beture=HANK%C3%93CZY%20Jen%C5%91 (letöltve: 2020.12.10.)
154. URL[2]: http://hbml.archivportal.hu/data/files/144714257.pdf (letöltve: 2020.12.10.)
155. URL[3]:https://www.agronaplo.hu/szakfolyoirat/2004/4/novenyvedelem/a-leveltragyazas-jelentosege-es-alapjai (letöltve: 2020.12.10.)
156. URL[4]: http://www.sssj.org/ejssnt/duan-small.jpg (letöltve: 2020.12.10.)
157. URL[5]: https://en.m.wikipedia.org/wiki/Stomata (letöltve: 2020.12.10.)
158. URL[6]: http://www.iza-structure.org/databases/ (letöltve: 2020.12.10.)
159. URL[7]: https://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-5027 (letöltve: 2020.12.10.)

11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek: Dr. habil. Kalocsai Renátónak és Dr. Plutzer Juditnak, hogy folyamatos szaktanácsadásaikkal segítették munkámat.

Külön szeretnék köszönetet mondani Payer Gyulának a Regölyi Recrea Kft. ügyvezető igazgatójának, hogy biztosította a kísérletek elvégzéséhez szükséges feltételeket, mely nélkül nem valósulhatott volna a nagyüzemi kísérleti munkám. Köszönöm a gyakorlati munkához nyújtott magas szintű szakmai segítségét, és önzetlen munkáját is.

Köszönöm Vasas Dávidnak biológia tanárnak az anyag összeállításában nyújtott nélkülözhetetlen segítségét.

Szeretném megköszönni Dr. Szalka Éva egyetemi docensnek és Dr. Csatai Rózsa egyetemi docens asszonynak az adatok statisztikai értékelésében nyújtott segítségét.

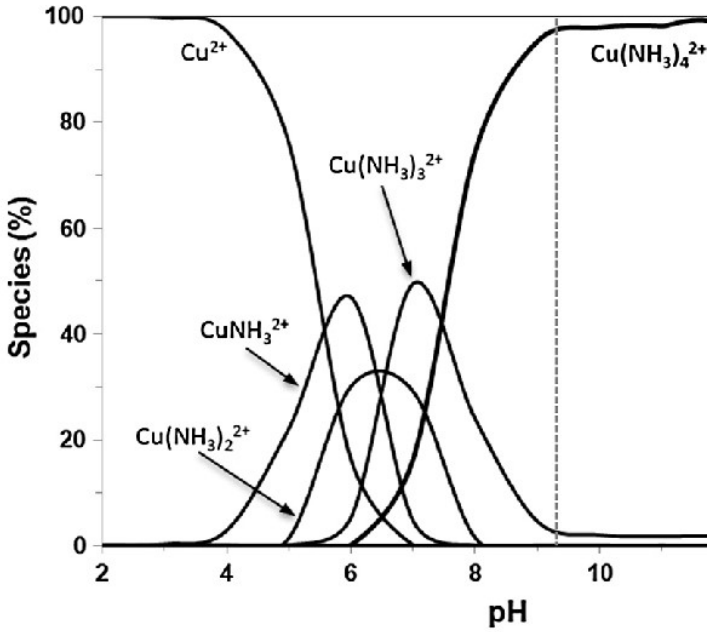
Köszönöm Dr. Ásványi Balázs egyetemi docensnek és a Galen Bio Kft. Vizsgálólaboratórium munkatársainak a segítséget az agar-diffúziós tesztek elvégzésében és értékelésében nyújtott segítségét.

Külön szeretném megköszönni Dr. Korim Tamásnak a Pannon Egyetem Intézetigazgatójának a műszeres vizsgálatok elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségét.

És végezetül szeretném megköszönni szüleimnek, hogy a munkám elvégzéséhez biztosították a nyugodt hátteret.

