Nehézfém- és egyéb toxikus mikroelem-terhelés tartamhatása a főtermés mennyiségére szabadföldi kísérletben

^{1*}SZABÓ Anita, ¹POKOVAI Klára, ¹RAGÁLYI Péter, ¹RÉKÁSI Márk, ²SÁNDOR Renáta,
¹BERNHARDT Botond, ¹KONCZ József, ³KREMPER Rita, ¹CSATHÓ Péter

¹Agrártudományi Kutatóközpont, Talajtani és Agrokémiai Intézet, Budapest

²Agrártudományi Kutatóközpont, Mezőgazdasági Intézet, Martonvásár

³DE MÉK, Agrokémiai és Talajtani Intézet, Debrecen

(Beérkezett: 2019.08.07.; Elfogadva: 2019.10.28.)

Bevezetés

A környezetvédelem ügyének a közvélemény, a természettudományi kutatások, illetve a kormányzati intézkedések homlokterébe kerülése egy civil kezdeményezés, CARSON (1962) *Néma tavasz* c. könyvének megjelenéséhez köthető. A könyv hatására elkezdődött hatékony környezetvédelmi intézkedéseknek köszönhetően is, a közeljövőt vizionáló kép, amikor az énekesmadarak – kihalván a Földről – elnémulnak, nem következett be.

Az agrár-környezetvédelmi programok meghirdetésén túl egészséges egyensúlyra szükséges ugyanakkor törekedni, prioritást adva a szociális, vidékfejlesztési problémák orvoslásának (ALTIERI, 2012; BORLAUG, 1988; CSATHÓ & RADIMSKY, 2012).

Az ipari forradalommal összefüggésben a száraz- és nedves ülepedéssel a felszínre jutó potenciálisan toxikus szennyező mikroelem mennyiségek nagyságrendekkel növekedtek. Legsúlyosabb mértékben a kibocsátó források környezetében, és kisebb mértékben ugyan, de a légáramlatok segítségével nagy távolságokra szállított szennyező anyagok kiülepedésének eredményeképpen a teljes földfelszínre is (NRIAGU, 1988; REIMANN et al., 2018). A mezőgazdasági területek toxikus elem-terheléséhez a talajképző kőzetek, ásványok és talajok természetes káros elem-tartalmán túl a bányászat, a kohászat, az ipari termelés, a közlekedés, a műtrágyák, a peszticidek, a talajjavító anyagok, az öntözővíz, a szennyvizek és szennyvíziszapok, a fosszilis tüzelőanyagok, a kommunális hulladékok égetése, illetve az urbanizáció jelentős mértékben hozzájárulhatnak (ADRIANO, 2001; ALLOWAY, 2013; CSATHÓ, 1994; KABATA-PENDIAS, 2011). A nehézfémek mint potenciálisan káros elemek, bizonyos koncentráció, illetve expozíciós idő / terhelés felett az emberi szervezetben súlyos egészségkárosodást okozhatnak; ezért is kiemelt fontosságú a talaj-növény-állat-(ember) táplálékláncban történő viselkedésük tanulmányozása (BERSÉNYI et al., 1999; KÁDÁR & FEKETE, 1995; LISK, 1972).

A potenciálisan toxikus mikroelemek talajbani megkötődését, fitotoxicitását, növény általi felvehetőségét a talaj agyag- (ROSENFELS & CRAFT, 1939) és

*Levelező szerző: SZABÓ ANITA, Agrártudományi Kutatóközpont, Talajtani és Agrokémiai Intézet, 1022 Budapest, Herman Ottó út 15.
E-mail: szabo.anita@agrar.mta.hu

CaCO₃-tartalma (GUPTA & GUPTA, 1998), valamint a redox viszonyok (PALMER & PULS, 1994) is jelentősen befolyásolhatják.

Tovább árnyalja a képet, ha figyelembe vesszük a károselemek, ill. egyes esszenciális elemek (pl. Cd-Zn; Se-S) közötti kölcsönhatásokat (antagonizmus, szinergizmus) is (MCKENNA et al., 1993; MIKKELSEN et al., 1988).

A potenciálisan toxikus mikroelemek talaj-növény-állat-(ember) táplálékláncban történő viselkedésének tanulmányozása mellett kiemelt fontosságú lehet a rizoszféra egyéb elemeire, a szennyezett talajon termett növények magtermésének csírázási tulajdonságaira; valamint a vízi ökoszisztémákra, meder- illetve ártéri üledékekre gyakorolt hatásának vizsgálata is. A vízi ökoszisztémák sérülékenységét igazolja, hogy a svéd nehézipar korábbi higany kibocsátása eredményeképpen, a 80-as években csaknem 250 – savanyú talajképző kőzeten elhelyezkedő – tó csuka (*Esox lucius*) állományában az emberi egészségre káros higanykoncentrációt detektáltak (HÅKANSON et al., 1988). A vízi ökoszisztémáknak a szárazföldi ökoszisztémáknál nagyságrendekkel kisebb puffertartalma tragikusan súlyos humán toxikológiai következményekkel járt. A két legismertebb, nehézfémekhez köthető ökológiai katasztrófa az intenzív ipari termelést folytató Japánban történt (Cd-mérgezés a Toyama prefektúrában – itai-itai betegség; NORDBERG, 2003; Hg-mérgezés a Kumamoto prefektúrában – Minamata-kór; HACHIYA, 2006). Magyarországon az ólom okozott súlyos humán egészségkárosodást a nagy-tétnyi Metallochemia gyár szennyezése (HORVÁTH et al., 1980); illetve a hamisított paprikaőrlemény extrém magas ólomtartalma következtében (KÁDÁR & KONCZ, 1994).

A vezető nemzetközi folyóiratok tudományos cikkei, illetve a témakör szakkönyveinek meghatározó hányada a nehézfémek/potenciálisan káros mikroelemek növények élettani folyamataira gyakorolt hatásáról számol be (PRASAD & STRZALKA, 2002). Nagyságrendekkel kisebb azon publikációk száma, amelyek szélesebb aspektusból, a talaj-növény-állat-(ember) tápláléklánc megközelítéssel ismertetik mind a természetes környezetben, mind a mezőgazdasági művelés alatt álló területeken végzett kutatási eredményeiket, ill. azok szintézisét. A talaj-növény rendszer potenciális toxikuselem-forgalmának megismerésében a kontrollált körülmények között folytatott, talaj- és növényvizsgálatokkal kísért szabadföldi tartamkísérletek meghatározó jelentőségűek (GYÓRI et al., 1996; JUSTE & MENCH, 1992; KÁDÁR, 1995, 2012; SZABÓ et al., 2015, 2019ab).

A tartamkísérletek fontosságára hívja fel a figyelmet az a tény is, hogy ugyanazon károselem adag hatására tenyészedény- és szabadföldi kísérletben igen eltérő fitotoxicitás-, ill. növényi elemfelvétel eredményeket kaphatunk. Ennek oka az eltérő hő- és nedvesség viszonyok, valamint, részben a talajnak a gyökerekkel kevésbé, illetve jobban átszótt volta is lehet (GRÜN et al., 1988).

Magyarországon (és a többi kelet-, illetve középeurópai országban) a mezőgazdasági művelés alatt álló talajok sokkal kevésbé szennyezettek toxikus elemekkel, mint a nyugat-európai országoké (elsősorban kadmiummal, illetve más káros mikroelemekkel is, a két régió eltérő foszfortrágyázási gyakorlatából, ill. az

ipari termelése eltérő intenzitásából eredően) (BOLDIS, 1994; CSATHÓ, 1994; FEKETE, 1989; JUHÁSZ, 2006; MOLNÁR et al., 1995; REIMANN et al., 2018). Az eltérő szennyezettségi szinttől függetlenül, talajaink környezet-egészségügyi szempontú monitorozása mellett a potenciálisan káros elemekkel történő terhelésnek a talaj–növény–állat–(ember) táplálékláncban, kontrollált körülmények között, szabadföldi tartamkísérletekben történő vizsgálata kutatói feladat.

Jelen közleményben arra keressük a választ, hogy a vízzoldható formában, extrém nagy adagban kijuttatott potenciálisan káros mikroelemek fitotoxikus hatása hogyan alakul a termesztett növényfaj, illetve az idő függvényében, könnyű vályog fizikai féleségű meszes csernozjom talajon.

Anyag és módszer

1991 tavaszán Kádár Imre toxikus mikroelem-terheléses szabadföldi tartamkísérletet állított be az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet (ma: Agrártudományi Kutatóközpont [ATK] Talajtani és Agrokémiai Intézet [TAKI]) nagyhorcsöki kísérleti telepén, löszön képződött meszes csernozjom talajon.

A talaj szántott rétege $\text{pH}_{\text{KCl}} = 7,8$; $\text{CaCO}_3 = 6,3\%$; $\text{K}_\text{A} = 38$; humusz = $3,4\%$; $\text{hy} = 2,3$; T-érték = $28 \text{ mgeé } 100\text{g}^{-1}$ értékekkel volt jellemezhető. A kísérlet talaja kielégítő Ca-, Mg-, Mn- és Cu-, közepes N- és K-, illetve igen gyenge-gyenge P- és Zn-ellátottságokat mutatott (KÁDÁR, 2012).

