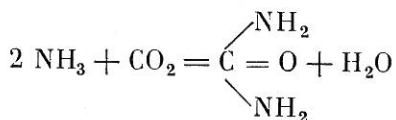


Karbamid műtrágyázás hatása a növényzetre

O. T. ROTINI

Pisai Tudományegyetem Mezőgazdasági Kémiai Intézete, Pisa

Az ammóniák és a széndioxid olyan mennyiségben állnak rendelkezésre, ami az utóbbi időben lehetőséget adott a karbamid szintetikus ipari előállítására. A reakció 100 atmoszféra nyomáson és 150° C hőmérsékleten katalizátor jelenlétében játszódik le.



Így olyan ipari terméket kapnak, amelyben 45⁰/₁₀₀ nitrogén van és a nitrogéntartalmú műtrágyák között a folyékony ammóniák után nitrogénben a leggazdagabb. Ez jól látható az alábbi táblázatból is:

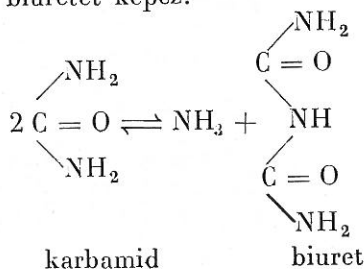
A műtrágya neve	N ₂ %
Kénammóniumnitrát (NH ₄) ₂ SO ₄ + NH ₄ NO ₃	28,7
Ammóniumnitrát	35,0
Nátriumnitrát	16,3
Mészalétrom	13,5
Mésznitrogén	18,0—25,0
Ammóniumszulfát	20,2
Ammóniumklorid	24,0
Karbamid	45,0

A karbamid használata mind a talajban történő, mind pedig a leveleken át történő műtrágyázásban megnőtt, mert fiziológiailag semleges és sem a talajban, sem a növényekben nem hagy szilárd maradékot, ezért a mezőgazdasági gyakorlatban széles körben alkalmazzák. Sokszor azonban olyan kellemetlen hatások mutatkoznak, amelyek felett a mezőgazdászok és a mezőgazdasági vegyészek csak az utolsó években kezdtek gondolkodni.

1954-ben a japán FUNABIKI, OGATA és SAKAMOTO [6] először közöltek egyik munkájukban olyan megfigyeléseket, amelyek szerint a karbamid, mint nitrogéntartalmú műtrágya a búzában, árpában és rizsben károkat okoz. A szerzők megfigyelése szerint, ha a karbamid 20—30 ppm (milliomod rész) biuretet tartalmaz, akkor ez a palánták növekedésében hirtelen gyorsulást idéz elő, ezzel szemben ha a biuret tartalom 35 ppm felett van, érzékeny károk keletkeznek a búza és árpa kultúrákban, a károk a rizsültetvényekben kevésbé vehetők észre.

Emlékezzünk arra, hogy az ipari karbamid mindig tartalmaz kisebb-nagyobb mennyiségű biuretet, amely már a szintézis folyamán jelentkezik, ha a hőmérséklet a 150°C -t eléri. A polimerizációs folyamat következtében a granulált termékben a biuret koncentrációja időnként figyelemreméltó értéket ér el, amikor ehhez megfelelő a hőmérséklet.

Közismert, hogy a 150°C -ra melegített karbamid a jelenlevő ammóniával a következő reakció szerint biuretet képez:



Néhány kellemetlen tapasztalatot szereztek Olaszországban is a karbamid-trágyázással kapcsolatban, különösen a gabonafélék vetésénél, amikor már a karbamid alkalmazása szélesebb körben elterjedt.

Ebből az okból Olaszországban is megkezdődtek fokozatosan a kutatások a karbamid mérgező és perzselő hatásának tanulmányozására, kukoricapalántákon, agyagos, közepes ellátottságú talajokban. Ezen kutatások szerint a karbamiddal együtt adott biuret mérgező hatása észrevehető volt. A kísérletek azt bizonyították be, hogy a biuretnak akkor van jól látható hatása, amikor annak mennyisége az ipari karbamidban 1% fölé emelkedik.

Az olasz kísérletek eredményei megerősítették azokat a kísérleti eredményeket, amelyek már ismertek voltak. SMITH, DAWSON és WENZEL [13], valamint DE FRANCE, BELL és ODLAND [5] kutatásaiból. Az ő kísérleteik ammóniumtiocianáttal, biurettel, kalciumciánamiddal és uramonnal folytak, amelyek a karbamid kondenzációs termékei, ezek képesek lassan ammóniává átalakulni. HASS és BRUSCA [7] néhány mérgező jelenséget figyeltek meg a citromleveleken egy pár nappal azután, hogy olyan karbamid-oldattal kezelték, amelynek biuret tartalma több volt, mint 50 ppm. Ugyanígy JONES, EMBLETON és GOODALL [8] közlik, hogy narancs és citrom műtrágyázására nem lehet használni olyan karbamidot, amelynek biuret tartalma nagyobb, mint 2,5%, abban az esetben, ha a karbamidot talajba adják. Viszont leveleken keresztül történő műtrágyázásnál már nem tudtak használni olyan karbamidoldatot sem, amelynek biuret tartalma 0,25% volt.

