



VOLUME 56.

NUMBER 1.

**Mosonmagyaróvár
2014**

UNIVERSITY OF WEST HUNGARY
Faculty of Agricultural and Food Sciences
Mosonmagyaróvár
Hungary

NYUGAT-MAGYARORSZÁGI EGYETEM
Mosonmagyaróvári
Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar
Közleményei

Volume 56. Number 1.

**Mosonmagyaróvár
2014**

Editorial Board/Szerkesztőbizottság

Benedek Pál DSc
Hegy Judit PhD
Kovács Attila József PhD
Kovácsné Gaál Katalin CSc
Kuroli Géza DSc
Manninger Sándor CSc
Nagy Frigyes PhD
Neményi Miklós CMHAS
Pinke Gyula PhD
Porpáczy Aladár DSc
Reisinger Péter CSc
Salamon Lajos CSc
Schmidt János MHAS
Schmidt Rezső CSc
Tóth Tamás PhD
Varga László PhD
Varga-Haszonits Zoltán DSc
Varga Zoltán PhD *Editor-in-chief*

Address of editorial office/A szerkesztőség címe
H-9201 Mosonmagyaróvár, Vár 2.

Publisher/Kiadja
University of West Hungary Press/Nyugat-magyarországi Egyetem Kiadó
9400 Sopron, Bajcsy-Zsilinszky u. 4.



Szemle Réz a talajban

FORRÓ-RÓZSA ESZTER

IKR Agrár Kft.
Bábolna

ÖSSZEFOGLALÁS

A réz nélkülözhetetlen az élő szervezetek számára. A növények számára elsősorban a talajban válik hozzáférhetővé, azonban talajaink rézellátottsága nagy egyenlőtlenségeket mutat, ez akár zavart is okozhat a növényi, valamint az állati táplálkozás egyensúlyában. Így nagyon fontos foglalkoznunk a réz tulajdonságaival, különböző formáival, talajbeli mozgékonyaságával és az azt befolyásoló tényezőkkel. Ebben a szemlecikkben összefoglaltam mindazon irodalmakat és különböző tanulmányokat, kutatási eredményeket, mely a réz e tulajdonságaival foglalkozik.

Kulcsszavak: réz, talaj, esszenciális mikroelem, mozgékonyaság, felvehetőség.

BEVEZETÉS

A réznek kiemelten fontos szerepe van a növénytáplálásban, a növények növekedésében. Mint esszenciális elem elengedhetetlen a megfelelő életfolyamatok lejátszódásához, a légzési lánc aktiválójá, számos enzim aktivátora és alkotója (*Shkolnyik* 1984). Szerepe van a termésmínőség, valamint a termésmennyiség kialakításában, hatással van többek között a gabonák fehérje- és sikértartalmára is. Nemcsak növénytáplálás szempontjából tölt be fontos szerepet, hanem gombaölő tulajdonságai révén fontos a növényvédelemben is. Így elengedhetetlen foglalkoznunk különböző formáival, tulajdonságaival, valamint a talajban betöltött szerepével, mivel ez az egyik legfontosabb rézforrás természetett növényeink számára.

A réz a Cuprum latin szóból ered, Ciprus szigetének nevéből, amely már az ókorban fontos rézlelőhely volt.

A réz használatának történetiségét kutatva kitűnik, hogy azt az ókorban már 8–9 ezer évvel ezelőtt Kis-Ázsiában edénykészítésre használták. Az ókorban azonban alkalmazása már több célt is szolgált: szerszámok készítését, gyógyítást, fertőtlenítést. Egyes irodalmak szerint Indiában – időszámításunk előtt 2000 évvel – a szem betegségeinek gyógyítására is használták a réz sóit a vas és az arzén mellett. A régi görögök úgy tartották, hogy a réz és a vas erősíti a szervezetet, csökkenti a gyulladásokat és gyorsítja a sebgyógyulást.

Hippokratész és Galenus orvosi munkáikban is megemlítenek olyan készítményeket, amelyek ezeket az elemeket tartalmazzák. A régmúlt időkben a rezet vizes-alkoholos formában – vassal és néhány más fémmel együtt – katonáknak és beteg embereknek adták az életerő javítására. Hosszú évek során jöttek rá arra, hogy az állat- és növénygyógyászatban is felhasználható.

A vas és az alumínium után a legnagyobb tömegben termelt fém. A Kárpát-medence egyik legismertebb és legjelentősebb ásványi nyersanyaga, valamint az ólom és cink mellett az egyik legismertebb, bányászott színesérc. Hazánkban a 16–17. században volt nagy ipari jelentősége a bányászatának, mely nyugat-európai hírré is szert tett (<http://www.rezinfo.hu>). Nagyon jó elektromos vezetőképességgel rendelkező rézvörös, közepesen kemény, erős fém. A periódusos rendszer 29., valamint a rézcsoport első eleme, általában két, ritkábban egy vegyértékű. Relatív atomtömege: 65,34, sűrűsége: 8,97 g/cm³, olvadáspontja: 1083 °C (www.kislexikon.hu/rez.html).

Kevésbé aktív fém, halogénnel egyesül, de hidrogénnel csak közvetve egyesíthető. Az oxigén csak magas hőmérsékleten hat rá, ekkor fekete CuO réteg keletkezik rajta. Két stabil és számos rövid élettartamú mesterséges radioaktív izotópja létezik.

„A réz élettani hatását az irodalmak kis ionátmérőjével, nagy atomtömegével, változó vegyértékével és komplexképző hajlamával magyarázzák. Elektrontranszportban és a légzési anyagcserében, valamint a fehérjesszintézis és a szénhidrát-anyagcsere folyamataiban játszik fontos szerepet az enzimek alkotórészeként” (Kalocsai 2006).