A toxikuselem-terheléses kísérlet 13 potenciálisan káros elem vízzoldható só formájában kijuttatott mennyiségekkel, split-plot elrendezésben, két ismétlésben került beállításra, $13 \times 4 \times 2 = 104$ parcellán (1. táblázat).

1. táblázat

A kísérlet beállításakor alkalmazott mikroelem adagok, 1991 tavaszán.
Meszes csernozjom, Nagyhorcsök

(1) Elem	(2) Toxikus elem adag (kg ha^{-1}), 1991 tavasz				(3) Kijuttatott elem formája
	0	1	2	3	
Al	0	90	270	810	AlCl_3
As	30	90	270	810	$\text{As}_2\text{O}_3/\text{NaAsO}_2$
Ba	0	90	270	810	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Cd	30	90	270	810	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$
Cr	0	90	270	810	K_2CrO_4
Cu	0	90	270	810	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Hg	30	90	270	810	HgCl_2
Mo	0	90	270	810	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Ni	0	90	270	810	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pb	0	90	270	810	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Se	30	90	270	810	Na_2SeO_3
Sr	0	90	270	810	SrSO_4
Zn	0	90	270	810	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

A 13 elem sóját szilárd formában juttatták ki. Kiszórás előtt az adott sómennyiségeket a parcella talajával 1:10 arányban összekeverték, az egyenletesebb kiszórás érdekében. Ez alól csupán az alumínium sója volt a kivétel, amely a kissé nyirkos talajjal összekeverve meggyulladt. Így az Al-sót a lehető leggyorsabban, önmagában juttatták ki, amely a kiszórás egyenetlen talajbeli eloszlását vonhatta maga után.

A téglalap alakú parcellák $6 \times 3,5$ m méretűek, bruttó területük 21 m^2 , a parcella sorokat hosszirányban 1-1 méteres utak választják el egymástól a jobb megközelíthetőség és a talajáthordás megakadályozása érdekében.

A kísérleti növények megfelelő tápanyag-ellátottságát évente 100-100-100 kg ha^{-1} N, P_2O_5 és K_2O hatóanyag mennyiség kijuttatásával biztosították, ammónium-nitrát, szuperfoszfát és 60 $\text{m/m}\%$ -os kálium-klorid formájában.

A kijuttatott 13 elem közül csupán a Cu, a Zn, és a Mo tekinthető a növények számára esszenciálisnak (MORTVEDT, 1991); takarmányozási szempontból, és humán vonatkozásban viszont a Se, és részben a Cr(III) is létfontosságú (CSATHÓ, 1994; HARTIKAINEN, 2005; KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007; KÁDÁR, 1998).

Az alumínium, mint a talajban nagy koncentrációban előforduló elem, még a kijuttatott $90\text{--}810 \text{ kg ha}^{-1}$ mennyiségekben sem gyakorolt jelentős hatást a talaj károsolem tartamára. A legtöbb esetben a növényekre sem bizonyult fitotoxikusnak.

A kísérlet 1-20. évi (1991-2010) termesztett növényeinek sorrendje az alábbi volt: 1991: kukorica; 1992: sárgarépa; 1993: burgonya; 1994: borsó; 1995: cékla; 1996: spenót; 1997: búza; 1998: napraforgó; 1999: sóska; 2000: őszi árpa; 2001: repce; 2002: mák; 2003: tritikálé; 2004-2008: lucerna; 2009: ugar és 2010: gyep (KÁDÁR, 2012).

Az 1991 és 2010 közötti időszak átlagos csapadék mennyisége 522 mm , míg az 50 éves átlag ezzel megegyező, 524 mm volt. Csökkenő sorrendben 2010, 1999, 1998, 2005, és 2001 az átlagosnál csapadékosabb, míg – növekvő sorrendben – 1997, 2000, 1994, 2002, 2008, 2009, és 2003 az átlagosnál szárazabb volt.

Az 1991 és 2010 közötti időszak átlaghőmérséklete $12,0^\circ\text{C}$, míg az 50 éves átlag ennél valamivel alacsonyabb, $11,7^\circ\text{C}$ volt. Növekvő sorrendben 1991, 1997, 2005, 2010 és 1993 az átlagosnál hidegebbnek, míg – csökkenő sorrendben – 2007, 2000, 2008, 2009, 2002, 1992, 2006 és 2003 az átlagosnál melegebbnek bizonyultak (SZABÓ et al., 2019a).

Az általunk vizsgált időszakban megállapítottuk a nehézfémek, illetve a potenciális káros elemek eltérő adagjainak a főtermés mennyiségekre gyakorolt fitotoxikus hatását, melyet relatív termésben fejeztünk ki (kontroll = 100%). Értékelésünkbe az adott káros elemre csak azokat az éveket vontuk be, ahol a kijuttatott adag hatására legalább 10%-os termésnövekedés következett be (MACNICOL & BECKETT, 1985). Az adott évben fitotoxikusnak tekintett elemek megállapításában KÁDÁR (2012) közlésére hagyatkoztunk, kivéve a spenót Cr (6. év), ill. a repce Cd (11. év) eredményeit. Mivel ezeknél a termésnövekedés mértéke nem érte el a 10%-ot, ezért nem értékeltük. KÁDÁR (2012) közleményében nem szereplő, kukorica As és Cu (1. év) eredményeket viszont bevettük az

adatbázisunkba, mivel szemtermésének csökkenése ezeknél az elemeknél is meghaladta a 10%-ot. A kísérlet 14. évétől KÁDÁR (2012) közleményében a lucerna és a gyp kultúrákban csak Se szerepel. Adatbázisunkból kihagytuk az első, harmadik és ötödik éves (a kísérlet 14., 16. és 18. évei) lucerna Se, illetve a gyp Se (20. év) eredményeket, mert a növények termésnövekedése nem haladta meg a 10%-ot. A 14. évtől viszont bevettük azokat az éveket, amikor legalább 10%-os termésnövekedés következett be. Azon elemeknél (As, Cd, Hg, Se), ahol a kontroll helyén 30 kg ha⁻¹ elem mennyiségek kerültek kijuttatásra, adatbázisunkban 2004-től kezdődően a 30 kg ha⁻¹ kezelés termését tekintettük a kontroll termésének, mivel erre az időszakra ezek a legkisebb károselem-adagok vélhetően már nem voltak fitotoxikusak (KÁDÁR, 1995, 2012) (M1. táblázat).

Kísérleti statisztikai kiértékeléshez a Statistica 13 (DELL, 2015) programcsomagot és a 95%-os megbízhatósági szintet ($p \leq 0,05$) alkalmaztuk.

A több évre vonatkozó átlagos SzD értékeket SVÁB (1981) alapján határoztuk meg.

Eredmények és értékelésük

Toxikuselem-terhelés fitotoxikus hatása a főtermések mennyiségére a növények, illetve a kísérleti évek átlagában

2. táblázat

A potenciálisan toxikus elemekkel történő talajterheléseknek a relatív termésekben kifejezett fitotoxikus hatása, a növények átlagában. Meszes csernozjom, Nagyhorcsók, 1991-2010

(1) Elem	(2) Fitotoxikus évek száma (n)	(3) A fitotoxicitás átlag kora (év)*	(4) Főtermés mennyiségek a kontrollok (0 kg ha ⁻¹) %-ában (kontroll = 100 %)				(6) SzD _s %	(7) Átlag, 90-270-810 kg ha ⁻¹ (%)
			(5) Toxikus elem adag (kg ha ⁻¹) 1991 tavasz					
			0	90	270	810		
Se	15	8.	100	87	35	23	7	48
Cr	11	10.	100	88	72	58	9	73
Cd	10	11.	100	89	79	56	10	75
Al	3	16.	100	89	80	78	16	82
Pb	2	9.	100	97	81	78	22	85
Hg	6	13.	100	99	87	79	20	89
As	15	9.	100	99	96	67	9	88
Mo	3	11.	100	99	92	73	25	88
Cu	4	13.	100	96	87	93	20	92
Ni	2	17.	100	92	91	97	30	93
Zn	4	16.	100	91	89	99	12	93
Ba	1	17.	100	98	86	96	29	93
Sr	1	17.	100	88	97	97	18	94
(8) Átlag	6	13.	100	93	82	77	18	84

* A fitotoxicitás átlag kora: a kísérlet kora szerinti fitotoxikus évek átlag értéke;
Szürke árnyalat: a következetesen csökkenő, $\leq 90\%$ átlagos relatív termések

Első megközelítésben, a nagyhőrcsöki, meszes csernozjom talajon beállított tartamkísérletben kapott, a főtermések relatív termésben kifejezett százalékos terméscsökkenéseit az egyes elemek átlagos fitotoxicitása sorrendjében mutatjuk be (2. táblázat).