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

MELLÉKLETEK



1. ábra: A réz-amin komplex species eloszlása a pH függvényében (Triki és Tanazefti 2017)
Fig. 1. Species distribution of copper-amine complex as a function of pH (Triki and Tanazefti 2017)

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

1. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolittal történt kezelések hatása a hozamra
Table 1.: Effect of treatments with copper ion-exchanged zeolite on yield

Év	***réz (kg/ha)***	**1.ism.**	**2.ism.**	**3. ism.**	**4.ism.**	***Átlag (t/ha)***
2011	0	6,12	5,85	5,78	6,21	5,99
	0,1	5,76	6,11	6,2	5,84	5,98
	0,3	5,85	6,02	6,17	6,07	6,03
	0,5	6,38	6,04	6,43	6,34	6,30
	1	6,18	6,54	6,62	6,67	6,50
	2	6,71	6,83	6,41	6,93	6,72
2012	0	5,79	6,13	6,21	5,37	5,88
	0,1	6,18	5,85	5,76	5,78	5,89
	0,3	6,34	5,98	5,97	6,46	6,19
	0,5	6,47	6,03	6,57	6,32	6,35
	1	6,43	6,31	6,48	6,69	6,48
	2	6,48	6,39	6,78	6,67	6,58
2014	0	6,1	6,02	5,84	5,24	5,80
	0,1	6,31	6,21	5,89	5,92	6,08
	0,3	6,31	6,44	5,86	6,47	6,27
	0,5	6,42	6,08	6,31	6,81	6,41
	1	6,23	6,04	6,31	6,25	6,21
	2	6,2	6,06	6,21	6,17	6,16

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

2. táblázat: A réz-tetramin-szulfáttal történt kezelések hatása a hozamra
Table 2.: Effect of copper tetramine sulfate treatments on yield

Év	**réz** ***(kg/ha)***	**1.ism.**	**2.ism.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (t/ha)***
2011	0	6,01	6,14	6,81	6,1	6,27
	0,1	6,17	5,89	6,21	6,05	6,08
	0,3	6,26	5,94	6,61	6,34	6,29
	0,5	6,56	6,21	6,46	6,19	6,36
	1	6,15	6,69	6,18	6,78	6,45
	2	6,65	6,24	6,47	6,28	6,41
2012	0	6,17	6,02	5,84	5,24	5,82
	0,1	6,31	6,21	5,89	5,92	6,08
	0,3	6,31	6,44	5,86	6,47	6,27
	0,5	6,42	6,08	6,31	6,81	6,41
	1	6,23	6,04	6,31	6,25	6,21
	2	6,2	6,06	6,21	6,17	6,16
2014	0	6,17	6,53	6,32	6,18	6,30
	0,1	6,64	6,57	6,36	6,31	6,47
	0,3	6,61	6,17	6,42	6,48	6,42
	0,5	6,36	6,65	6,67	6,54	6,56
	1	6,71	6,67	6,88	6,76	6,76
	2	6,68	6,76	6,93	6,84	6,80

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

3. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolittal történt kezelések hozam átlagadatainak varianciaanalízis táblázata
Table 3.: Table of variance analysis of the yield data of the treatments with copper ion-exchanged zeolite

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	1,91295	5	0,38259	9,725491	0,000125	2,772853
Csoporton belül	0,7081	18	0,039339			
Összesen	2,62105	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	1,756933	5	0,351387	5,868399	0,002188	2,772853
Csoporton belül	1,0778	18	0,059878			
Összesen	2,834733	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	0,839133	5	0,167827	2,609493	0,060631	2,772853
Csoporton belül	1,15765	18	0,064314			
Összesen	1,996783	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	0,862432	5	0,172486	6,992495	0,002819	3,105875
Csoporton belül	0,296008	12	0,024667			
Összesen	1,15844	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

4. táblázat: A réz-tetramin-szulfát hatóanyaggal történt kezelések hozam átlagadatainak varianciaanalízis táblázata
Table 4.: Table of variance analysis of mean yield data for copper tetramine sulfate treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	0,348121	5	0,069624	1,016514	0,436868	2,772853
Csoporton belül	1,232875	18	0,068493			
Összesen	1,580996	23				
2012.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	0,790571	5	0,158114	2,365159	0,081314	2,772853
Csoporton belül	1,203325	18	0,066851			
Összesen	1,993896	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	0,766421	5	0,153284	7,198787	0,000735	2,772853
Csoporton belül	0,383275	18	0,021293			
Összesen	1,149696	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	0,30786	5	0,061572	1,152757	0,386048	3,105875
Csoporton belül	0,640954	12	0,053413			
Összesen	0,948814	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

5. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit hatóanyaggal történt kezelések hatása a fehérje %-ra
Table 5.: Effect of treatments with copper ion-exchanged zeolite on % protein