Elemi állapotában gyakran előfordul, a levegő, a tengerek és a földkéreg 0,007%-át teszi ki. Közel 300 különböző rézásványt ismerünk. A réz különböző mértékben a világ összes talajában jelen van. A talajok mikroelem-tartalmát a talajt alkotó kőzeteknek a mállása során felszabaduló mikroelem-tartalma határozza meg. A földfelszín átlagos réztartalma édesvizekben 3 µg/l, a tengervizekben 0,25 µg/l, földkéregben 55 mg/kg, a természetes talajokban 1–390 mg/kg között változhat (Mortwedt et al. 1972, Bowen 1979, 1982, Győri 1984, Adriano 1986).

A réz természetéből adódóan minden vízi környezetben fellelhető: patakokban, folyókban, tengerekben és óceánokban. Az esővíz, a talaj- és parterózió, a levegőben és a tenger mélyén létrejövő vulkanikus folyamatok, emberi és mezőgazdasági tevékenységek, során réz szabadul fel a vízben és a légkörben, majd ezeket követően egy része lerakódik, annak is egy része megkötődik a vízfolyásokban, a többi pedig eljut a tengerekbe és óceánokba. Éves szinten a természetes folyamatoknak köszönhetően mintegy négyszer annyi réz rakódik le a vizekben, mint az emberi tevékenység következtében (<http://www.eurocopper.org/copper/index.html>). Az esővíz képes oldani a rezet, (különösen akkor, ha a szennyeződések hatására savassá válik), illetve hordozhat rézrészecskéket. Az eső hatásának kitett rézforrások között találjuk: a természetes porokat (szélérozió, vulkanikus tevékenység, kozmikus porok), az antropikus eredetű füstöket (fa, növények, fosszilis tüzelőanyagok, üzemanyagok, szemétegetők égéstermékei), az ipari eredetű porokat (bányák, öntödék), a réztetőket, ereszcatornákat, esővízelvezető csatornákat, az elektromos vezetékeket stb. által kibocsátott részecskéket. A réz nagyobb koncentráció esetében (5 mg/l felett) az ivóvíz elszíneződését okozza, kellemetlen ízt ad, és növeli a korrozív hatását. A rézkoncentráció az ivóvíz számos tulajdonságától függ: pH, keménység, anionkoncentráció, oxigéntartalom, hőmérséklet (Takács 2001).

Annak ellenére, hogy egyre nagyobb problémát okoz a nehézfémek talajvízbe mosódása, kevés tanulmányt végeztek arra vonatkozóan, hogy milyen tényezők hatnak telítetlen áramlási viszonyok között a nehézfémek mozgására (*Abd-Elfattah és Wada 1980, Dudley et al. 1991*).

A RÉZ ELŐFORDULÁSA A TALAJBAN

Swaine (1969) szerint a talajok átlagos összes réztartalma kb. 20 mg/kg, azonban ez nagyon eltérő szélsőségek átlagát jelenti (*Győri et al. 1987*).

A talajképző kőzetek ásványianyag-tartalma határozza meg elsősorban a talajok összes réztartalmát, ugyanúgy, mint a Zn és a Mg esetében. Kőzettípustól függően változik a réztartalom, a legnagyobb mennyiségben a bázikus kőzetekben található (140 mg/kg), az üledékes kőzetek már kevesebb rezet tartalmaznak (57 mg/kg) és a legkisebb mennyiségben (30 mg/kg) a savanyú kőzetekben, mint pl. a gránitban fordul elő. Szulfidos és oxidos ércek nagyobb tömegben tartalmazzák, pl. kalkopirit (CuFeS_2), kalkozit (Cu_2S) és kovellin (CuS), szulfo-arsenid, illetve szulfo-antimonid az enargit (Cu_3AsS_4) és a tetraedrit (Cu_3SbS_3). Oxidok a kuprit (Cu_2O) és a tenorit (CuO); karbonátok a malachit [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] és az azurit [$2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] (www.vilaglex.hu/Kemia/Html/Rez.htm).

A talaj réztartalmának egyenlőtlensége problémát okoz az összes élelmiszertermelő mezőgazdasági ágazatban. A rézhiány a termelékenység csökkenését és termék minőségének romlását eredményezi. Rendkívül érzékenyen érinti a rizs- és búzatermesztést, melyek világviszonylatban a két legnagyobb betakarítási ágazatot képviselik. Nyugat-Európában például 18 millió hektár megművelt földterület (azaz az összes művelhető földterület 19%-a) rendelkezik nagyon alacsony réztartalommal. Ennek oka az intenzív mezőgazdasági termelés, amely a talaj elszegényesedéséhez vezet. Ez zavart okozhat a növényi, valamint az állati táplálkozás egyensúlyában, ezért külső források igénybevétele válik szükségessé egyrészt a talaj réztartalmának kiegészítésére, másrészt egyes haszonállatok táplálásában az étvágy javítása és a növekedés elősegítése céljából. A probléma megoldását szolgálja a mezőgazdasági talajok réztartalmát növelő műtrágyák széles körű alkalmazása. Igaz ugyan, hogy a talaj rézhiánya kedvezőtlen hatással van bizonyos típusú mezőgazdasági termelési formákra, valamint az állatok növekedésére, ám a túlzott réztartalom sem ajánlatos. A rézben túl gazdag talaj ugyanis hátrányos lehet bizonyos növények, illetve állatok esetében. Egyes birkafajták például viszonylag rosszul tolerálják a túl sok rezet, s a szarvasmarhák is érzékenyebbek a táplálék magas réztartalmára. Így a talaj magasabb réztartalma is előnytelen számukra.