Amikor a Pisai Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Intézetében megkezdtek a kísérleteket karbamiddal, ciánsavval és biurettel, már megerősödött az a vélemény, hogy a karbamid mérgező hatást csak akkor mutat, ha a biuret kisebb vagy nagyobb nyomai kimutathatók, különösen akkor, ha a karbamid granulált állapotban van.

Nem könnyű megmagyarázni, hogy a biuret mérgező hatása kontinensről kontinensre és kísérletről kísérletre más és más szinteken mutatkozik. HAAS és BRUSCA Amerikában azt találták, hogy a biuret mérgező hatása a citromleveleken akkor is érvényesül, ha a biuret tartalom nem éri el az 50 ppm-et. JONES és munkatársai ugyanazon a növényen ugyanazon műtrágyázási kísérleteknél már csak akkor észleltek mérgező hatást, ha a karbamid legalább 0,25% biuretet

tartalmazott. A japán Funabiki, Ogata és Sakamoto viszont azt találták, hogy karbamid érzékeny károsodást okoz a gabonafélében, ha már 35 ppm-nél több biuret van jelen. Az olasz kísérletek viszont azt mutatták, hogy a gabonafélékben a karbamid csak akkor okoz kárt, ha a biuret tartalom 1⁰/₀-ra emelkedik. A különböző szerzők által megállapított biuret küszöbértékeket az 1. táblázat tünteti fel.

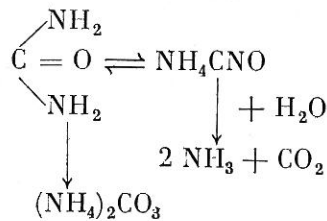
1. táblázat

Különböző szerzők által megállapított biuret küszöbértékek

A szerzők neve	A folyóirat neve	A biuret küszöb- értéke ppm, ill. %
S. Funabiki, T. Ogata, T. Sakamoto ...	Scientific Reports of the Matsuyama Agric. College. Japán 1954.	35 ppm
N. R. Smith, V. T. Dawson, M. E. Wenzel	Soil Sci. Soc. Am. Proc., 10, 197 (1945)	fűfélék
I. A. De France, R. S. Bell, T. E. Odland	J. Am. Soc. Agron., 39, 530 (1947)	fűfélék
A. R. C. Hass, I. N. Brusca	Citrus Leaves, 34, 6 (1954)	50 ppm
W. W. Jones, T. W. Embleton, G. E. Goodall	The California Citograf., 41, 4 (1955)	2,5 ⁰ / ₀
Olasz kísérletek	Nincsenek közölve	1,0 ⁰ / ₀

Ezek a különböző eredmények, amelyeket a kutatók biuret mérgező hatásának tanulmányozásánál kaptak, azt a gondolatot ébresztették bennem, hogy azok a kellemetlen panaszok, amelyek a karbamid-trágyázásnál felmerültek, nemcsak a biuretnak tulajdoníthatók — amely az ipari karbamidban mindig feltalálható —, hanem azoknak a termékeknek is, amelyek a karbamid normális átalakulásakor vizes oldatban keletkeznek.

Ezt az alapvető gondolatot követtük és pontos összehasonlító kísérleteket végeztünk karbamid, biuret és cianát tartalmú tápoldatokkal, gabona, hüvelyes, hesperidák és számos más növényfajta magvaival és palántáival. Ezekből a kísérletekből nagyszámú ismétlődő adatot gyűjtöttem össze, amelyek lehetővé tették, hogy új fényt vessenek azoknak a mérgezési tüneteknek anyagára és eredetére, amelyek a növények karbamid trágyázásakor keletkeznek. Mindenekelőtt szeretnék emlékeztetni arra, hogy Wöhler 1828-ban végzett klasszikus reakciója után, amelyben eljutott az ammóniumcianáttól az első szerves anyag — a karbamid — szintéziséhez, senki sem gondolt ennek a reakciónak reverzibilis jellegére.



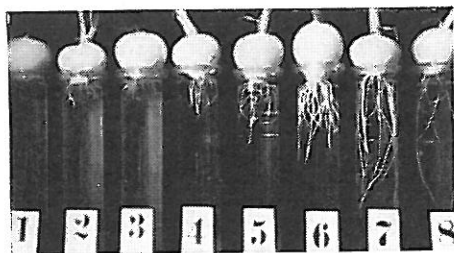
A fenti reakció egyensúlyi állapotában az NH_4CNO 5,6%-nyi mennyiségben van jelen. A reakció optimális pH-ja 7,5, az aktiválási hőszükséglete 15 000 cal.

A karbamid-oldat alacsonyabb hőmérsékleten is alá van vetve izomér átalakulásnak, amelynek sebessége függ a hőmérséklettől és összefügg a keletkezett ammóniumcianát mennyiségével is.

Ezt a reakciót kémiakinetikai szempontból tanulmányozták: WALKER és HAMBLY [14] 1895-ben, a fiziológiai koncentrációval kapcsolatban végzett kutatásokat DIRNHUBER és SCHÜTZ [3], a jelen időben pedig ROTINI és LOTTI [12]. Az utóbbi kísérletek szerint a karbamid ammóniumcianát egyensúlyi állapota 94,4% karbamid tartalom körül áll be. Ez annyit jelent, hogy 100 rész karbamidot vízben feloldva, bizonyos idő után, a hőmérséklettel változóan, az eredetileg jelenlevő karbamidnak 94,4%-a marad változatlanul és a maradék 5,6% átalakul ammóniumcianáttá.