A 2. táblázatban csak azoknak az éveknek az átlagai szerepelnek, amely években az adott potenciálisan toxikus elem hatására legalább egy adagnál, legalább 10%-os terméscsökkenés lépett fel, azaz a fémterheléses kezelés termése a kontroll termések $\leq 90\%$ -a volt (M1. táblázat).

A Cu, Ni, Zn, Ba és Sr elemeknél 90% feletti volt az átlagos relatív termés (kontroll = 100%) ($< 10\%$ átlagos terméscsökkenés), ezek az elemek gyakorlatilag nem voltak fitotoxikusnak tekinthetők. Ezek közül a Cu és a Zn esszenciális mikroelemek.

A 90-270-810 kg ha⁻¹ kezelések átlagában az egyes elemek fitotoxicitása az alábbi sorrendben csökkent: Se > Cr > Cd > Al > Pb > As > Mo > Hg > Cu > Ni > Zn > Ba > Sr. A legkisebb – a kontroll %-ában kifejezett – relatív terméseket, azaz a legnagyobb fitotoxikus hatást a Se, a Cr és a Cd mutattak (48-73-75%), míg legkevésbé fitotoxikusnak a Ni, a Zn, a Ba és a Sr bizonyultak (93-93-93-94% relatív termések).

A három károselem szint átlagában 90% alatti átlagos relatív terméseket a 13 elemből 8 elem (Se, Cr, Cd, Al, Pb, Hg, As és Mo) eredményezett. Ugyanez mondható el a legnagyobb, 810 kg ha⁻¹ károselem terheléses kezeléseknél. A legtoxikusabbnak azokat az elemeket tekinthetjük, ahol az évek átlagában mind a 90, mind a 270 és a 810 kg ha⁻¹ adagoknál is 10%-nál nagyobb volt a terméscsökkenés. A négy elem (Se, Cr, Cd, Al) közül az Al nem feltétlenül tekinthető fitotoxikusnak, hiszen ennél az elemnél a 20-ból csak három évben csökkent legalább 10%-kal a főtermés mennyisége. A Pb és a Hg átlagos terméscsökkentő hatása már csak a 270 és a 810 kg ha⁻¹ szinteken, míg az As és a Mo elemeké csupán a legnagyobb, 810 kg ha⁻¹ adagnál bizonyolt 10%-nál nagyobbak (2. táblázat).

Amennyiben abból indulunk ki, hogy bármely elem növekvő adagja fokozódó fitotoxicitást kell, hogy mutasson, akkor a táblázat utolsó öt eleméből (Cu, Ni, Zn, Ba, Sr) egyik elem sem felel meg ennek a kritériumnak, tehát ilyen feltételek mellett nem tekinthetőek fitotoxikusnak a vizsgált meszes csernozjom talajon. A Cu ugyanakkor a kísérlet első évében a kukoricakultúrában, ha kis mértékben is, de valószínűleg fitotoxikusnak bizonyult (M1. táblázat). Közép-Amerikában (Guatemala, Costa Rica) az 1950-es években a banánültetvényeken gombaölőszerként nagy mennyiségben alkalmazott bordói lé kezelése hatására a talaj felső 10 cm-es rétegében az „összes” Cu-tartalom a fitotoxikus 200-1000 mg kg⁻¹ szintre növekedett (MANNIX & RODRIGUEZ, 1967; BORNEMISZA, 1985), amelynek hatására ezekben az országokban nagy területeket kellett a mezőgazdasági termelésből kivonni. A kármentesítést nehezíti, hogy a réz a feltalajban a legkevésbé mozgékony elemek közé tartozik (KORTE et al., 1976). Kísérletünkben az első évben az „összes” Cu tartalom a toxikusnak tekintett 200 mg kg⁻¹ szint fölé emelkedett (SZABÓ et al., 2019a).

A potenciálisan káros elemterheléses tartamkísérletünkben az egyszeri, 90-810 kg ha⁻¹ adagok hatására az a két, anionos formában kijuttatott elem – a Se, és a Cr – bizonyult a legfitotoxikusabbnak, amelyet mikromennyiségben, humán oldalról esszenciálisnak tekintünk: a szelént daganatos, illetve érrendszeri megbetegedések megelőzése, a pajzsmirigy egészséges működésnek elősegítése okán (HARTIKAINEN, 2005; KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007; KÁDÁR, 1999; KOIVISTOINEN, 1986), a Cr(III)-at pedig a glükóz-anyagcserében betöltött szerepe miatt (SHROEDER, 1965; VINCENT, 2007).

Éppen ennek a két elemnek ismertek lokális, természetes feldúsulásai: szelén esetén Kínában a szelenifer talajokban; króm esetében pedig a Dolomitok szerpentin talajaiban. Ezeken a talajokon természetes előfordulásukban olyan nagy koncentrációban vannak jelen, hogy csupán néhány Se-, illetve Cr-toleráns, és egyben hiperakkumuláló növényfaj éli túl ezt a természetes károselem-stresszt (MIKKELSEN et al., 1989; ROBINSON et al., 1935).

Tartamkísérletünkben e két elem rendkívüli fitotoxikussága talán azzal is magyarázható, hogy éppen ezek az elemek maradtak a talajban a leginkább oldható formában, és mosódtak ki legerőteljesebben a talajszelvény mélyebb rétegeibe, egészen 5-6 m mélységig (KÁDÁR & NÉMETH, 2003; KÁDÁR, 2012).

Karakteres különbség tapasztalható ugyanakkor e két elem növény általi felvehetőségében, és táplálékláncban való viselkedésében: míg a szelént nagy koncentrációban képes a növény akkumulálni, addig a krómot csak minimális mértékben. Ennek a humán egészségügyi szempontból optimális növényi Se és Cr koncentrációk biztosítása miatt van jelentősége: míg évi 2-3 g ha⁻¹ Se-trágyázással szelénhiányos területeken is optimális szintre növelhető élelmiszer növényeink Se-tartalma, addig a Cr biofortifikációja szinte megoldhatatlan problémát jelent (ARO et al., 1995; DEBRECZENI & IZSÁKI, 1985; MIKKELSEN et al., 1989).

Szennyezett területek fitoremediációjának sikeressége, avagy sikertelen volta tehát számos tényező (pl. a szennyező elem fitotoxicitása, az adott elemfelvétel intenzitása, az adott növényfaj sajátosságai, a talaj fizikai félesége, pH-ja, CaCO₃ tartalma, redox viszonyai) függvénye. KÁDÁR (2014) Mo, Se és Sr elemekkel mérsékelt szennyezett talajok lucerna kultúrával való remediációját lehetségesnek látja. Meg kell ugyanakkor jegyeznünk, hogy a szakirodalom nem ezt a három elemet, hanem sokkal inkább az As, a Pb, a Hg, a Cd, és Cr(VI) elemeket/ionokat tekinti a talaj-növény-állat-(ember) táplálékláncban a legveszélyesebbeknek. Utóbbi elemekkel erőteljesen szennyezett területek fitoremediációja – jelen dolgozatban ismertett tartamkísérlet eredményeinek tanúsága szerint is – egyelőre reménytelen vállalkozásnak tűnik (KÁDÁR, 1995, 2012; PROKISCH, 2010).

A Cd a fitotoxicitási sorban a harmadik helyet foglalta el az 1-20 éves tartamkísérletünkben. Ez a tény azzal is magyarázható, hogy a 13 kijuttatott elem közül éppen a Cd volt az az elem, amely stabilan, az egyik legnagyobb mértékben, könnyen oldható formában maradt a talaj szántott rétegében, még a kísérlet 18. évében is (KÁDÁR, 2012; ENAMORADO et al., 2014). A Se és a Cr elemekkel összehasonlítva a másik két anionos formában kijuttatott elem, az As és a Mo, kisebb fitotoxicitást mutatott. A nem esszenciális As és az esszenciális Mo mikroelemek leginkább a toxikus évek számában (15, illetve 3 év) különböznek

egymástól. Az esszenciális Mo-t a környezetre, illetve a talaj-növény-állat-(ember) tápláléklánc vonatkozásában kevésbé veszélyes elemnek minősítették átfogó tanulmányukban KÁDÁR és munkatársai (2009) illetve OORTS és munkatársai (2016) is. A kationos formában kijuttatott elemek között az esszenciális Cu és Zn a nem, vagy a legkevésbé fitotoxikus elemek között foglaltak helyet (MORTVEDT, 1991).

A 2. táblázatban azt is feltüntettük, hogy az adott elem a kísérlet első 20 évéből hány évben eredményezett valamelyik kezelésben legalább 10%-os terméscsökkenést. A fitotoxikus évek számát illetően az elemek sorrendje az alábbiak szerint alakult: $\text{Se} = \text{As} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Cu} = \text{Zn} > \text{Al} = \text{Mo} > \text{Ni} = \text{Pb} > \text{Ba} = \text{Sr}$. Legtöbb évben a Se, az As, a Cr és a Cd (15-15-11-10), míg legkevesebb évben a Ni, a Pb, a Ba és a Sr (2-2-1-1) voltak fitotoxikusak. Annak ellenére, hogy az Al, és a Pb kezelések átlagos relatív termése 90% alatti volt, a fitotoxikus évek kis száma (3, illetve 2) miatt ezek az elemek sem voltak fitotoxikusnak tekinthetők a meszes vályog talajon. Bár Mo-toxicitást is csupán 3 évben tapasztaltunk, annak átlagos mértéke a legnagyobb, 810 kg ha^{-1} adag hatására jelentős, csaknem 30% volt (73% relatív termés). Az átlagos SzD értékek általában a fitotoxikus évek számával fordított arányban változtak.