Év	***réz kg/ha)***	**1.ism.**	**2.ism.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (%)***
2011	0	12,67	12,83	12,78	12,91	11,47
	0,1	12,63	12,57	12,87	12,86	11,44
	0,3	12,76	12,85	12,93	12,95	11,90
	0,5	12,97	12,88	13,03	13,05	12,39
	1	13,75	13,82	13,21	13,64	12,70
	2	13,92	13,76	14,04	13,93	13,02
2012	0	11,52	11,34	11,56	11,47	11,47
	0,1	11,46	11,39	11,51	11,4	11,44
	0,3	11,82	11,76	12,04	11,96	11,90
	0,5	12,36	12,25	12,47	12,48	12,39
	1	12,84	12,47	12,65	12,85	12,70
	2	12,96	13,07	13,17	12,87	13,02
2014	0	12,37	12,41	12,52	12,48	12,45
	0,1	12,63	12,4	12,51	12,39	12,48
	0,3	12,62	12,67	12,49	12,63	12,60
	0,5	12,71	12,93	13,01	12,76	12,85
	1	13,34	13,48	13,71	13,61	13,54
	2	13,86	13,78	14,04	13,98	13,92

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

6. táblázat: A réz-tetramin-szulfáttal történt kezelések hatása a fehérje %-ra
Table 6.: Effect of treatments with copper tetramine sulfate on % protein

Év	**réz (kg/ha)**	**1.ism.**	**2.sm.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (%)***
2011	0	12,47	12,66	12,88	12,81	12,71
	0,1	12,53	12,87	12,85	12,76	12,75
	0,3	12,53	12,87	12,85	12,76	12,75
	0,5	13,31	13,47	13,02	12,67	13,12
	1	13,58	13,38	13,73	13,15	13,46
	2	13,64	13,66	13,87	13,75	13,73
2012	0	11,64	11,33	11,39	11,51	11,47
	0,1	11,56	11,41	11,58	11,56	11,53
	0,3	11,56	11,41	11,58	11,56	11,53
	0,5	12,04	12	12,37	12,35	12,19
	1	12,26	12,08	12,32	12,41	12,27
	2	12,17	12,43	12,51	12,48	12,40
2014	0	12,47	12,51	12,55	12,49	12,51
	0,1	12,52	12,47	12,52	12,48	12,50
	0,3	12,52	12,47	12,52	12,48	12,50
	0,5	12,97	13,14	13,06	12,9	13,02
	1	13,07	13,15	13,24	13,01	13,12
	2	13,08	12,96	13,36	13,31	13,18

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

7. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit hatóanyaggal történt kezelések fehérje%átlagadatainak varianciaanalízis táblázata
Table 7.: Analysis of variance of mean% protein data for copper ion exchanged zeolite treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	4,768221	5	0,953644	42,20961	2,53E-09	2,772853
Csoporton belül	0,406675	18	0,022593			
Összesen	5,174896	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	8,573971	5	1,714794	114,5211	5,37E-13	2,772853
Csoporton belül	0,269525	18	0,014974			
Összesen	8,843496	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	7,497471	5	1,499494	108,8672	8,33E-13	2,772853
Csoporton belül	0,247925	18	0,013774			
Összesen	7,745396	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	4,980493	5	0,996099	3,297332	0,041948	3,105875
Csoporton belül	3,625108	12	0,302092			
Összesen	8,605602	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

8. táblázat: A réz-tetramin-szulfát hatóanyaggal történt kezelések fehérje % átlagadatainak varianciaanalízis táblázata
Table 8: Table of variance analysis of mean% protein data for copper tetramine sulfate treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	3,692838	5	0,738568	15,85429	4,78E-06	2,772853
Csoporton belül	0,838525	18	0,046585			
Összesen	4,531363	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	3,724588	5	0,744917	39,32404	4,5E-09	2,772853
Csoporton belül	0,340975	18	0,018943			
Összesen	4,065563	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	2,242521	5	0,448504	45,33525	1,4E-09	2,772853
Csoporton belül	0,178075	18	0,009893			
Összesen	2,420596	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	2,327423	5	0,465485	1,18285	0,373172	3,105875
Csoporton belül	4,722333	12	0,393528			
Összesen	7,049756	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

9. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a sikér %-ra Table 9.: Effect of copper ion exchange zeolite treatments on% gluten