A karbamid izomer átalakulása ammóniumcianáttá az alapvető kinetikai egyenlettel egyezően folyik le 17° C és 65° C hőmérséklet intervallumban, a reakcióhoz szükséges hő középértékben 15 000 cal.

A reakció sebességét befolyásolja a közeg hidrogénion koncentrációja, az optimális pH = 7,5 körül van. Ezek a viszonyok ismeretlenek maradtak majd egy századon át. Ebből tisztán megállapítható, hogy minden karbamid tartalmú oldatban kisebb, vagy nagyobb mértékben jelen van az ammóniumcianát. Nyomatékosan ki kell emelni, hogy a cianát jelenléte a karbamid oldatban jelentős fiziológiai hatást fejt ki. A cianátok ugyanis erős antimitotikus aktivitást gyakorolnak az állati és növényi sejtekre és sejtszövetekre. A cianátok antimitotikus hatását az állati szervezetekre 1948-ban DUSTIN [4] fedezte fel. Legújabban Intézetemben bizonyítottuk be első ízben, hogy a cianátok antimitotikus aktivitása a növényi szövetekben is kimutatható.



1. ábra

Az *Allium Cepa* L. gumók gyökérnövekedése különböző töménységű káliumcianát oldatban, (0,01—0,000078%)

Ezen kutatások eredménye az [14], hogy a káliumcianát egészen kis mennyiségben (0,00125%) már hirtelen megállítja az *Allium Cepa* L. gyökereinek növekedését (1. ábra).

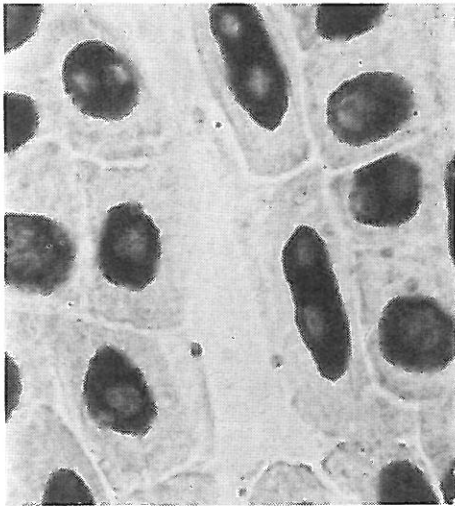
A káliumcianát antimitotikus aktivitásának küszöbértéke búza, borsó, bükköny, farkasbab esetében kb. 0,005%, lóbab, gyapot és kukorica esetében ez az érték lecsökken 0,00031%-ra, árpa esetében pedig felemelkedik 0,01%-ra.

A sejttani ellenőrzéseket Feulgen szerint készített kaparékokon végezték Carnoy-oldatban rögzített anyagon. Éppúgy az *Allium Cepa* L.-ben mint a többi vizsgált növényben a mikroszkópiai-vizsgálat azt mutatta, hogy bizonyos káliumcianát koncentráció felett a 48 órán át a kísérleti folyadékba mártott gyökéresúcsokból származó sejtmagokon észrevehető volt a mitotikus üreg (2. ábra).

Viszont ezalatt a küszöbérték alatt, mint azt a (3. ábra) mikrofotográfia mutatja, a sejtosztódás normálisnak látszik.

Mindenesetre a káliumcianát oldattal kezelt mintákban milliomod normál töménységben mutatkozik a növények gyökéresúcs szöveteiben a sejtszaporodás és fejlődés meggátlása.

Összehasonlító kísérleteket végeztünk olyan tápoldattal, amely biuretet tartalmazott. Az eredmények azt mutatják, hogy ha majdnem telített (0,50%-os) biuret oldattal is dolgoztunk, sem az *Allium Cepa* L. hajszálgökereiben, sem a búza, árpa, rozs, kukorica, gyapot és más növényeken nem lehetett észlelni semmilyen antimitotikus hatást (4. ábra). A biuret oldatba merített gyökéresúcsokon



2. ábra

Az *Allium Cepa* L. gyökéresúcsaiból származó sejtnagok mitózisban. A gyökéresúcsok 48 órán át 0,00125%-os káliumcianát-oldatban voltak



3. ábra

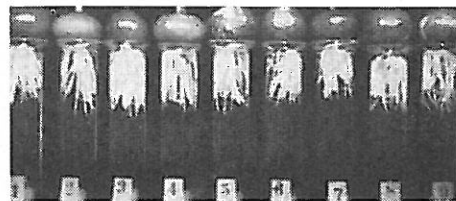
Sejttani vizsgálat az *Allium Cepa* L. gyökéresúcsain. A gyökerek 48 órán át 0,00065%-os káliumcianát-oldatban voltak

végzett sejttani ellenőrző vizsgálatok a már tárgyalt gumó gyökerektől eltérő viselkedést mutattak (5. ábra).

A 6. ábrán összehasonlításként három *Allium Cepa* gumójának gyökeréről készült mikroszkópikus képet mutatunk be. Az első olyan gumógyökerekkel, amelyeket vízbe merítettünk, a második biuret oldatban (0,50%), végül a harmadik 0,01%-os káliumcianát oldatba helyezett gyökér képét mutatja, amelyből világosan megállapítható a cianát és a biuret-oldatba tett gyökerek különböző növekedése.