A fitotoxicitás átlag kora azt mutatja, hogy az adott elem az 1-20 évben az egyszeri, kezdeti terhelés után, a fitotoxikus éveket figyelembe véve, *i)* inkább a kísérlet első szakaszában, *ii)* a tartamkísérlet egész időtartama alatt, illetve *iii)* inkább a tartamkísérlet második felében volt fitotoxikus. A 10 év alatti átlagos értékek azt jelzik, hogy az adott elem főképpen a kísérlet kezdeti szakaszában okozott terméscsökkenést; a 10 év körüliek, hogy végig az egész 20 év alatt; a 10 év felettiek pedig azt, hogy csupán a kísérlet későbbi szakaszában. Itt jegyezzük meg, hogy a kísérlet 14. évétől 5 éven át lucerna, 1 évben ugar és 1 évben gyeptermetelt a kísérletben. Ezekben az években a vegetatív szénatermések jelentették a főterméseket.

A 10 év alatti és a 10 év körüli átlagok jelezhetik a valódi fitotoxicitást, hiszen a fém-sók oldékonysága fokozatosan csökkent az évek múlásával (KÁDÁR, 2012; SZABÓ et al., 2015, 2019ab). Ilyen értelemben, a kísérletben egyértelműen fitotoxikus elemeknek tekinthetők a Se, a Pb, az As, a Cr, a Mo, a Cd, illetve részben a Cu és a Hg is. A Pb ugyanakkor csupán 2 év során volt fitotoxikus, mint ahogy azt már korábban közöltük. A 15 év feletti átlagok inkább a kétismétléses kísérlet nagyobb szórására, illetve a tartamkísérletnek az idővel történő „előregedésére” utalhatnak (KÁDÁR, 1995). Így a vizsgált meszes csernozjom talajon nem voltak fitotoxikusak a 15 év feletti átlaggal bíró elemek; az Al, a Zn, a Ni, a Sr és a Ba. Ezt erősíti az a tény is, hogy ezen elemek átlagos fitotoxikus hatása is többnyire mérsékelt volt (2. táblázat).

Bár $\text{pH}_{(\text{KCl})} < 4$ esetén az Al^{3+} erősen fitotoxikus, a jelen kísérleti körülmények között (lúgos talaj, nagy OH^- koncentráció) az Al mobilitása, felvehetősége lecsökken a rosszul oldódó $\text{Al}(\text{OH})_3$ miatt. Az Al-t tehát kísérleti körülményeink között nem tekinthetjük fitotoxikusnak.

Átlagos terméscsökkentő hatásukat tekintve tehát a Se, a Cr és a Cd már a 90 kg ha^{-1} adagtól, a Pb és a Hg a 270 kg ha^{-1} adagtól, míg az As és a Mo a

legnagyobb, 810 kg ha^{-1} adagtól / adagnál mutatott 10%-nál nagyobb terméscsökkenést a fitotoxikus évek átlagában (2. táblázat).

Mind a fitotoxikusság mértéke, mind a fitotoxikus évek száma tekintetében, általában, a legnagyobb növényi károsodások az anionos formában kijuttatott elemekhez voltak köthetők, ezen belül is, főleg a nem esszenciális mikroelemekhez. Ezen elemek közé ékelődött be az erősen karcinogén, kationos formában kijuttatott Cd.

Toxikuselem-terhelés fitotoxikus hatása a növények, illetve a kísérleti évek függvényében

3. táblázat

A három toxikuselem-terhelés szint ^(†) átlagos hatása a különböző növények relatív termésben kifejezett terméscsökkenésére a fitotoxikus elemek és évek függvényében. Meszes csernozjom, Nagyhörcsök, 1991-2010

(1) Elem	(2) Év																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Se	69	53	42	23	23	28	31	23	22	22	50	76	91		93		82			
As	90	90	98	74	107	70	88		88	65	92	76	95	106			90			87
Cr	36	19	67	73	56		86								89	102	90	99		87
Cd					41	49	88	69	69	77		58			105	98		93		
Hg		86	75													96	95	87		93
Al														86			72	89		
Zn														94	97	93	89			
Cu	89													97				98		100
Mo	80															96	84			
Ni														93						93
Pb	85																86			
Sr																	94			
Ba																	95			
(2) Év	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(3) A fitotoxicitás relatív termésben mért átlagos értéke, %*	75	62	71	57	57	49	73	46	60	55	71	70	93	95	96	97	88	93	-	92
(4) Növény	(a) Kukorica	(b) Sárgarépa	(c) Burgonya	(d) Borsó	(e) Cékla	(f) Spenót	(g) Őszi búza	(h) Napraforgó	(i) Sóska	(j) Őszi árpa	(k) Repce	(l) Mák	(m) Triticálé	(n) Lucerna, 1. év	(o) Lucerna, 2. év	(p) Lucerna, 3. év	(q) Lucerna, 4. év	(r) Lucerna, 5. év	-	(s) Gyep

(6) † = 90-270-810 kg ha^{-1} ; * = kontroll = 100%; ■ = legalább egy kijuttatási szinten a terméscsökkenés >10% volt az adott elemnél, növényenél és évben; □ = egyik kijuttatási szinten sem volt >10% a terméscsökkenés mértéke az adott elemnél, növényenél, és évben.

Második megközelítésben, a fitotoxicitás mértékét a kísérleti növények, ill. a kísérlet beállítása óta eltelt idő függvényében is nyomon követtük, az adott évhez/növényhez kötődő, az abban az évben fitotoxikus elemeknek a 90-270-810 kg ha⁻¹ adagok átlagában kifejezett termés-csökkentő hatásának vizsgálatával. A fitotoxicitás mértékét (hasonlóan a 2. táblázathoz) a károsodott növények főtermésének a kontroll %-ában kifejezett relatív termése jelezte (3. táblázat).

A 13. évig, a mag/szemtermést adó szántóföldi növényeken, illetve a zöldségnövényeken, leggyakrabban a Se, az As, a Cr, és a Cd mutattak – általában egyre csökkenő – fitotoxikus hatást.

Ez alól csak a Se volt a kivétel, ugyanis ezt az elemet szelenit formájában juttattuk ki, és a talajban lassan alakult át sokkal fitotoxikusabb, és lemosódásra hajlamosabb szelenát formába (SZÉLES et al., 2006). Ezért fitotoxicitásának maximumát csupán a 4. évben, a borsó állományban érte el, és termés-csökkentő hatását a 4. évtől a 10. évig, 7 éven át megtartotta, mindaddig amíg a LE-oldható Se-tartalom 10 mg kg⁻¹ feletti volt a talaj szántott rétegben (KÁDÁR, 2012; SZABÓ et al., 2019a).

A fenti elemeken túl, a Hg gyakorlatilag a kísérlet 2. és 3. évében, a Cu, a Mo és a Pb a kijuttatás évében okozott termés-csökkenést, amelyek közül csak a Mo hatása volt szignifikáns. A fitotoxicitás a 14. évtől a lucerna és gyepek kultúrákban számos további, az első 13 évben említetten túli elemekre is kiterjedt. Ezek, a relatív termésekben kifejezett termés-csökkenések, ugyanakkor, a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok átlagában legtöbb esetben a 10%-ot sem érték el, és a legritkábban voltak szignifikánsak, sokszor inkább a kísérlet megnövekedett szórásának, „előregedésének” az eredményeképpen jöttek létre (M1. táblázat). A minimálisra csökkent fitotoxicitás oka az is lehet, hogy a vízzel oldható sók formájában kijuttatott fémek, illetve potenciális toxikus elemek leg többjének LE-oldható frakciója a kísérlet első éveiben rohamosan csökkenni kezdett a szántott rétegben, majd alacsonyabb koncentráció szinten egyensúlyi állapot állt be. Ez alól a csökkenés alól csupán a LE-oldható Cd-tartalmak voltak kivételek. Mint korábban említettük, a Cr és Se elemeknek a 6 m-es szelvény-mélységig való lemosódását is ki lehetett mutatni (KÁDÁR & NÉMETH, 2003; KÁDÁR, 2012; SZABÓ et al., 2015, 2019a).