Keresztény Béla fontos munkát végzett a hazai mikroelem-kutatásban, azok jelentőségét, valamint a növénytáplálásban betöltött szerepüket azonban Tölgyessy György írta le (*Keresztény 1950, Tölgyessy 1969, Keresztény 1971*). *Katalümov* (1965), valamint *Bergman* (1968) mikroelem-szaktanácsadási munkái nagy hatással voltak a hazai a kutatásokra ebben a témakörben, valamint a mikroelem-trágyázásra.

A FAO által 30 országban végzett kutatások eredménye alapján megállapították, hogy Magyarországon a talajok felvehető Cu-készlete és a növényi Cu-tartalmak nemzetközi összevetésben egyaránt átlagosnak minősülnek kiugró értékek nélkül. Az ellátottság összességében kielégítőnek tekinthető. Kivételt a szerves talajok, lápok, sovány homokok képezhetnek (Kádár 2008). Azonban a FAO-vizsgálatok kimutatták azt is, hogy a talajok mozgékony réztartalma (az ammónium-acetát-EDTA extrahálószerrel) a nemzetközi összehasonlításban is alacsony értéket mutat (Sillanpää 1982).

Más vizsgálatok szerint hazánk talajainak Cu-tartalma nagyon tág határok (3,2–38 mg/kg) között mozog (Győri 1984). Talajvizsgálati adatok, illetve határértékek alapján sorolták be a magyarországi talajokat, melyek réz- és cinkellátottság tekintetében jelentős hiányokat mutatnak. Győri *et al.* (1962) által végzett mérések alapján csernozjom talajokon mértek nagyobb, a homok- és láptalajokon kisebb mennyiségeket. Ebből következően a szántott rétegben található Cu mennyisége 12–102 kg/ha. A réznek komplexképző képessége és nagyobb adszorpciós energiája miatt kis hányada van mozgékony formában. Ennek a mennyiségnek csak egy része található meg felvehető formában a növények számára, ami 4–20 mg/kg. Ez azonban az összes réztartalom csupán 1–2%-a (Győri *et al.* 1987). Egyes területeken, mint például Békés megyében 23%, Szabolcs-Szatmárban 17%, Fejér, Győr-Sopron, Tolna megyékben 10–13%-ot ért el a Cu- és Zn-ellátottság a területek %-ában kifejezve. Savanyú és meszes talajok is találhatóak a Cu-hiányos területek között. Gyakori, a főként DK-Magyarországon megtalálható meszes alapkőzetten kialakult csernozjom, öntés és réti csernozjomok gyenge ellátottsága, melyek azonban termékeny búza- és kukoricaföldeket jelentenek (Fekete és Patócs 1986, Kádár 2008). Hiánya továbbá savanyú kilúgozott, kolloidszegény talajokra jellemző (Kádár 2008). E kiemelten fontos esszenciális mikroelem mérlegét vizsgálva megállapítható, hogy országosan rézből 253 t az éves hiány (Szakál 1987). Régen a szerves trágyázással a mikroelemek köztük a réz jelentős része visszakerült a talajba, azonban az intenzív gazdálkodás, melyet a szintetikus műtrágyák használata és a megnövekedett termésmennyiség jellemez (Peczник 1976), mind a mai napig aktuális teszi a mikroelemek visszapótlásának kérdését. A hiány megszüntetéséről gondoskodnunk kell. A Cu-trágyázás szükségességének meghatározásához elsősorban a talajok kötöttségét és humusz%-át vesszük figyelembe Cu mg/kg.

1. táblázat Talajok K_A és humusztartalma (%) Cu-trágyázáshoz (Kádár 2005)

Table 1. K_A and humus content of soils, Copper fertilizer (Kádár 2005)

(1) soil water capacity (soil texture), (2) humus content (%), (3) under 30 (sand),
(4) 31–42 (sandy loam, loam), (5) over 42 (clay loam, clay)

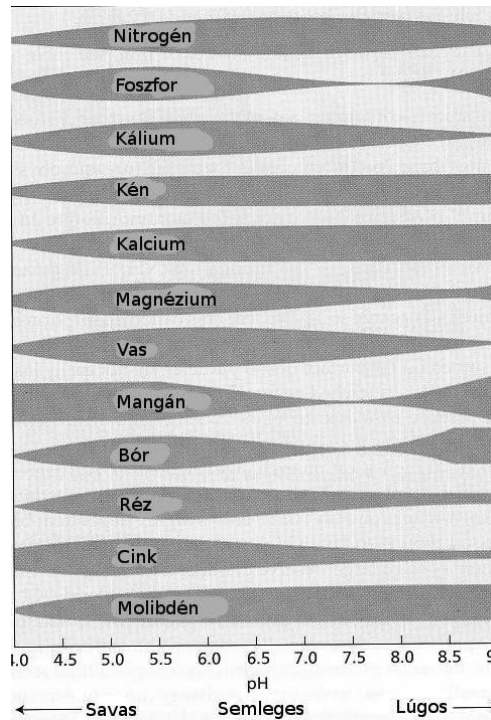
Kötöttségi szám, K_A (talaj fizikai félesége) (1)	Humusztartalom %-ban (2)		
	1% alatt	1–3%	3% felett
30 alatt (homok) (3)	0,2	0,3	0,6
31–42 (homokos vályog, vályog) (4)	0,3	0,6	1,4
42 felett (agyagos vályog, agyag) (5)	0,6	1,2	3,2

Az 1. táblázat alapján megadott koncentráció felett a talaj mobilis Cu-készlete kielégítő, azonban ha alatta van, akkor kiegészítő Cu-trágyázásra van szükség.