A káliumcianát és biuret-oldatban vizsgált *Allium Cepa* L. és egyéb növények gyökerének különböző vizsgálata, valamint a sejttani próbák bizonyítják, hogy míg a káliumcianát már milliomod normál oldatban antimitotikus hatást fejt ki, a biuret-oldatban még részleges hatás sem mutatkozott, noha az alkalmazott oldat sokkal koncentráltabb volt.

Gabona és hüvelyes magvakkal végzett csíráztatási kísérletek ugyanerre az eredményre vezettek. Az ellenőrző vizes oldatba tett magvak ugyanúgy visel-

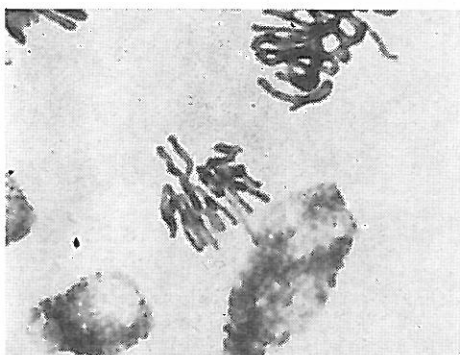


4. ábra

Az *Allium Cepa* L. gumó gyökereinek növekedése biuret tartalmú oldatban. A biuret koncentrációja 1% és 0,0038% között volt

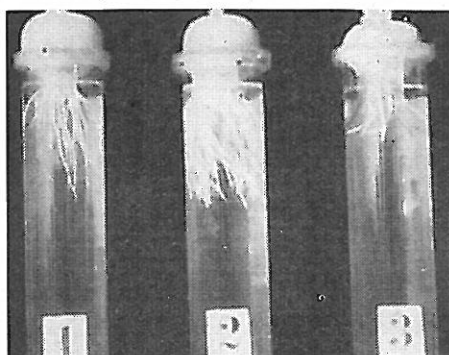
kedtek, mint a biuret-oldatban, míg a káliumcianát-tartalmú oldatba helyezettek egyáltalán nem csíráztak, vagy a csírázás megállt az első stádiumban és nem fejlődött tovább. A 7. ábrán 3 Petri-csészében csíráztatott búzaszemet láthatunk, amelyeket tiszta vízzel, biuret-oldattal és cianát-oldattal átitatott szűrőpapíron csíráztattunk.

A búzaszemek különböző viselkedése világosan bizonyítja a káliumcianát inhibitor hatását összehasonlítva a biuret-oldattal, amelyből világosan mutatkozik, hogy a biuret-oldat a magvak csírázásában indifferens hatású.



5. ábra

Az *Allium Cepa* L. gyökéresücsain végzett sejttani ellenőrző vizsgálat. A gyökerek 0,125%-os biuret-oldatban voltak

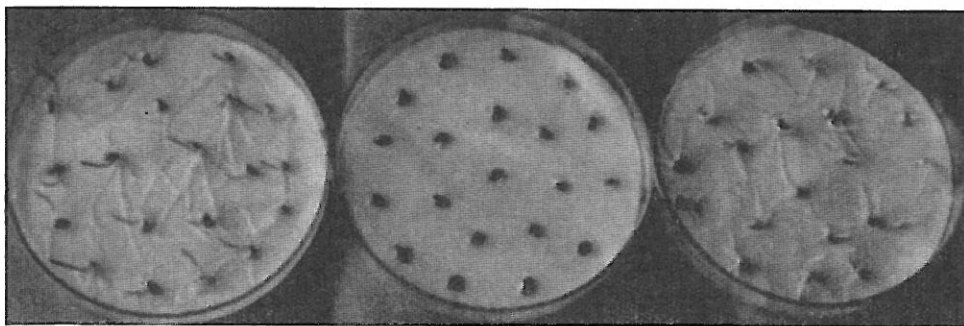


6. ábra

Az *Allium Cepa* L. gyökereinek fejlődése vízben (1), 0,5%-os biuret-oldatban (2) és 0,01%-os káliumcianát oldatban (3)

Számos sorozatban végeztünk különböző csíráztatási kísérleteket különböző növények magvaival Franchini csíráztatóban, ahol a magvakat állandó nyomás alatt tartottuk karbamid, biuret és káliumcianát tartalmú oldatokban. Ezekben a kísérletekben is bebizonyosodott, minden megvizsgált növény magván, hogy a káliumcianát és karbamid hatása a különböző érzékenység ellenére is általános viselkedés szerint ugyanaz.