A kísérleti növények közül legnagyobb fitotoxicitást a napraforgó, a spenót és az őszi árpa (46-49-55% relatív termések), míg legkisebbeket a harmadik, a második és az első éves lucerna (97-96-95% relatív termések) mutattak. Az egyes növények a (víz)oldható formában kijuttatott potenciálisan káros elemek adott adagjára eltérő módon reagálhatnak: erősen, közepesen vagy gyengén toleránsnak, avagy érzékenynek bizonyulhatnak (BINGHAM, 1973; OVERCASH & PAL, 1979). Egyes termesztett növényeinknél még árnyaltabb lehet a kép. HINESLY és munkatársai (1982) eltérő Cd-toxicitást, illetve -felvételt mutató kukorica hibrid csoportokat különített el. A növények potenciálisan káros mikroelem-terheléssel szembeni toleranciájának, illetve fogékonyságának komplex voltát jelzi az a tény is, hogy az egyes növények az adott káros elem eltérő formáiban való kijuttatására is, a növénytől függően, eltérő módon reagálhatnak (MORRIS & SWINGLE, 1927).

A kísérlet 13. évétől kezdve az átlagos fitotoxicitás értéke 10% alatti volt (3. táblázat).

Termesztett növényeink toxikuselem-stressz hatására bekövetkező terméscsökkenése tehát a kijuttatott elemek kémiai sajátosságai, valamint -adagjai, a kísérleti talaj tulajdonságai (pl. pH, mésztartalom, fizikai féleség, szervesanyag-tartalom), a tesztnövény (fitotoxikusság, illetve elemfelvétel mértéke), és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében jelentősen változhat (DEBRECZENI & IZSÁKI, 1985, 1989; KIRBY et al., 2012; KUMPIENE et al., 2017; LOCK et al., 2006; LU et al., 2009; MA et al., 2013; ONDRASEK et al., 2018; TAMÁS & KOVÁCS, 2002) (3. táblázat).

Következtetések

A 13 potenciálisan toxikus, vízzoldható só formájában kijuttatott mikroelem négy terhelési szintjén, meszes csernozjom talajon beállított 20 éves szabadföldi tartamkísérlet lehetőséget nyújt, hogy fitotoxicitásuk időbeni változását, illetve egymáshoz viszonyított hatását ugyanazon a talajon, ugyanabban a növényi sorrendben, ugyanazon káros mikroelem terheléses adagokkal vizsgáljuk. Így egymáshoz viszonyított fitotoxicitásuk (a későbbiekben, elemfelvételük) összehasonlítására is lehetőségünk nyílik. A világon nincs még egy olyan adatbázis, amely az ilyen típusú összehasonlításra alkalmas volna.

Mint a tartamkísérlet eredményei is igazolták, ezen elemek talajbani oldhatósága, fitotoxikus hatása, azok tartamhatása számos tényező függvénye. A talaj–növény–állat–(ember) tápláléklánc szempontjából kedvező, ha a humán egészségre káros elem erősen fitotoxikus is egyúttal, mivel a növény pusztulásával ez az elem nem juthat be a tápláléklánc következő tagja, az állat/ember szervezetébe.

Ahhoz hogy a fenti elemek sorsát a táplálékláncban figyelemmel kísérhessük, szükség van a fenti növények károselem felvételének vizsgálatára is. A kísérleti növények károselem-tartalmát a fiatal kori növényben, a fő-, illetve melléktermékekben is meghatároztuk. Azoknak az eredményeknek az ismertetésére későbbi publikációkban kerülhet sor.

Az idő előrehaladtával a kísérlet kezdetén vízzoldható só formájában kijuttatott, potenciálisan szennyező elemek oldhatósága, illetve fitotoxikus hatása mérséklődött, majd a legtöbb elemnél meg is szűnt. Ez nem jelenti azt, hogy ezen erősen szennyezett talajok valaha is alkalmasak lesznek szántóföldi élelmiszer-, illetve takarmánynövények, avagy zöldségfélék termesztésére, hiszen a parcellákon még a 20. évben, illetve azt meghaladóan is, jelentős károselem-felvétel történhet.

Megkülönböztetett figyelemmel kell nyomon kísérni a kadmiumot, amely az idő múlásával egyre kevésbé volt fitotoxikus, viszont még a kísérlet 18. évében is igen nagy könnyen oldható elemtartalmakat mutatott a talaj szántott rétegében.

A tartamkísérletek tehát meghatározó jelentőségűek a talaj – növény – állat – (ember) tápláléklánc káros elemforgalmának egzakt tudományos igényű vizsgálatában.

Összefoglalás

Dolgozatunkban a Kádár Imre által 1991 tavaszán meszes csernozjom talajon 13 potenciálisan toxikus mikro-/károseelem (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sr és Zn) 0-90-270-810 kg ha⁻¹ szintjeivel beállított szabadföldi tartamkísérlet 1-20. évi főtermés veszteség eredményeit értékeljük.

Első megközelítésben, a főtermések relatív termésben kifejezett százalékos terméscsökkenéseit az egyes elemek átlagos fitotoxicitása sorrendjében mutattuk be. A 90-270-810 kg ha⁻¹ kezelések átlagában az egyes elemek fitotoxicitása az alábbi sorrendben csökkent: Se > Cr > Cd > Al > Pb > As > Mo > Hg > Cu > Ni > Zn > Ba > Sr. A legkisebb – a kontroll %-ában kifejezett – relatív terméseket, azaz a legnagyobb fitotoxikus hatást a Se, a Cr és a Cd mutattak, míg legkevésbé fitotoxikusnak a Ni, a Zn, a Ba és a Sr bizonyultak.

A fitotoxikus évek számát illetően az elemek sorrendje az alábbiak szerint alakult: Se = As > Cr > Cd > Hg > Cu = Zn > Al = Mo > Ni = Pb > Ba = Sr. Legtöbb évben a Se, az As, a Cr és a Cd, míg legkevesebb évben a Ni, a Pb, a Ba és a Sr voltak fitotoxikusak.

Átlagos terméscsökkentő hatásukat tekintve a Se, a Cr és a Cd már a 90 kg ha⁻¹ adagtól, a Pb és a Hg a 270 kg ha⁻¹ adagtól, míg az As és a Mo a legnagyobb, 810 kg ha⁻¹ adagtól/adagnál mutatott 10%-nál nagyobb terméscsökkenést a fitotoxikus évek átlagában.

Mind a fitotoxikusság mértéke, mind a fitotoxikus évek száma tekintetében, általában, a legnagyobb növényi károsodások az anionos formában kijuttatott elemekhez voltak köthetők, ezen belül is, főleg a nem esszenciális mikroelemekhez.

Második megközelítésben, a fitotoxicitás mértékét a kísérleti növények, ill a kísérlet beállítása óta eltelt idő függvényében is nyomon követtük.

A kísérleti növények közül legnagyobb terméscsökkenéseket a napraforgó, a spenót és az őszi árpa, míg legkisebbeket a harmadik, a második és az első éves lucerna növényekben kaptunk.

Az idő múlásával egyre kisebb terméscsökkenéseket tapasztaltunk, a kísérlet 13. évétől kezdve az átlagos fitotoxicitás mértéke még a 10%-ot sem érte el.

Megkülönböztetett figyelemmel kell nyomon kísérni a kadmiumot, amely az idő múlásával egyre kevésbé volt fitotoxikus, viszont még a kísérlet 18. évében is igen nagy könnyen oldható elemtartalmakat mutatott a talaj szántott rétegében.

Kulcsszavak: meszes csernozjom; esszenciális mikroelemek; nem esszenciális mikroelemek; relatív termés; fitotoxicitási sor

Köszönetnyilvánítás

Szerzők nagy kiváltságnak tartják, hogy Prof. Dr. Kádár Imrétől a tartamkísérlet alapadatait további értékelés, szintézis céljából megkaphatták. Szerzők ezen munkájukat Prof. Dr. Kádár Imre, a cikkünk tárgyát képező, a világon egyedülálló potenciális károseelem-terheléses tartamkísérlet beállítója emlékének szentelik, tiszteletük és nagyrabecsülésük jeléül.