A fogyó réztartalmú ásványkincsünk, illetve a költséges és környezetszennyező előállítási technológiák miatt a rézvegyületek beszerzési költsége gátat szab a talajok rézhiány-pótlására. Költségkímélés szempontjából, valamint a növényben mutatkozó hiánytünetek gyors megszüntetésére és az azokkal együtt járó rendellenességek kiküszöbölésére a lombkezelés került előtérbe (Réder *et al.* 2005). Azonban ezeket a kezeléseket még a hiánytünetek megjelenése előtt el kell végezni. Különböző kutatásokat végeztek lombkezelésekben, a mikroelektronikai ipar hulladékából előállított „másodlagos nyersanyagként” felhasznált réz komplex vegyületekkel. Szakál *et al.* (2006) pl. réz-ioncserélt zeolit alkalmazhatóságát vizsgálták, mint potenciális levéltrágya, továbbá réz-szacharóz komplexekkel és réz-amin komplexekkel, is végeztek kísérleteket.

Amint azt a fentiekben is láthattuk a réz mozgékonyasága igen kicsi a talajban, így a felszíni vizek réz tartalma is kicsi, mivel az ásványokból felszabaduló réz részben az agyagon, részben a talaj szerves anyagán kötődik meg, de ez a kémhatás csökkentésével (savanyítás) növelhető. A réz kötődik az egyes kationok közül a legerősebben az agyagásványokhoz ezzel is csökkentve a növények általi felvehetőségét, hozzáférhetőségét (Mitchel 1955, Alloway 1995, Ma *et al.* 2006). Franciaországban, Delas megfigyelte, hogy több évtizedes szőlőkultúrának réz tartalmú szerekkel való rendszeres növényvédelmi permetezése hatására a talaj felső 25 cm-es rétegében 242–845 mg/kg összes réz tartalom gyűlt össze. Ebből 63–186 mg/kg réz kicserélhető formában, vagyis a növények számára felvehető formában volt jelen (Delas 1980). Egyes vizsgálatok szerint a magas nedvességtartalom hatására nő – más elemek mellet – a réz mozgékonyasága, így a kimosódási veszteségek is jelentősek lehetnek. Meszezés hatására, illetve a meszes talajokon csökkenhet a talaj oldható réz tartalma (Reisinger *et al.* 1996, Szakál *et al.* 1997), ez a transzportfolyamatok gátlódásához vezet, valamint súlyos tápanyaghiányt okoz a növényekben, még akkor is, ha a talaj jó tápanyag-ellátottságú (Szakál *et al.* 2006). Meszezési vizsgálatot végeztek többek között Győr-Moson-Sopron, Vas és Heves megyében, melyek bizonyították, hogy a legjobb minőségi értékeket nem a legnagyobb dózissal kezelt területek adják, ezzel is bizonyítva, hogy számos mikroelem felvehetőségét gátolja a meszezés. A talajban a nehézfémek mozgásával foglalkozó kutatások igazolták, hogy az adszorpciós folyamatok jelentős hatással vannak e transzportfolyamatokra. Ezek a kicserélődési folyamatok szoros összefüggésben vannak a talaj különböző tulajdonságaival, mint pl. a kation-kicserélő kapacitás (CEC), mely során a különböző, talajban lévő kationok pl. Ca és a nehézfém kationok pl. Cu kicserélődnek egymással (Vogeler 2001). Számos időszakos vizsgálatot végeztek e folyamatok számszerűsítésére pl. Fick és Isenbeck-Schröter (1989), Harter (1992). Bár e vizsgálatok bizonyították az összefüggést, figyelni kell arra, hogy a kísérleteket magas Cu²⁺ koncentráció mellett végezték (Vogeler 2001). Más a réz labilitását vizsgáló kísérletek is bebizonyították, hogy a talaj fizikai és kémiai tulajdonságai jelentős hatást gyakorolnak a transzportfolyamatokra (Biasioli *et al.* 2010). Kevés tanulmány vizsgálta a réz elérhetőségét különböző redox körülmények között (Ma és Dong 2004, Grybos *et al.* 2007), és ugyan jelentős hangsúlyt fektettek a réz mobilitására és hozzáférhetőségére aerob talajrendszerben

(Lombi et al. 2003, Oliver et.al. 2006), azt nagyon kevesen vizsgálták eddig, hogy hogyan viselkedik a Cu vízzel előtött területeken (Ma és Dong 2004, Grybos et al. 2007).



1. ábra A talaj pH-értékének a hatása az egyes tápelemek felvehetőségére. A sátozott területek szélessége jelzi az illető elem gyökéren keresztüli felvételének mértékét (Taiz és Zeiger 2010)

Figure 1. The effect of soil pH of each nutrient can be recorded. The width of the shaded areas shows the extent of uptake trough the roots of this component (Taiz és Zeiger 2010)

A növények számára felvehető mikroelemek mennyiségét, elsősorban a talaj reakció-állapota, a pH szabályozza, így minden behatás mely közvetve vagy közvetlenül hat a talaj pH-jára, hat a mikroelem-felvételre is. A kialakuló hiányokra és az esetlegesen megjelenő toxikus hatásokra a pH hatására módosuló mikrobiológiai folyamatok is nagy hatással vannak, a mikrobiológiai tevékenység módosítja a Mn, Zn, Cu, Al és Mo mikroelemek oldhatóságát és oxidációs állapotát. A szerves anyag mikrobális lebomlásánál gyakran megfigyelhető, hogy a Cu felvehetősége csökken, ez szintén a mikrobiológiai megkötődésre utal (Schmidt és Szakál 2001a). Így a műtrágyázásnak van a legjelentősebb szerepe, ugyanis a talaj savanyodásával egyes elemek pl. Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cd mobilitása nő, míg más elemeké, csökken. Magas pH-értékű talajokon esetleg túlmeszezőskor, Cu Fe, Mn, Zn hiánya merülhet fel. Ezen okok miatt a levéltrágyázást kiemelt fontosságúnak tartják

Szentpéteri *et al.* (2005). Kísérletként különböző vegyületeket használtak a réz pótlására és vizsgálták azok hatásait (*Debreczeni* 1979, *Martens* 1985, *Karamanos et al.* 1986). *Younts* (1964) magas szervesanyag-tartalmú talajon végezte réz trágyázási kísérleteit.