Míg a biurettel táplált anyagok más okoktól függő kivételes esetektől eltekintve úgy viselkednek, mint a vízzel végzett ellenőrző kísérleteknél tapasztaltuk, a káliumcianát-oldattal tápláltak a csíráztatás kezdetén jelentékeny



1

2

3

7. ábra

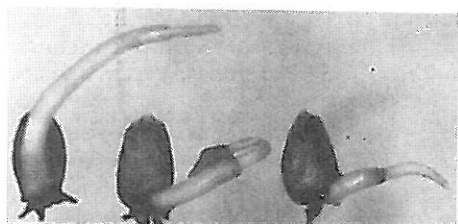
Búzaszemek csíráztatási kísérletei Petri-csészében. 1: Vízben. 2: Káliumcianát-oldatban. 3: Biuret-oldatban

késést mutattak azzal, hogy ugyanez a folyamat később fokozatosan megállt. A fiatal hajtásokon cianát jelenlétében már igen kis koncentráció esetén is jól látható perzselések mutatkoznak, amelyek a folyamat alatt a gyökerecskék teljes megcsönkulásában folytatódnak, míg azok a magok, amelyeket koncentrált biuret-oldattal kezeltek, teljesen normális csírázást mutattak.

A 8. ábrán látható néhány csírázó búzaszem, amelyet a legkisebb koncentrációjú káliumcianát-oldatba helyeztünk. A 9. ábra pedig összehasonlításként bemutatja azokat a búzaszemeket, amelyek 0,5% biuret-oldatban csíráztak.

A csíráztatási kísérletek folyamán megfigyeltük, hogy ha a magokat olyan szűrőpapíron csíráztatjuk, amely karbamidoldattal volt átitatva, ugyanazok a kellemetlen jelenségek léptek fel, mint amelyeket a cianátoldat esetében tapasztaltunk, vagyis megmutatkozott a káliumcianát jelenléte.

Ebben az esetben a morfológiai vizsgálat is elárulja ugyanazokat a zavarokat, amelyek jellemzőek a cianát jelenlétében csíráztatott magvakra.



8. ábra

Búzaszemek csírázása káliumcianát jelenlétében



9. ábra

Búzaszemek csírázása biuret jelenlétében

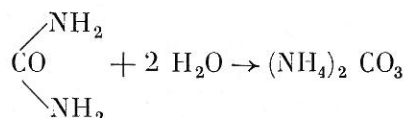
COOK [1] szerint a karbamid trágyázáskor jelentkező káros hatás a karbamidból keletkező ammóniának tulajdonítható. Ezt a véleményt fenntartotta COOKE [2] is, amikor a magvak csíráztatását biuretmentes karbamid-oldatban vizsgálta és a fellépő jelenségeket kutatta. Azonban arra a következtetésre is jutott, hogy az ammóniákon kívül valamely más faktornak is kell lennie, amely ennek a táplálóanyagának mérgező hatását meghatározza.

A magvaknak cianátra vonatkozó érzékenysége azonban a csíráztatáskor nem mindig ugyanaz. Az általunk végzett kísérletekben a különböző növény-családokból kiválasztott mezőgazdasági növények sorozata megmutatta, hogy jelentős különbségek vannak a különböző fajták viselkedésében és némelykor ugyanazon fajhoz, vagy fajtához tartozó magvak között is. Így pl. a hüvelyesek és hesperidák magvai cianát jelenlétében teljesen képtelenek a csírázás megindítására. Ezzel szemben a gabonafélék magvai ugyanilyen feltételek mellett a csírázás folyamatában képesek előrehaladottabb állapotba jutni. Ami a száracskák növekedését illeti, azt észleltük, hogy a cianátoldaton kívül eső száracskák több növényfajtnál ugyanolyan állapotig növekedhetnek, mint amilyen a 8. és 9. ábrán láthatók.

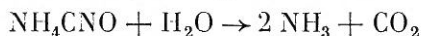
Figyelemre méltó különbségeket észleltünk a csíráztatás alatt egyes magvak között, amelyeket karbamid-oldatba helyeztünk. A káliumcianát és karbamid-oldatokban különböző csírázásban levő magvak különböző érzékenységet mutatnak. Ez a különbség, úgy látom összeköttetésbe hozható a magvak enzimtartalmával, különösképpen a cianáz- és ureáz-tartalommal, minthogy ezek az enzimek képesek a rendszerben jelenlevő karbamidot és ciánsavat igen gyorsan átalakítani.

Míg a növényekben az ureáz időszakos visszatérését már régebben tanulmányozták, a cianáz jelenlétét bizonyossággal az én Intézetemben állapították meg azoknak a kutatásoknak a során, amelyeket már részben befejeztünk, de amelyek most is folynak [10].

A legjobban kutatott cianáz eddig a búza cianáza, amely már nyugvó állapotban jelen van a magvakban is. A cianáz koncentrációja a növényi szövetekben nő a csírázás folyamán és maximális értékét a 10. napon éri el. Nyilvánvaló, hogy amikor a magvak ureolitikus enzimentartalma elegendő, a karbamid igen gyorsan átalakul ammóniumkarbonáttá a következő egyenlet szerint:

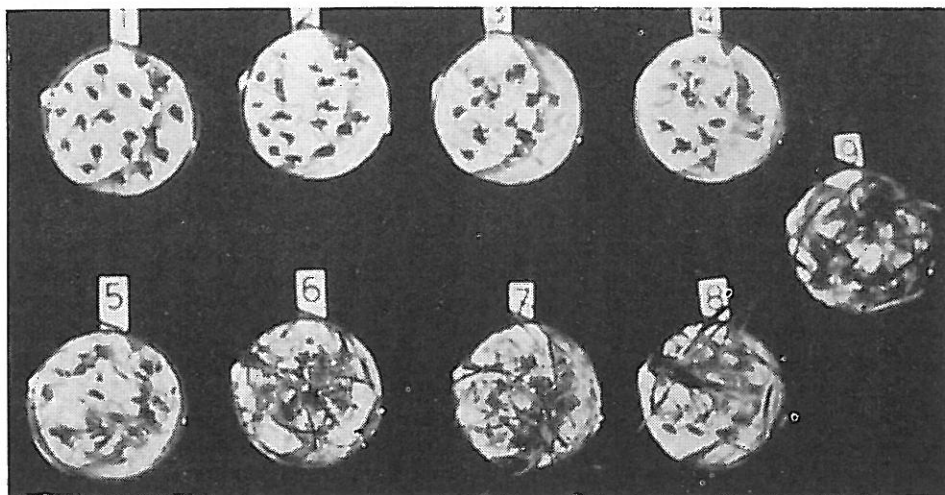


Ha a karbamid gyorsan eltűnik, nyilvánvalóan nem mutathatja azt az izomer átalakulást, amely ammóniumcianáthoz vezet. Hasonlóan, ha a mag cianázban gazdag, a karbamid izomer transzformációja után a cianátok a cianáz működése következtében a következő egyenlet szerint bomolnak el:



Mindkét esetben a karbamid és a cianát eltűnése a keringő oldat antimitotikus hatásának csökkenését eredményezi és egyik részről elkerüljük az inhibícióval összekötött kellemetlenségeket, másrészt ez a folyamat elősegíti a fejlődést és növekedést azáltal, hogy a karbamid és cianát nitrogénje ammóniumnitrogénné alakul át, amely a növények számára könnyen hasznosítható.

Jelenlegi kísérleteimben újra elkezdtem részleteiben tanulmányozni azt a hatást, amit a karbamid a gabonamagvak csírázás utáni fázisában kifejt és azt állapítottam meg, hogy míg a karbamidnak kisebb koncentrációban (625 ppm) nincs jelentékeny hatása még a palánták növekedésére sem, addig felett a koncentráció felett megakadályozza a levelek fejlődését és kialakulását (10. ábra).

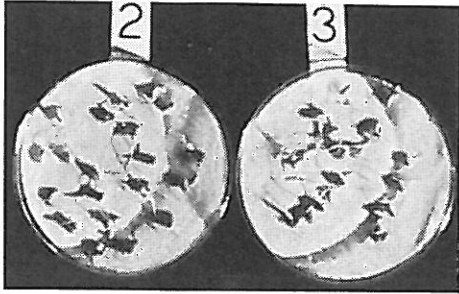


10. ábra

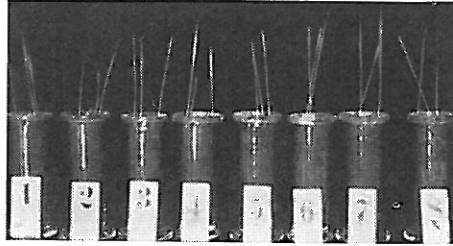
Búzaszemek csírázása biuret jelenlétében (0—5000 milliommódrész biuret)

A 11. ábrán semmi látható változás nincs a csíráztatott magvakban, amelyek egyébként biuret jelenlétében késlekedve növekednek.

A 12. ábrán bemutatom a csíráztatott búzamazgok viselkedését az oldat biuret koncentrációjának növelésekor 0—5000 ppm-ig.

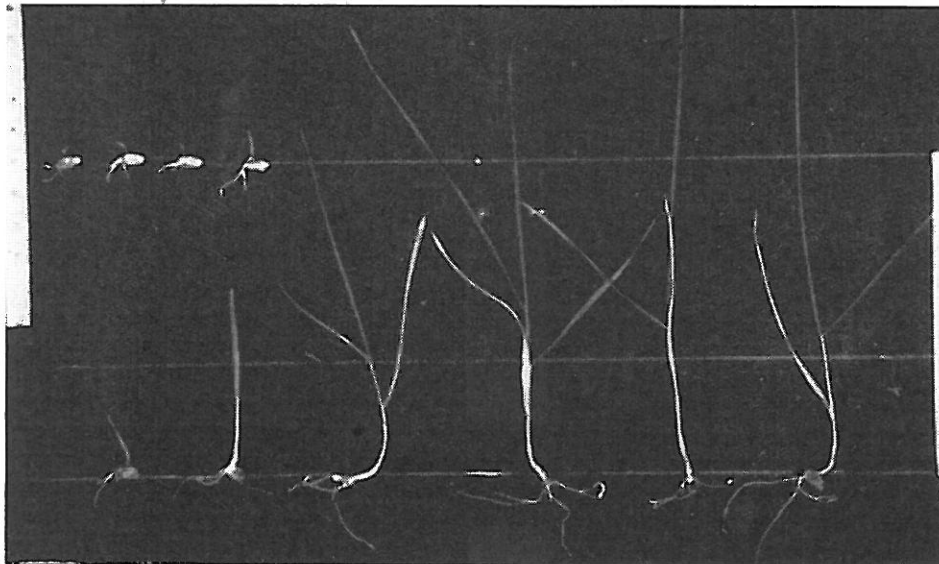


11. ábra
Búzamazgok biuret jelenlétében (2) és biuret (3) nélkül



13. ábra
Vízben és emelkedő koncentrációjú (0—5000 milliomod rész) biuret-oldatban csíráztatott búzamazgok