Irodalom

- ADRIANO, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. (2nd ed.). Springer-Verlag. New York.
- ALLOWAY, B.J., 2013. Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer, Dordrecht-Heidelberg-London-New York.
- ALTIERI, M.A., 2012. Convergence or divide in the movement for sustainable and just agriculture. In: (ed.: LICHTFOUSE, E.) Organic Fertilization, Soil Quality and Human Health. Sustainable Agricultural Reviews 9. Springer, Dordrecht-Heidelberg-New York-London. 1-9.
- ARO, A., ALFTHAN, G., VARO, P., 1995. Effects of supplementation of fertilizers on human selenium status in Finland. *Analyst*. **120**. 841-843.
- BERSÉNYI, A., FEKETE, S., HULLÁR, I., KÁDÁR, I., SZILÁGYI, M., GLÁVITS, R., KULCSÁR, M., MÉZES, M., ZÖLDÁG, L., 1999. Study of the soil-plant (carrot)-animal cycle of nutritive and hazardous minerals in a rabbit model. *Acta Veterinaria Hungarica*. **47**. 181-190.
- BINGHAM, F.T., 1973. Boron in cultivated soils and irrigation waters. In: Trace Elements in the Environment, American Chemical Society, Washington, D.C. 130-143.
- BOLDIS, O., 1994. Magyarországi talajok toxikus nehézfém-tartalma. MTESZ, 1988.V.9. Budapest (előadás anyaga). In: CSATHÓ P., 1994a. A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. Tematikus szakirodalmi szemle. Akaprint, Budapest. pp. 176.
- BORLAUG, N., 1988. Challenges for global food and fiber production. *The Journal of the Royal Swedish Academy of Agriculture and Forestry. Suppl.* **21**. 15-55.
- BORNEMISZA, E., 1985. Közép-amerikai talajtani problémák és gyakorlati vonatkozásai. *Agrokémia és Talajtan*. **34**. 185-190.
- CARSON, R-L., 1962. Silent Spring. Crest Book. Fawcett Publications, Inc., Greenwich, Conn. USA.
- CSATHÓ, P., 1994. A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. Tematikus szakirodalmi szemle. Akaprint, Budapest. 176.
- CSATHÓ, P., RADIMSZKY, L., 2012. Sustainable agricultural NP turnover in the EU 27 countries. In: (ed.: LICHTFOUSE, E.) Organic Fertilization, Soil Quality and Human Health. Sustainable Agricultural Reviews 9. Springer, Dordrecht-Heidelberg-New York-London. 161-186.
- DEBRECZENI I., IZSÁKI Z., 1985. Bőrgyári szennyvíziszap hatása a növények elemi összetételére. *Agrokémia és Talajtan*. **34**. 421-432.
- DEBRECZENI I., IZSÁKI Z., 1989. A bőrgyári szennyvíziszap trágyázás hatása és utóhatása kalászos gabonákra homoktalajon. *Növénytermelés*. **38**. 231-239.
- DELL INC., 2015. Dell Software Statistica. Statistics for Windows, Version, 13.0 Round Rock, Texas: DELL INC.
- ENAMORADO, S., ABRIL, J.M., DELGADO, A., MÁS, J.L., POLVILLO, O., QUINTERO, J.M., 2014. Implications for food safety of the uptake by tomato of 25 trace-elements from a phosphogypsum amended soil from SW Spain. *Journal of Hazardous Materials*. **266**. 122-131.
- FEKETE, A., 1989. Hazai talajok nem-esszenciális (toxikus) mikroelem tartalma. MAE Talajtani Társaság Vándorgyűlése, Szarvas, 1988. szeptember 1-2. In: *Agrokémia és Talajtan*. **38**. 174-176.
- GRÜN, M.; PODLESÁK, W.; MACHELETT, B.; SCHNEIDER, J., 1988. Kontrolle der Schwermetallbelastung des Bodens. In: Mengen- und Spurenelemente. Arbeitstagung. Karl-Marx-Universität Leipzig. 16-31.

- GUPTA, U.C., GUPTA, S.C., 1998. Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: implications for management, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **29**, 11-14, 1491-1522.
- GYÖRI, Z., GOULDING, K., BLAKE, L.; PROKISCH, J., 1996. Changes in the heavy metal contents of soil from the Park Grass Experiment at Rothamsted Experimental Station. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **354**, 699-702.
- HACHIYA, N., 2006. The history and present of Minamata disease – Entering the second half a century. Review Article. *Japan Medical Association Journal*, **49**, (3) 112-118.
- HÅKANSON, L., NILSSON, A., ANDERSSON, T., 1988. Mercury in fish in Swedish lakes. *Environmental Pollution*, **49**, (2) 145-162.
- HARTIKAINEN, H., 2005. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **18**, 309-318.
- HINESLY, T.D., ALEXANDER, D.E., REDBORG, K.E., ZIEGLER, E.L., 1982. Differential accumulations of cadmium and zinc by corn hybrids grown on soil amended with sewage sludge. *Agronomy Journal*, **74**, 468-474.
- HORVÁTH, A., BOZSAI, G., SZABADOS, M., KÁROLYI, E., SZABÓ, M., 1980. A talaj nehézfém-szennyezettségének vizsgálata ólomkohó környezetében. *Magyar Kémikusok Lapja*, **XXXV**, 135-140.
- JUHÁSZ, I., (szerk.) 2006. Magyarország talajainak környezeti állapota a Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer (TIM) adatai alapján. FVM, Budapest.
- JUSTE, C., MENCH, M., 1992. Long-term application of sewage sludge and its effect on metal uptake by crops. In: *Biochemistry of Trace Metals* (ed. ADRIANO, D.) Lewis Publishers. Boca Raton - Ann Arbor - London - Tokyo. 157-173.
- KABATA-PENDIAS, A., 2011. *Trace Elements in Soils And Plants*, 4th ed. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton.
- KABATA-PENDIAS, A., MUKHERJEE, A. B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin-Heidelberg.
- KÁDÁR, I., 1995. A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése elemekkel Magyarországon. KTM-MTA TAKI. Budapest. 387 p.
- KÁDÁR, I., 1998. A szennyezett talajok vizsgálatáról. Kármentesítési kézikönyv 2. Környezetvédelmi Minisztérium. Budapest.
- KÁDÁR, I., 1999. Szelén forgalom a talaj-növény rendszerben. *Agrokémia és Talajtan*, **48**, 233-242.
- KÁDÁR, I., 2012. A főbb szennyező mikroelemek környezeti hatása. MTA ATK TAKI, Budapest. 360.
- KÁDÁR I., 2014. Mikroelemekkel szennyezett talaj fitoremediációjának lehetősége lucernával. *Agrokémia és Talajtan*, **63**, (2), 295-314.
- KÁDÁR, I., FEKETE, S., 1995. 18. Takarmányozási kísérletek eredményei. In: KÁDÁR I. (szerk.), A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése elemekkel Magyarországon. KTM-MTA TAKI. Budapest. 321-371.
- KÁDÁR, I., KONCZ, J., 1994. Ólom, króm és bárium az étekben. *Élet és Tudomány*, **37**, 1162-1163.
- KÁDÁR, I., NÉMETH, T., 2003. Mikroelem-szennyezők kimosódásának vizsgálata szabadföldi terheléses tartamkísérletben. *Agrokémia és Talajtan*, **52**, 315-330.

- KÁDÁR, I., RAGÁLYI, P., FEKETE, S., 2009. Movement of Mo in soil-plant-animal system. Long-term experimental field studies. In: SZILÁGYI, M., SZENTMIHÁLYI, K. (Eds) Trace Elements in the Food Chain. Vol. 3. Deficiency or Excess of Trace Elements in the Environment as a Risk of Health. WC on Trace Elements in the Complex Committee HAS. Budapest, Hungary. 387-391.
- KIRBY, J.K., MCLAUGHLIN, M.J., MA, Y.B. AJIBOYE, B., 2012. Aging effects on molybdate lability in soils. *Chemosphere*. **89**. (7) 876-883.
- KOIVISTOINEN, P., 1986. Selenium deficiency in Finnish foods and nutrition: Research strategy and measures. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*. **59**. (7) 104-110.
- KORTE, N.E., SKOPP, J., FULLER, W.H., NIEBLA, E.E., ALSSEII, B.A., 1976. Trace element movement in soils, influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*. **122**. 350-359.
- KUMPIENE, J., GIAGNONI, L., MARSCHNER, B., DENYS, S., MENCH, M., ADRIAENSEN, K., VANGRONVELD, J., PUSCHENREITER, M., RENELLA, G., 2017. Assessment of methods for determining bioavailability of trace elements in soils: a review. *Pedosphere*. **27**. (3) 389-406.
- LISK, D.J., 1972. Trace metals in soils, plants and animals. *Advances in Agronomy*. **24**. 267-325.
- LOCK, K., WAEGENEERS, N., SMOLDERS, E., CRIEL, P., VAN EECKHOUT, H., & JANSSEN, C. R., 2006. Effect of leaching and aging on the bioavailability of lead to the springtail *Folsomia candida*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **25**. (8) 2006-2010.
- LU, A., ZHANG, S. QIN, X. WU, W., LIU, H., 2009. Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil. *Journal of Environmental Sciences*. **21**. (2) 173-178.
- MA, Y.B., LOMBI, E., MCLAUGHLIN, M.J., OLIVER, I.W., NOLAN, A.L., OORTS, K., SMOLDERS, E., 2013. Aging of nickel added to soils as predicted by soil pH and time. *Chemosphere*. **92**. (8) 962-968.
- MACNICOL, R.D., BECKETT P.H.T., 1985. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*. **85**. 107-129.
- MANNIX, J., RODRIGUEZ, R.M., 1967. Estudio sobre la toxicidad de cobre acumulativo en los suelos del litoral Pacifico Sur de Costa Rica. In: 13. Reunión Anual de PCCMCA. 77-80.
- MCKENNA, I.M, CHANEY, R.L., WILLIAMS, F.M., 1993. The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach. *Environmental Pollution*, **79**. (2). 113-120.
- MIKKELSEN, R.L., PAGE, A.L., HAGHIA, G.H., 1988: Effect of salinity and its composition on the accumulation of selenium by alfalfa. *Plant and Soil*. **107**. 63-67.
- MIKKELSEN, R.L., PAGE, A.L., BINGHAM, F.T., 1989. Factors affecting selenium accumulation by agricultural crops. In *Selenium in Agriculture and the Environment* (ed. JACOBS, L.W.) Proc. Symposium. ASA-SSSA, New Orleans, USA. 2. Dec. 1986.
- MOLNÁR, E., NÉMETH, T., PÁLMAI, O., 1995. Problems of heavy metal pollution in Hungary. In: *Heavy Metals: Problems and Solutions*. (eds.: SALOMONS, W., V. FÖRSTNER, V.P. MADER). Springer-Verlag. Berlin. 323-344.
- MORRIS, H.E., SWINGLE, D.B., 1927. Injury to growing crops caused by the application of arsenic compounds to the soil. *Journal of Agricultural Research*. **34**. 59-78.
- MORTVEDT, J. J., 1991. *Micronutrients in Agriculture*, 2nd Edition. SSSA Book Series No. 4. Madison, Wisc., USA
- NORDBERG, M., 2003. Cadmium - Toxicology. In: TRUGO, L., FINGLAS, P.N.M. (eds.) *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (2nd Edition). Elsevier. 739 -745.