Arra a következtetésre jutottak, hogy a talaj pH-jának növekedése a réz deszorpcióját csökkenti. Az 1. ábrán látható, hogy miként alakul az egyes elemek felvehetősége a talaj pH-értékének hatására.

A talajból a különböző növények eltérő mennyiségű mikroelemet vonnak ki a talajból (2. táblázat), azt hogy az egyes növények megfelelő mennyiségű rézet tartalmaznak-e legegyszerűbben levélanalízissel állapítható meg.

2. táblázat Mikroelemek kivonása a talajból (teljes növény) (*Pais* 1980)

Table 2. Extraction of micro-nutrient in the soil (whole plant) (*Pais* 1980)

- (1) plants, (2) quantities withdrawn, (3) Poaceae, (4) *Solanum tuberosum* L.,
(5) *Beta vulgaris* L. convar. *altissima* Döhl., (6) *Medicago sativa* L.,
(7) *Beta vulgaris* L. convar. *crassa* Mansf., (8) Graminae, (9) *Vicia faba* L.

Növényfaj (1)	Kivont mennyiség (g/ha) (2)				
	B	Cu	Mn	Mo	Zn
Gabona (3)	50–70	50–70	160–460	3–6	150–250
Burgonya (4)	50–70	40–60	300–450	3–6	200–500
Cukorrépa (5)	300–500	80–120	300–1000	4–20	300–600
Lucerna (6)	500–700	70–90	400–500	5–20	400–600
Takarmányrépa (7)	300–500	80–120	250–1000	4–20	300–600
Fűfélék (8)	70–90	30–60	250–360	3–20	200–400
Lóbab (9)	3–10	20–40	14–28	5–8	70–100

A talajok szerves anyagának a fulvósav része oldékony komplexet, míg a huminsav része (tőzegben réz-porfirin) oldhatatlan komplexet képezve gátolja a mikroelemeknek a felvehetőségét, ezzel csökkentve a közvetlenül felvehető rézmennyiséget. Egyéb elemek hiánya vagy jelenléte is az elemek felvételét módosítja az antagonizmusok és szinergizmusok által (N x Cu szinergizmus). Gyengén ellátott talajokon és növekvő N-trágyázáskor csökken a növények Cu-tartalma, erősödik a hígulás. A növekvő termés Cu-igényét a talaj nem képes kielégíteni, látszólagos N x Cu antagonizmus lép fel. Amennyiben a talaj rézzel jól ellátott vagy egyidejűleg Cu-trágyázást is folytatunk, a N-trágyázással a Cu-felvétel is nőni fog. A N „hajtó” hatása már régről ismert a legtöbb elem felvételére. A N-műtrágyák savanyító hatása, a NO₃⁻ anion jelenléte különösen serkentőleg hat a fém kationok felvételére (*Kádár* 2008).

A RÉZ KÜLÖNBÖZŐ FORMÁI, JELLEMZŐI, KOMPLEXEK

A réz jelenlétét oxigénmegkötő hemocianinban már 1847-ben *Harless* leírta puhatestűekből készített preparátumában. Majd 1938-ban sikeresen bebizonyították, hogy a citokróm-

oxidáz egy réztartalmú fehérje (*Keilin és Hartree 1938*). 1940-től számos tanulmány és átfogóan dokumentált szimpózium számol be különböző réz-fehérjékről (*McElroy és Glass 1950, Peisach et. al. 1966, Malkin és Malmström 1970, Vänngard 1972, Malkin 1973, Weser 1973, Fridovich 1974a,b, Fee 1975, Malmström et al. 1975, Fridovich 1976, Michelson et al. 1977*). Az egyes metalloenzimek fizikai-kémiai viselkedése alapján, beleértve az elektron abszorpciót, kiroptikai viselkedést, elektron paramágnesességet és a mágneses érzékenységet, lehetővé vált három különböző Cu(II) csoport meghatározása (*Malmström et al. 1975*).

I. típus

Az első típusú rezet tartalmazó oxidázok rendkívül mélykék színűek. Figyelemre méltó a 600 nm közelében rögzített többsávos elektron abszorpciója. A moláris abszorpciós együtthatója körülbelül két nagyságrenddel nagyobb (*Malkin és Malmström 1970*), mint a legtöbb réz-komplexben használt állandók. Az elektron paramágneses rezonancia paraméterek egyedülállóak abban, hogy ezeknél alacsony g értékeket és hiperfinom eloszlást mérnek (*Malmström és Vänngard 1960, Lee és Dawson 1973, Deinum et al. 1974, Malmström et al. 1975*). Az erős elektron abszorpciót nem lehet kizárólag a d-d átmenetekhez hozzárendelni. Bebizonyították, hogy a réznek az oxidációs állapota lehet +2, ekkor lapos sík geometriai formát vesz föl, és ha tiolát-kén-tartalmú ligandumok kapcsolódnak hozzá, akkor +1. A tiolát-kén egyes esetekben kén gyökké alakulhat, amit a Cu(I) stabilizál. Így arra a következtetésre jutottak, hogy a kén jelentős mértékben hozzájárul a réz-oxidázok mélykék színéhez.