Év	***réz (kg/ha)***	**1.ism.**	**2.ism.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (%)***
2011	0	30,3	29,4	29,1	29,2	29,50
	0,1	30,4	29,6	29,7	29,4	29,78
	0,3	30,8	30,3	29,8	30,4	30,33
	0,5	30,6	30,4	30,7	30,2	30,48
	1	32,8	31,7	32,2	33,2	32,48
	2	33,8	33,2	33,1	33,7	33,45
2012	0	25,8	24,9	25,2	25,4	25,33
	0,1	26,2	25,4	26	25,2	25,70
	0,3	29,6	28,3	28,4	28,1	28,60
	0,5	30,2	29,7	29,6	29,4	29,73
	1	29,7	28,4	30,2	30,6	29,73
	2	31,8	30,9	31,7	31,6	31,50
2014	0	30,6	30,2	28,8	29,7	29,83
	0,1	30,4	30	29,5	29,8	29,93
	0,3	30,6	31,2	30,2	30,1	30,53
	0,5	31,9	31,8	31,4	31,6	31,68
	1	32,3	31,7	32	32,2	32,05
	2	33,4	32,9	33,2	33,1	33,15

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

10. táblázat: A réz-tetramin-szulfát hatóanyaggal történt kezelések hatása a sikér %-ra
Table 10: Effect of treatments with copper tetramine sulfate on gluten %

Év	**réz (kg/ha)**	**1.ism.**	**2.ism.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (%)***
2011	0	29,5	29,2	28,8	29,4	29,23
	0,1	30,8	30,6	29,6	29,8	30,20
	0,3	30,9	31,4	30,8	31,2	31,08
	0,5	31,4	31,1	30,9	31	31,10
	1	31,5	31,3	31,7	32,3	31,70
	2	32,4	32,5	31,9	32,1	32,23
2012	0	25,6	25,1	25	25,4	25,28
	0,1	26,4	25,9	26,1	25,9	26,08
	0,3	29,8	28,3	28,5	28,2	28,70
	0,5	29,9	29,2	29,4	28,9	29,35
	1	30,6	30	29,2	29,1	29,73
	2	30,8	30,3	30,9	30,4	30,60
2014	0	30,4	30,5	30,1	29,6	30,15
	0,1	30,4	30,8	30,7	29,7	30,40
	0,3	31,3	31,4	31,3	30,2	31,05
	0,5	31,6	31,4	31,5	31	31,38
	1	31,9	32,1	31,7	32,1	31,95
	2	32,3	32,4	31,8	31,9	32,10

11. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések sikér % átlag adatainak variancia analízis táblázata
Table 11.: Variance analysis table of average gluten % data for copper ion-exchanged zeolite treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	50,64	5	10,128	47,97474	8,8E-10	2,772853
Csoporton belül	3,8	18	0,211111			
Összesen	54,44	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	119,6071	5	23,92142	70,79088	3,36E-11	2,772853
Csoporton belül	6,0825	18	0,337917			
Összesen	125,6896	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	34,88833	5	6,977667	36,19539	8,81E-09	2,772853
Csoporton belül	3,47	18	0,192778			
Összesen	38,35833	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	44,98684	5	8,997368	3,097941	0,05037	2,394022
Csoporton belül	34,85167	12	2,904306			
Összesen	79,83851	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

12. táblázat: A réz-tetramin-szulfáttal történt kezelések sikér % átlagadatainak varianciaanalízis táblázataTable
12.: Table of variance analysis of average gluten % data for copper tetramine sulfate treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	23,03708	5	4,607417	33,40725	1,68E-08	2,772853
Csoporton belül	2,4825	18	0,137917			
Összesen	25,51958	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	90,73375	5	18,14675	75,04687	2,04E-11	2,772853
Csoporton belül	4,3525	18	0,241806			
Összesen	95,08625	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	12,65208	5	2,530417	16,39874	3,76E-06	2,772853
Csoporton belül	2,7775	18	0,154306			
Összesenvg	15,42958	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	26,15767	5	5,231535	1,740501	0,199965	2,394022
Csoporton belül	36,06917	12	3,005764			
Összesen	62,22684	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

13. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések hatása a keményítő %-ra
Table 13.: Effect of treatments with copper ion exchanged zeolite on % starch