- NRIAGU, J.O., 1988. Natural versus antropogenic emission of trace metals to the atmosphere: In: PACYNA, J.M., BRYNJULF, O. (Eds) Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht – Boston – London. In association with NATO ASI Series. Series C. Mathematical and Physical Sciences. **268**. 3-14.
- ONDRASEK, G., RENGEL, Z., ROMIC, D., 2018. Humic acids decrease uptake and distribution of trace metals, but not the growth of radish exposed to cadmium toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **151**. 55-61.
- OORTS, K., SMOLDERS, E., MCGRATH, S.P., van GESTEL, C.A.M., McLAUGHLIN, M.J., CAREY, S., 2016. Derivation of ecological standards for risk assessment of molybdate in soil. *Environmental Chemistry*. **13**. 168-180.
- OVERCASH, M.R., PAL, D., 1979. Design of Land Treatment Systems for Industrial Wastes – Theory and Practice. Ann Arbor Science Publ. Inc. 684.
- PALMER, C.D., PULS, R.W., 1994. Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue. US EPA /540/5-94/505.1-12.
- PRASAD, M.N.V., STRZAŁKA, K., (eds.) 2002. Physiology and Biochemistry of Metal Toxicity and Tolerance in Plants. Springer-Science+Business Media, Dordrecht. 431 p.
- PROKISCH, J., 2010. Vigyázat, mérge! Az öt legveszélyesebb mérgező fém a környezetünkben: arzén, ólom, higany, kadmium és króm(VI). Dr. Aliment Kft., Debrecen.
- REIMANN, C., FABIAN, K., BIRKE, M., DEMETRIADES, A., MATSCHULLAT, J., SCHOETERS I., THE GEMAS PROJECT TEAM., 2018. The GEMAS Periodic Table of Agricultural Soil in Europe. The Geological Surveys of Soils in Europe – European Association of Metals / EUMETAUX. <http://gemas.geolba.ac.at/>. June 22, 2018.
- ROBINSON, W.O., EDGINGTON, G., BYERS, H.G., 1935. U.S. Department of Agriculture Technical Bulletin. 471. Cit.: ALLAWAY W.H. 1968. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Advances in Agronomy*. **20**. 235-274.
- ROSENFELS, R.S., CRAFTS, A.S., 1939. Arsenic fixation in relation to the sterilization of soils with sodium arsenite. *Hilgardia*. **12**. 201-223.
- SHROEDER, H.A., 1965. Diabetic-like serum glucose levels in chromium deficient rats. *Life Sciences*. **4**. 2057-2062.
- SVÁB, J., 1981. Biometria módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- SZABÓ, A., POKOVALI, K., RÉKÁSI, M., CSATHÓ, P., KÁDÁR, I., LEHOCZKY, É., 2015. Changes in soluble element contents in heavy metal loading field trial set up on a calcareous chernozem soil. Proceedings of the 21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems. University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry. 72-75.
- SZABÓ, A., POKOVALI, K., RAGÁLYI, P., RÉKÁSI, M., SÁNDOR, R., BERNHARDT, B., KONCZ, J., HASZON, B., KREMPER, R., CSATHÓ, P., 2019a. Nehézfém- és egyéb toxikus mikroelem-terhelés tartamhatása a talaj károsanyag tartalmak alakulására, szabadföldi kísérletben. *Acta Agronomica Óváriensis*. **60**. (2). Közlésre elfogadva
- SZABÓ, A., POKOVALI, K., RAGÁLYI, P., RÉKÁSI, M., SÁNDOR, R., BERNHARDT, B., KONCZ, J., KREMPER, R., CSATHÓ, P., 2019b. Nehézfém- és egyéb toxikus mikroelem-terhelés tartamhatása a talajból mért visszanyerési százalékok alakulására szabadföldi kísérletekben. *Agrokémia és Talajtan*. **68**. (2) 293-314.
- SZÉLES, É., KOVÁCS, B., PROKISCH, J., GYÓRI, Z., 2006. Szelén-speciációs vizsgálatok talajmintákból ionkromatográffal összekapcsolt induktív csatolású plazma-tömegspektrométer (IC-ICP-MS) alkalmazásával. *Agrártudományi közlemények/Acta Agraria Debreceniensis*. **23**. 106-111.

TAMÁS, J., KOVÁCS, E., 2002. Talajremediáció. Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum, Debrecen.

VINCENT, J.B., 2007. The Nutritional Biochemistry of Chromium (III). Elsevier, Amsterdam. 279 p.

Investigations on the long-term effect of heavy metal and other toxic trace element load on crop yields in a field trial

^{1*}Anita SZABÓ, ¹Klára POKOVAL, ¹Péter RAGÁLYI, ¹Márk RÉKÁSI, ²Renáta SÁNDOR, ¹Botond BERNHARDT, ¹József KONCZ, ³Rita KREMPER, ¹Péter CSATHÓ

¹Institute for Soil Sciences and Agricultural Chemistry, Centre for Agricultural Research, Budapest

²Agricultural Institute, Centre for Agricultural Research, Martonvásár

³Institute of Agricultural Chemistry and Soil Science, Faculty of Agricultural and Food Sciences and Environmental Management, University of Debrecen, Debrecen

Abstract

The potentially harmful trace element load long-term field experiment was established in spring, 1991 on a calcareous chernozem soil, with 13 elements (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn), with 0-90-270-810 kg ha⁻¹ doses, by Prof. Dr. Imre Kádár.

As a first approach, the measure of yield losses, expressed in relative yields ($\bar{O} = 100\%$), were shown as an effect of the potentially harmful trace elements. In the average of the 90-270-810 kg ha⁻¹ doses, the sequence of phytotoxic effect of the trace elements was as follows: Se > Cr > Cd > Al > Pb > As > Mo > Hg > Cu > Ni > Zn > Ba > Sr. Highest yield losses were caused by Se, Cr and Cd, while the smallest ones, by Ni, Zn, Ba and Sr.

According to the number of phytotoxic years, element sequence was as follows: Se = As > Cr > Cd > Hg > Cu = Zn > Al = Mo > Ni = Pb > Ba = Sr. Of the 20 experimental years, most times Se, As, Cr and Cd elements, while, least times Ni, Pb, Ba and Sr elements proved to be phytotoxic.

As an effect of the harmful element doses, Se, Cr and Cd elements were phytotoxic (showing more than 10% yield losses) from the 90 kg ha⁻¹ dose, Pb and Hg from the 270 kg ha⁻¹ dose, while, As and Mo, from the 810 kg ha⁻¹ dose, in the average of the phytotoxic years.

From the point of view of both the measure of yield losses, and the number of phytotoxic years, the trace elements applied in anionic forms (and, among them, the non-essential ones) proved to be the most harmful.

As a second approach, the measure of phytotoxicity was evaluated depending on crops, as well as on time elapsed since initial high dose trace element applications.

Among the crops, highest phytotoxicities were shown by sunflower, spinach, and winter barley, while, smallest ones by three-, two- and one year old alfalfa.

As the time elapsed, yield losses became lower and lower. From the 13th year of the trial, average yield losses sunk below 10%.

Among the potentially toxic elements, cadmium must receive special attention, because a significant percentage of Cd has remained in easily soluble form in the plough layer, and, even after almost twenty years following application, this fraction has diminished only slightly on our calcareous chernozem soil.

Keywords: calcareous chernozem; essential microelements; non-essential microelements; relative yields; phytotoxicity sequence.