II. típus

A második típusba tartozóak az ún. „multi-copper” oxidázokban vannak jelen. Az elektron abszorpciós tulajdonságai és az elektron paramágneses rezonancia tulajdonságai nagyon hasonlóak a legegyszerűbb Cu(II) komplexekéhez. Ezek reaktivitása egyedülálló, mert igen erősen kötődnek sok anion gátlóval, mint a cianidok, azidok, vagy halogenidek. Ugyanakkor hangsúlyozandó, hogy ebbe a típusba tartozó rézvegyületek mindig különböznek az alacsony elektron abszorpciós rézfehérjéktől (pl. a kuprein). Hibás következtetéseket vontak le számos tanulmányban erről a típusról, mivel elszigetelt módon vizsgálták őket. Ezeket más típusú rézvegyületekkel együttesen kell a „multi-copper” oxidázokban vizsgálni (*Malmström et al. 1975*).

III. típus

Kezdetben minden elektromos paramágneses rezonanciával nem kimutatható vegyületet a Cu(I)-nek tulajdonítottak. Azonban az ilyen típusúaknál az elektronok felvétele Cu(II) jelenlétére utal, antiferro-mágnesességgel párosítva. Másrészt a Cu(I) jelenlétét kimutatták réz-tioneinben (*Weser et al. 1977*). Ebben a réz-kén-tartalmú fehérjében a Cu(I)-et röntgensugaras fotoelektron spektrométerrel mutatták ki. Az ilyen típusú vegyületeknél a Cu(I)–Cu(III) párok és a $(\text{Cu}^{2+})_2\text{RSSR}$ jelenlétét is vitatják.

Ahogy a fentiekben is láthattuk a réz vegyületeiben és a kémiai folyamataiban kétféle oxidációs állapotban Cu^{2+} és Cu^+ ionként fordul elő. Vizes oldatban a Cu^{2+} ionok paramágneses, stabilis, kék színű, hidratált kation alakjában ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) fordul elő.

A réz(I)-ionok instabilisak, színtelen diamágneses komplexek. Diszproporcionálódási hajlama jól értelmezhető a Cu^{2+} két lépésben lejátszódó redukciójával:



Cu(I) vegyületei, mint a Cu_2O , Cu_2S vízben nem oldódnak, de más vegyületei igen. A Cu(II) -vegyületek szerves és szervetlen kötésben (klorid, ammónium) egyaránt előfordulnak.

A pozitívabb standard redoxipotenciálú Cu^+/Cu oxidálja $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ rendszert



ezért a reakció a diszproporcionálódás irányába tolódik el (*Gergely et al.* 2001).

A réz(II)-, illetve a réz(I)-állapot egyaránt stabilizálódhat (*Kőrös* 1980), ha különböző komplexképző ligandumok vannak jelen (*Kőrös* 1980). Ennek során a ligandumok (Lewis-bázisok) donoratomjuk szabad elektronpárjával koordinálódik a fémanionokhoz (Lewis-savak) úgy, hogy a fémmion hiányos elektronhéja az elektronpárt felveszi (*Burger* 1999). A réz(II)-ionok az oxigén donoratomot tartalmazó ligandumokkal stabilis komplexet képeznek, amelyek színe legtöbbször kék vagy zöld (*Greenwood és Earnshaw* 1999).

Az emberi tevékenység során keletkezett egyre több hulladék újrahasznosítása egyre inkább előtérbe kerül. Sok esetben ezeket azért nevezik veszélyes hulladéknak, mert nagy mennyiségben kerül a környezetbe, azonban ha ezeket megfelelően kezelik, kiváló források lehetnek az újra felhasználásban, az ún. másodlagos nyersanyagoknak. Ezek az anyagok a mai gazdaságban egyre inkább elfogadottak.

Magyarországon nagymértékű mikroelektronikai tevékenység folyik, mely során nagy mennyiségű különböző réztartalmú vegyületek keletkeznek (CuCl_2 , CuSO_4 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Ilyen vegyületek a kísérletek által is bizonyítottan nem fitotoxikus Cu(II) -komplex vegyületek a réz-tetramin-hidrxid, ami kiváló réz műtrágya (*Schmidt és Szakál* 2001b).

Review

Copper in soil

ESZTER FORRÓ-RÓZSA

IKR Agrar Ltd.
Bábolna

SUMMARY

Copper is essential for living organisms. It becomes available for plants primarily in the soil. Copper supply show however significant variability what can cause confusion in the

balances of plant and animal nutrition. Thus the properties of copper, its various forms, mobility in soil, and factors influencing that are questions of very high importance. In the present article, the concerning literatures and studies or rather the research results are summarized.

Keywords: copper, soil, essential micronutrient, mobility, course availability.