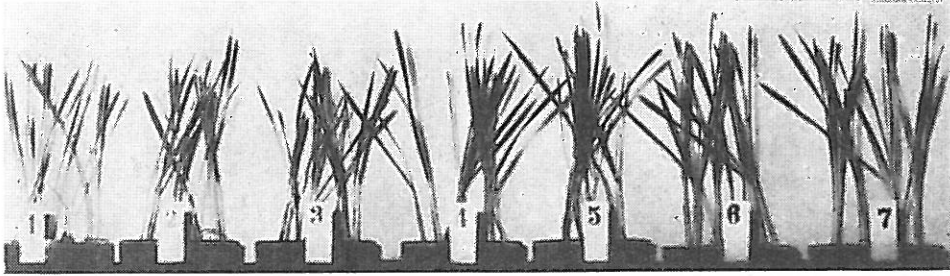
Érdeemes megemlíteni egy másik jelenleg folyó kísérletet, amelyet növekvő biuret koncentrációval végeztünk (0—5000 ppm), a vízben megindított csíráztatás második napja után. A 13. és 14. ábrákból kitűnik, hogy a hengerben vagy Petri-csészében végzett kísérletek szerint semmi hatás nem mutatkozik, amikor a



12. ábra
Búzamazgok viselkedése emelkedő koncentrációjú biuret-oldatban (0—5000 milliomod rész biuret)

vízben megindított csíráztatás második napja után kerülnek a magvak a biuret-tel érintkezésbe.

Ezek a kísérletek fokozatos elmélyülést érdemelnek meg, de máris kiemelhető, hogy a csíráztatási folyamat meghatározott pillanatában a biuret halált



14. ábra

Petri-eszében csíráztatott búzmagvak vízben és emelkedő koncentrációjú biuret-oldatban (0—5000 milliomod rész)

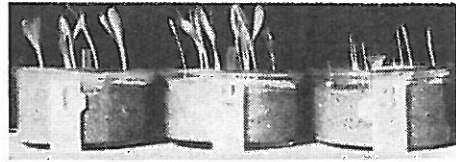
okoz a növények növekedésében és pedig a száracskák hüvelyének kinyílásakor. Viszont közömbös nagyobb koncentráció esetében a csírázás teljes folyamatára és a növények folyamatos fejlődésére.

Az üvegházi termesztési kísérletek, búza- és kukoricapalántákkal, folyamatosan megerősítették, hogy míg biuret jelenlétében a növények fejlődése és növe-



15. ábra

Búzapalánták földben (1), biurettel (2) és káliumcianáttal (3) kezelt földben



16. ábra

Kukoricapalánták földben (1), biurettel kevert (2) és kalciumcianáttal (3) kevert földben

kedése normálisan halad előre — éppúgy, mint az ellenőrző kísérletekben, — káliumcianát jelenlétében szinte a szenvedés jelei mutatkoznak, a palánták lelassított fejlődésénél, a már leírt jellegzetes perzselődés és mérgezés megnyilvánulásának minden jelével (15. és 16. ábrák).

Alá kell húznom azt is, hogy a kísérletezés nem volt mindig könnyű. A cianát és karbamid pótlása a csírázásban levő magvakhoz és a növekedésben levő kultúrákhoz, az oldatok összeállítása mindig néhány alapvető problémának megfelelően, a mi összefüggéseink tanulmányozására hasznos adagok kiválasztása, gondot okozott. Ezek közül első a teljes nitrogén mennyiség meghatározása, ami nem léphet túl egy olyan meghatározott küszöbértéket, amely felett még elkerüljük a növényzet buja fejlődését, az összes hozzátartozó kellemetlenségekkel.

Másodszer a hidrogénion koncentráció változtatása a kísérletezés alatt az ammóniák megjelenésétől függően, amely a karbamid és cianátok átalakulásá-

ból keletkezik. Mindenesetre úgy kell kísérletezni, hogy kikerüljük az egyik, vagy másik októl függő zavaró mellékhatást.

A biuret jelenlétében lefolytatott vizsgálatok mindig azonos viselkedést mutattak az ellenőrző próbákkal, mint ahogy a cianát jelenlétében végzett kísérletek a karbamidtrágyázási kísérletekkel azonosan igazolták az összes jellemző hatáso- kat, ha nem is voltak mindig kimutathatók ugyanolyan kvantitatív mértékben és ugyanolyan lefolyással.

Végeredményben, amikor a mezőgazdasági kultúrák viselkedését különböző biuret tartalmú ipari karbamidtrágyázással szemben különböző kutatók vizsgálták, nemcsak a karbamidban levő biuret tartalomra kaptak adatokat, hanem a karbamid izomer átalakulásának következtében keletkezett ammóniumcianátra is, amely ha megmarad az oldatban a cianát antimiotikus küszöbértékének megfelelő koncentrációban, a fiatal gyökérszerveken és hajtásokon élesen megkülönböztethető viselkedést mutat.