Év	***réz (kg/ha)***	**1.ism.**	**2.ism.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (%)***
2011	0	75,4	75,8	75,1	74,5	75,20
	0,1	75,5	75,4	74,8	74,9	75,15
	0,3	74,3	74,1	74,0	73,8	74,05
	0,5	74,0	74,1	73,2	74,1	73,85
	1	73,1	73,0	73,1	73,4	73,15
	2	73,0	72,9	72,6	73,0	72,88
2012	0	75,7	76,1	75,3	75,4	75,63
	0,1	75,6	75,0	75,3	75,2	75,28
	0,3	75,0	74,8	74,6	74,2	74,65
	0,5	74,0	74,1	74,3	74,1	74,13
	1	73,8	73,4	73,6	73,1	73,48
	2	73,4	73,0	73,3	73,1	73,20
2014	0	75,5	75,3	75,1	75,2	75,28
	0,1	74,9	75,1	74,8	75,2	75,00
	0,3	74,3	74,2	74,5	74,3	74,33
	0,5	74,0	73,8	73,6	73,9	73,83
	1	73,4	73,2	73,1	73,1	73,20
	2	73,0	73,0	72,7	72,9	72,90

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

14. táblázat: A réz-tetramin-szulfát kezelések hatása a keményítő %-ra
Table 14.: Effect of copper tetramine sulfate treatments on % starch

Év	**réz (kg/ha)**	**1.ism.**	**2.ism.**	**3.ism.**	**4.ism.**	***Átlag (%)***
2011	0	75,5	75,6	74,8	74,9	75,20
	0,1	75,4	74,6	75,2	74,7	74,98
	0,3	74,0	73,8	74,1	73,5	73,85
	0,5	74,2	73,4	73,9	73,5	73,75
	1	73,2	72,9	73,0	72,9	73,00
	2	73,1	72,9	72,6	73,2	72,95
2012	0	75,6	75,9	75,4	75,3	75,55
	0,1	75,2	75,4	75,1	75,0	75,18
	0,3	74,8	74,7	74,2	74,4	74,53
	0,5	74,9	74,2	74,0	73,8	74,23
	1	74,1	74,6	73,8	74,0	74,13
	2	74,0	73,7	73,4	73,8	73,73
2014	0	75,3	75,1	75,0	75,3	75,18
	0,1	75,1	75,0	74,8	74,9	74,95
	0,3	74,2	74,1	73,8	73,8	73,98
	0,5	73,9	73,4	73,5	73,2	73,50
	1	73,4	73,2	73,8	73,4	73,45
	2	73,5	73,8	73,4	73,2	73,48

15. táblázat: A réz-ioncserélt-zeolit kezelések keményítő % átlag adatainak varianciaanalízis táblázata
Table 15.: Table of variance analysis of average % starch data of copper ion exchanged zeolite treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	19,05208	5	3,810417	31,6436	2,58E-08	2,772853
Csoporton belül	2,1675	18	0,120417			
Összesen	21,21958	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	18,79833	5	3,759667	50,50299	5,75E-10	2,772853
Csoporton belül	1,34	18	0,074444			
Összesen	20,13833	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	18,26375	5	3,65275	148,5864	5,54E-14	2,772853
Csoporton belül	0,4425	18	0,024583			
Összesen	18,70625	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	13,95292	5	2,790583	66,53046	2,5E-08	3,105875
Csoporton belül	0,503333	12	0,041944			
Összesen	14,45625	17				

DOI: 10.15477/SZE.WAMDI.2021.006

16. táblázat: A réz-tetramin-szulfát kezelések keményítő % átlagadatainak varianciaanalízis táblázata

Table 16.: Analysis of variance of mean starch% data for copper tetramine sulfate treatments

2011.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	18,26208	5	3,652417	35,77878	9,67E-09	2,772853
Csoporton belül	1,8375	18	0,102083			
Összesen	20,09958	23				
2012.						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Csoportok között	9,432083	5	1,886417	19,4309	1,09E-06	2,772853
Csoporton belül	1,7475	18	0,097083			
Összesen	11,17958	23				
2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	12,26375	5	2,45275	50,02776	6,22E-10	2,772853
Csoporton belül	0,8825	18	0,049028			
Összesen	13,14625	23				
2011-2014.						
Tényezők	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*p-érték*	*F krit.*
Csoportok között	9,578924	5	1,915785	14,35343	0,000104	3,105875
Csoporton belül	1,601667	12	0,133472			
Összesen	11,18059	17				