Tables and figures

Table 1. Initial trace element doses in the field trial. Spring 1991 (Calcareous chernozem, Nagyhorcsök). (1) Element; (2) Trace element rates in Spring 1991, kg/ha; (3) Forms of salts applied

Table 2. The effect of the potentially harmful element loads on the relative main yield losses, expressed in percentage of the controls ($\emptyset = 100\%$). Calcareous chernozem, Nagyhorcsök, 1991-2010. (1) Element; (2) Number of phytotoxic years, n; (3) Average "age" of phytotoxicity, year; (4) Relative main yields, % ($\emptyset = 100\%$); (5) Heavy metal dosed (element kg ha⁻¹), Spring 1991; (6) LSD_{5%}; (7) Mean (90-270-810 kg ha⁻¹ doses) %; (8) Mean; * Average "age" of phytotoxicity: The average of the phytotoxic years, as expressed with the time elapsed since the start of the field experiment; Gray coloured fields: treatments resulted in consequent > 10% main yield losses

Table 3. The effect of heavy metal loads on the main yield losses of different crops, expressed in relative yields, depending on trace elements and years elapsed since application. Calcareous chernozem, Nagyhorcsök, 1991-2010. (1) Element; (2) Year; (3) Mean relative yields, %; (4) Crop; (5) Fallow; (a) maize; (b) carrot; (c) potato; (d) peas; (e) beetroot; (f) spinach; (g) winter wheat; (h) sunflower; (i) sorrel; (j) winter barley; (k) winter rape; (l) poppy; (m) triticale; (n-r) alfalfa 1st-5th years; (s) grass; (6) $\ddagger = 90-270-810$ kg ha⁻¹; * = control = 100%; ■ = in at least one dose yield loss was >10% at the given element, crop and year; □ = there was no >10% yield loss in any of the doses related to the of the given element, crop and year

Appendix Table 1. Phytotoxic effects of potentially toxic trace element loads on crop main yields, expressed in relative yields (control = 100%), as a function of elements, doses, crop species and the time elapsed since application. Calcareous Chernozem, Nagyhorcsök, 1991 to 2010. (1) Year; (2) Element; (3) Crop; (4) Experimental year; (5) Toxic element doses, applied in Spring 1991, kg ha⁻¹; (6) LSD_{5%}; (7) Mean %; (a) maize; (b) carrot; (c) potato; (d) peas; (e) beetroot; (f) spinach; (g) winter wheat; (h) sunflower; (i) sorrel; (j) winter barley; (k) winter rape; (l) poppy; (m) triticale; (n-r) alfalfa 1st-5th years; (s) grass; (8) Gray coloured fields: treatments resulted in > 10% main yield losses.

Open Access nyilatkozat: A cikk a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>) feltételei szerint publikált Open Access közlemény, melynek szellemében a cikk bármilyen médiumban szabadon felhasználható, megosztható és újraközölhető, feltéve, hogy az eredeti szerző és a közlés helye, illetve a CC License linkje és az esetlegesen végrehajtott módosítások feltüntetésre kerülnek. (SID_1)

Melléklet

M1. táblázat

A potenciálisan toxikus mikroelem terheléseknek a főtermések relatív termésben ($\bar{O} = 100\%$) kifejezett fitotoxikus hatása, a kijuttatott elemek és adagok, a növényfaj, illetve a kijuttatás óta eltelt idő függvényében. Meszes csernozjom, Nagyhörccsök, 1991-2010

(1) Év	(2) Elem	(3) Növény	(4) Kísérlet kora, év	(5) Toxikus elem adagok, 1991 tavasz, kg ha ⁻¹					(6) SzD _{5%}	(7) Átlag (90-270- 810 kg ha ⁻¹)
				0		90	270	810		
				(t ha ⁻¹)	%	%				
1991	Se	(a) kukorica	1	8,5	100	89	67	51	29	69
1992		(b) sárgarépa	2	14	100	103	51	4	34	53
1993		(c) burgonya	3	12,5	100	84	30	12	28	42
1994		(d) borsó	4	3,4	100	69	0	0	23	23
1995		(e) cékla	5	16,7	100	68	0	0	52	23
1996		(f) spenót	6	19	100	84	0	0	37	28
1997		(g) őszi búza	7	7,5	100	85	7	0	21	31
1998		(h) napraforgó	8	2,6	100	62	8	0	23	23
1999		(i) sóska	9	40	100	65	0	0	28	22
2000		(j) őszi árpa	10	5,4	100	67	0	0	24	22
2001		(k) repce	11	0,9	100	110	28	11	31	50
2002		(l) mák	12	0,9	100	87	101	41	24	76
2003		(m) tritikálé	13	4,7	100	100	91	81	17	91
2005		(o) lucerna 2. éves	15	12,5	100	106	86	86	22	93
2007		(q) lucerna 4. éves	17	13,7	100	127	61	58	22	82
1991	As	(a) kukorica	1	8,7	100	99	91	79	29	90
1992		(b) sárgarépa	2	17,6	100	86	108	76	27	90
1993		(c) burgonya	3	12,1	100	119	92	84	29	98
1994		(d) borsó	4	2,4	100	108	98	18	33	74
1995		(e) cékla	5	14,7	100	116	120	84	59	107
1996		(f) spenót	6	18	100	83	72	56	39	70
1997		(g) őszi búza	7	7	100	103	97	63	23	88
1999		(i) sóska	9	43	100	88	102	72	26	88
2000		(j) őszi árpa	10	5,4	100	78	80	39	24	65
2001		(k) repce	11	0,8	100	97	109	71	34	92
2002		(l) mák	12	0,7	100	114	110	4	30	76
2003		(m) tritikálé	13	3,9	100	108	95	82	21	95
2004		(n) lucerna 1. éves	14	9,5	100	117	120	82	40	106
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,9	100	95	87	88	38	90
2010		(s) gyep	20	10	100	78	75	109	47	87
1991	Cr	(a) kukorica	1	8,1	100	64	23	20	31	36
1992		(b) sárgarépa	2	13	100	55	1	1	37	19
1993		(c) burgonya	3	12	100	94	66	41	29	67
1994		(d) borsó	4	2,5	100	79	77	62	31	73
1995		(e) cékla	5	19,1	100	87	63	18	46	56
1997		(g) őszi búza	7	7,3	100	97	85	75	22	86
2005		(o) lucerna 2. éves	15	11,3	100	96	88	81	25	89
2006		(p) lucerna 3. éves	16	11,5	100	105	110	90	26	102
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,7	100	101	84	84	21	90
2008		(r) lucerna 5. éves	18	8,4	100	106	103	87	40	99
2010		(s) gyep	20	9,6	100	87	90	83	15	87

M1. táblázat folytatása										
1995	Cd	(e) cékla	5	16,2	100	80	33	9	54	41
1996		(f) spenót	6	17	100	65	59	24	41	49
1997		(g) őszi búza	7	7,2	100	101	89	75	22	88
1998		(h) napraforgó	8	2,5	100	80	72	56	24	69
1999		(i) sóska	9	40	100	90	70	48	28	69
2000		(j) őszi árpa	10	5	100	86	84	60	26	77
2002		(l) mák	12	0,8	100	85	67	22	28	58
2005		(o) lucerna 2. éves	15	10,1	100	116	113	85	29	105
2006		(p) lucerna 3. éves	16	12,2	100	101	103	90	22	98
2008		(r) lucerna 5. éves	18	9,4	100	89	99	91	38	93
1992	Hg	(b) sárgarépa	2	15,5	100	99	89	70	31	86
1993		(c) burgonya	3	11,2	100	83	71	71	31	75
2006		(p) lucerna 3. éves	16	13,1	100	115	89	84	31	96
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,2	100	107	109	68	24	95
2008		(r) lucerna 5. éves	18	10	100	102	81	79	88	87
2010		(s) gyp	20	9,5	100	90	83	104	59	93
2004	Al	(n) lucerna 1. éves	14	11,4	100	92	86	81	35	86
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,7	100	77	69	70	24	72
2008		(r) lucerna 5. éves	18	9,2	100	98	84	83	22	89
2004	Zn	(n) lucerna 1. éves	14	12,1	100	89	93	99	18	94
2005		(o) lucerna 2. éves	15	12,3	100	95	89	106	23	97
2006		(p) lucerna 3. éves	16	14	100	94	87	97	21	93
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,7	100	87	87	93	29	89
1991	Cu	(a) kukorica	1	9	100	89	89	88	28	89
2004		(n) lucerna 1. éves	14	11,4	100	103	90	98	29	97
2008		(r) lucerna 5. éves	18	9,2	100	109	89	104	61	100
2010		(s) gyp	20	8,5	100	84	78	84	38	82
1991	Mo	(a) kukorica	1	8,5	100	99	87	55	29	80
2006		(p) lucerna 3. éves	16	11,8	100	103	102	84	39	96
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,7	100	93	79	79	55	84
2004	Ni	(n) lucerna 1. éves	14	12,4	100	95	86	100	17	93
2010		(s) gyp	20	9,3	100	90	96	95	58	93
1991	Pb	(a) kukorica	1	8,9	100	94	88	72	28	85
2007		(q) lucerna 4. éves	17	10,6	100	99	75	85	34	86
2007	Sr	(q) lucerna 4. éves	17	10,7	100	88	97	97	18	94
2007	Ba	(q) lucerna 4. éves	17	10,7	100	98	86	96	29	95

(8) Szürke árnyalat: a >10% termésveszteségeket eredményező kezelések