IRODALOM

- Abd-Elfattah, A. – Wada, K.* (1980): Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. *J. Soil Sci.* **32**, 271–283.
- Adriano, C. D.* (1986): Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York, Berlin.
- Alloway, B. J.* (1995): Heavy metals in soils. Chapman & Hall, London.
- Bergman, W.* (1968): Die bedeutung der Micronährstoffe in der Landwirtschaft. Berlin, Landwirtsch. **6**, 2–3.
- Biasiloi, M. – Kirby, J. K. – Hettiarachchi, G. M. – Ajmone-Marsan, F. – McLaughlin, M. J.* (2010): Copper Lability in Soils Subjected to Intermittent Submergence. *Journal Environmental of Quality*. **39**, (6) 2047–2053.
- Bowen, H. J. M.* (1979): Environmental chemistry. of the elements. Academic Press. New York.
- Bowen, H. J. M.* (1982): Environmental chemistry. Vol. **2**. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London.
- Burger K.* (1999): Az analitikai kémia alapjai – Kémiai és műszeres elemzés. Semmelweis Kiadó, Budapest.
- Debrezzeni B.* (1979): Kis agrokémiai útmutató. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- Deinum, J. – Reinhammar, B. – Marchesini, A.* (1974): The Stoichiometry of the Three Different types of copper in Ascorbate Oxidase from Green Zucchini Squash. *FEBS Lett.* **42**, 241–245.
- Delas, J.* (1980): Copper toxicity in Viticultural soils – Copper in Animal Wastes and Sewage Sludge Proceedings of the EEC Workshop organised by the Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Station d'Agronomie, Bordeaux, France, and held at Bordeaux, October 8–10, 1980 Session **II**, 136–143.
- Dudley, L. M. – McLean, J. E. – Furst, T. H. – Jurinak, J. J.* (1991): Sorption of cadmium and copper from an acide mine waste extract by two data using two adjustable parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 39–48.
- Fekete A. – Patócs I.* (1986): Az őszi búza fejrágázása. *Magyar Mezőgazda*, **12**, 7.
- Fee, J. A.* (1975): Copper proteins: Systems Containing the Blue Copper Center. In *Struckture and Bonding*. Vol. **23**. Springer-Verlag, Berlin 1–60.
- Fick, M. – Isenbeck-Schröter, M.* (1989): Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *J. Contam. Hydrol.* **4**, 69–78.
- Fridovich, I.* (1974a): Superoxide Dismutases. In *Meister, A.* (ed.): *Advances in Enzymology*, Wiley Interscience, New York **41**, 35–97.
- Fridovich, I.* (1974b): Superoxide Dismutase. In *Hayaishi, O.* (ed.): *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*. Academic Press, New York. 453–477.
- Fridovich, I.* (1976): Oxygen Radicals, Hydrogen Peroxide and Oxygen Toxicity. In: *Prior, W.* (ed.): *Free radicals in Biology*, Vol **1**. Academic Press. New York. 239–277.
- Gergely P. – Erdődi F. – Vereb Gy.* (2001): Általános és bioszervetlen kémia. Semmelweis Kiadó, Budapest.
- Greenwood, N. N. – Earnshaw, A.* (1999): Az elemek kémiája I–III. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest.
- Grybos, M. – Davrance, M. – Gruau, G. – Petitjean, P.* (2007): Is trace metals release in wetland soils controlled by organic matter mobility of Fe-oxyhydroxides reduction? *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 490–501.
- Győri D.* (1962): A Mg, Zn, Cu, Mo, Co mikroelemek eloszlása és vegyületformái néhány talajtípusban. *MTA Agrártud. Oszt. Közl.* **21**, 1–2.
- Győri D.* (1984): A talaj termékenységége. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.

- Györi D. – Regiusné M. Á. – Szabó S. – Szentmihályi S. (1987): Mikroelemek a mezőgazdaságban I. (esszenciális mikroelemek). Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- Harter, R. D. (1992): Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by a calcium-saturated soil. Soil Sci. Soc. Am. J. **56**, 444–449.
- Harless, E. (1847): Ueber das blaue Blut einiger wirblosen Thiere und dessen Kupfergehalt. Arch. Anat. Physiol. Müllers. 148–156.
- Karamanos, R. E. – Kruger, G. A. – Stewart, J. W. B. (1986): Cereal and oilseed crops in northern canadian prairie soils. Agronomy Journal, **78**, (2) 317–323.
- Katalümov, M. V. (1965): Mikroelementü i mikroudobrenija. Moszkva, Himija, 330.
- Kádár I. (2005): Magyarország Zn és Cu ellátottságának jellemzése talaj- és növényvizsgálatok alapján. Acta Agronomica Óváriensis **47**, (1) 11–26.
- Kádár I. (2008): A mikroelemkutatók eredményeiről, különös tekintettel a Cu és Zn elemekre. Acta Agronomica Óváriensis. **50**, (1) 9–12.
- Kalocsai R. (2006): A réz (Cu). MezőHír. **10**, 58.
- Keilin, D. – Hartree, E. F. (1938): Cytochrome a and cytochrome oxidase. Nature **141**, 870–871.
- Keresztény B. (1950): Egyszerűsítések a réz és cink elemnyomok kimutatásánál. A Mosonmagyaróvári Mezőgazdasági Kísérleti Intézet Évkönyve, **1**, 144–147.
- Keresztény B. (1971): Talajtulajdonságok és mikroelem-tartalom összefüggései kislalföldi talajokban. Kandidátusi értekezés, Mosonmagyaróvár (Kézirat).
- Kőrös E. (1980): Bioszervetlen kémia. Gondolat Kiadó, Budapest.
- Lee, M. H. – Dawson, C. R. (1973): Ascorbate Oxydase. J. Biol. Chem. **248**, 6603–6609.
- Lombi, E. – Hamon, R. E. – McGrath, S. P. – McLaughlin, M. J. (2003): Lability of Cd, Cu and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. Environ. Sci. Technol. **37**, 979–984.
- Ma, L. Q. – Lombi, E. – Oliver, I. W. – Nolan, A. L. – McLaughlin, M. J. (2006): Long-term aging of copper added to soils. Environ. Sci. Technol. **40**, 6310–6317.
- Ma, L. Q. – Dong, Y. (2004): Effects of incubation on solubility and mobility of trace metals in two contaminated soils. Environ. Pollut. **130**, 301–307.
- Malkin, R. – Malmström, B. G. (1970): The state and function of copper in biological systems. In Nord, F. F. (ed.): Advances in Enzymology, Wiley-Interscience. New York. **33**, 177–244.
- Malkin R. (1973): The Copper-Containing Oxidases. In Eichorn, G. L. (ed.): Inorganic Biochemistry Elsevier Amsterdam. 689–709.
- Malmström, B. G. – Vänngard, T. (1960): Electron spin resonance of copper proteins and some model complexes. J. Mol. Biol. **2**, 118–124.
- Malmström, B. G. – Andréasson, L. E. – Reinhammar, B. (1975): Copper-containing oxidases and superoxide dismutase. In Boyer, P. (ed.): The enzymes Academic Press, New York. 507–579.
- Martens, D. C. (1985): Crop response to high levels of copper application. Annual Report, INCRA, Project. 292–296.
- McElroy W. D. – Glass, B. (1950): Copper Metabolism. A symposium on Animal, Plant and Soil Relationships Sponsored by the McCollum-Pratt Institute of the John Hopkins University, Baltimore. John Hopkins Press. Baltimore Md.
- Michelson, A. M. – McCord, J. M. – Fridovich, I. (1977): Superoxide and Superoxide dismutase. Academic Press, London.
- Mitchel, R. L. (1955): Trace element chemistry of the soil. New York.
- Mortwedt, I. I. – Giordano, P. M. – Lindsay, N. L. (1972): Micronutrients in agriculture. Soil. Soc. Am. Madison. Wisconsin. **26**, 36–43.
- Oliver, I. W. – Ma, E. Y. – Lombi, A. L. – Nolan, M. J. – McLaughlin (2006): Stable isotope techniques for assessing labile Cu in soils: Development of an L-value procedure, its application, and reconciliation with E values. Environ. Sci. Technol. **40**, 3342–3348.
- Pais I. (1980): A mikrotápanyag szerepe a mezőgazdaságban. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 35–40.
- Pecznik J. (1976): Levéltrágyázás. Mezőgazda Kiadó. Budapest. 19–21.
- Peisach, J. – Aisen, P. – Blumberg, W. E. (1966): The biochemistry of copper. Academic Press. New York.

- Reisinger P. – Schmidt R. – Szakál P.* (1996): A talajmeszezés helyzete és a lehetséges megoldások hazánkban. Integrált Növénytermesztés. **12**, 100–108.
- Réder O. – Csatai R. – Szakál P.* (2005): Az őszi búza réz-tetraminhidroxid komplexes kezelésének gazdasági vizsgálata. Acta Agronomica Óváriensis **47**, (1) 173–180.
- Schmidt R. – Szakál P.* (2001a): Trágyázás és talajjavítás a fenntartható növénytermesztési rendszerekben. in: *Birkás M.* (szerk.): Talajművelés a fenntartható gazdálkodásban. 189–228.
- 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.
- Shkolnyik, N. Y. A.* (1984): Trace elements in plants. Elsevier, Amsterdam.
- Sillanpää, M.* (1982): Microelements and the nutrient status of soils: a global study. FAO Soil Bulletin. **48**, Rome.
- Swaine, D. J.* (1969) cit by *Győri D. – Regiusné M. Á. – Szabó S. – Szentmihályi S.* (1987): Mikroelemek a mezőgazdaságban I. (esszenciális mikroelemek). Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- Szakál P.* (1987): Kísérletek réz-tartalmú hulladékok mezőgazdasági célú felhasználására. VII. Gépipari Környezetvédelmi Napok, Győr. 404–414.
- Szakál, P. – Schmidt R. – Reisinger P. – Hámori K. – Kerekes G.* (1997): A meszezés hatása az őszi búza termésére és beltartalmi értékeire. XI. Országos Környezetvédelmi Konferencia. Siófok. 257–264.
- Szakál P. – Schmidt R. – Barkóczy M. – Kalocsai R. – Beke D. – Csatai O.* (2006): N-containing copper complexes in wheat production. V. Alps-Adria Scientific Workshop. Cereal Research Communications. **34**, (1) 681–684.
- Szentpéteri Zs. – Jolánkai M. – Kleinheincs Cs. – Szöllősi G.* (2005): Effect of Nitrogen Topdressing on Winter Wheat. Cereal Research Communications. **33**, (2–3) 619–727.
- Taiz, L. – Zeiger, E.* (2010): Plant Physiology, 5th Edition. The Benjamin Cummings Publishing Company, Redwood City – California.
- Takács S.* (2001): A nyomelemek nyomában. Medicina Könyvkiadó Rt., Budapest. 201–209.
- Tölgýessy, Gy.* (1969): A növények mikroelem-tartalma és ennek mezőgazdasági vonatkozásai. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- Vännngård T.* (1972): Copper proteins. In *Swartz, H. M. – Bolton, J. R. – Borg, D. C.* (eds): Biological Applications of Electron Spin Resonance. Wiley-Intescience. New York. 411–447.
- Weser U.* (1973): Structural aspects and biochemical fuction Erythrocyuprein. In Structure and Bonding. Vol **17**. Springer Verlag. Berlin. 1–65.
- Weser, U. – Hartmann, H. J. – Fretzdorff, A. – Strobel, G. J.* (1977): Homologous Copper (I)(thiolate)₂-Chromophores in Yeast Copper-thionein. Biophys. Acta. **493**, 465–477.
- Vogeler I.*(2001): Copper and calcion transport through an unsaturated soil column. Journal of Environmental Quality. **30**, (3) 927–933.
- Younts, S. E.* (1964): Responce of wheat to rates, dates of application and sources of copper and to other micronutrients. Agronomy Journal. **56**, (3) 266–270.
- <http://www.eurocopper.org/copper/index.html> letöltés ideje: 2011. május15.
- <http://www.rezinfo.hu/rez> letöltés ideje: 2011. július 31.
- <http://www.kislexikon.hu/rez.html> letöltés ideje: 2011.május 15.
- www.vilaglex.hu/Kemia/Html/Rez.htm letöltés ideje: 2011. július 31.

A szerző levélcíme – Address of the author:

FORRÓ-RÓZSA Eszter

IKR Agrár Kft.

H-2943 Bábolna, IKR Park hrsz. 890.

E-mail: rozsaszter@ikragrar.hu