Ez a hatás természetesen nemcsak a karbamidtrágya mennyiségével van összekötve, hanem összefüggésben van a hellyel, a talaj nedvességével, a karbamid végső koncentrációjával, a hőmérséklettel, a talaj hidrogénion koncentrációjával. Ezek többé vagy kevésbé elősegítik a karbamid izomer átalakulását. Végül összefüggésben van az ureáz- és cianáz-tartalommal, amely a talajban és a gyökérszövetekben található.

Hátra van még az, hogy megmagyarázzam okát annak, hogy miért nem találunk mindig érzékeny károsodást a mezőgazdasági kultúrákban, ha azokat karbamiddal trágyázzuk. Ismeretes, hogy a karbamid ellátás a pázsitfélékben és fás növényekben nem minden esetben okoz olyan bajokat, amelyeket a szerzők már az előzőkben idézettek szerint sajátos körülmények között találtak.

A karbamidból kialakuló cianát különböző viselkedése igen sok okból származhat. Függ egész sor talajtani és fiziológiai adottság együtthatásától, amelyről néhány szót kell szólni. A talajtani körülményekkel kezdve emlékeztetek arra, hogy amikor karbamiddal mikrobiológiailag aktív, vagy ureolitikus enzimekkel jól ellátott talajt trágyázunk, a karbamid rögtön átalakul ammóniumkarbonáttá, tehát a karbamid nitrogénje ammóniumnitrogénné, amelyet a növényi kultúrák könnyen hasznosítanak. A talajban levő ureolitikus enzimek származhatnak baktériumokból vagy gombákból.

Már kb. 20 éve végeztem kutatásokat [9] egy sor olasz talaj ureolitikus képességéről és megállapítottam a karbamid ammóniumkarbonáttá történő átalakulási félidejét, vagyis azt az időt, amely szükséges, hogy a talajhoz adott karbamid mennyiség a felére esökkenjen. Ez az idő 20° C hőmérsékleten 20 óra körül mozog. Vannak olyan talajok is, amelyekben szűkösen vannak ureolitikus enzimek és emiatt az átalakulási félide értéke néhány napra is felemelkedik. Ebben az esetben a karbamid a talajban hosszabb időn át megmarad és igazolódik az ammóniumcianát-forma megjelenése, az izomer átalakulás összes követelményeivel együtt. Úgy, hogy ha a karbamid olyan talajba kerül, amelynek termékenysége kimerült, mikrobiológiai élete szegényes és nincs elegendő ureolitikus aktivitása, a karbamid átalakulása ammóniumkarbonáttá lassan megy végbe. Elegendő idő van az ammóniumcianát kialakulására és felszaporodására, megvan a módja annak, hogy az felülemelkedjék az antimiotikus küszöbértéken, amikor is előidézheti a kellemetlen panaszokat.

Úgy látom, hogy ebbe a rendszerbe tartozó jelenségekre vezethetők vissza azok a kellemetlen hatások is, amelyeket az utóbbi években a talajok kálium-cianamid trágyázásával kapcsolatban megállapítottak.

Mint ahogy a cianamid nitrogénje karbamidnitrogénné alakul, világos, hogy az átalakulás megfelelő reakciósebessége esetén jelentkezik a karbamid további átalakulása ammóniumkarbonáttá. Ha viszont megállapítható a karbamid felhalmozódása a talajban, következménye a cianát-forma létrejötte, amely pedig azokhoz a jelenségekhez vezet, amelyről már tárgyaltunk.

A talajtani körülmények közé kell számítani a talajok típusát és természetét. Idetartozik a talaj kisebb vagy nagyobb mértékű kimoshatósága, a pozitív vagy negatív vízmérleg, amelyek elősegíthetik, vagy akadályozhatják a karbamidban jelenlevő esetleges mérgező, oldható termékek eltávolítását. Ilyen a biuret és annak átalakulásával keletkező termékek, mint az ammónium és a cianát.

A fiziológiai körülmények főként a növényi szövetek cianáz gazdagságához vannak kötve.

A cianázban gazdag növények ammóniává és széndioxiddá bontják a cian-savat, lépésről lépésre, ahogyan az a növényi szövetekkel érintkezésbe kerül. A cianáz egyidejűleg szétrombolja az antimotikus hatásra létrejött vegyületeket és azokat a növénykultúrák nitrogén táplálása számára hasznos vegyületekké alakítja át. Bizonyos esetekben a jelenségek pontos értelmezése nehéz.

Mindenesetre a növények ellenállása a ciánsavval szemben bizonyos értelemben függ azoknak az enzimeknek az aktivitásától, amelyek szétbontják a cianátokat, megakadályozzák, hogy a ciánsav mennyisége felülmúlja azt a koncentrációt, amelyen felül azok az antimotikus hatások mutatkoznak, amelyekkel a karbamidtrágyázás kellemetlenségeinek nagy része összefügg.

Világos, hogy a talaj cianátbontó képessége, vagyis az az aktivitás, amellyel a cianátot ammóniává és széndioxiddá alakítja át, meghatározhatja a különböző hatásokat.

A műtrágyáipar az utóbbi időben kereste a módot arra, hogy biuret-mentes karbamidot állítson elő, de az általam megállapított eredmények alapján nem feltételezhető, hogy ez a munka ki fogja küszöbölni az összes panaszokat.

Ha a műtrágya szétszórását olyan módon hajtják végre, hogy a magvak és fiatal növények gyökerének közelségében el tudják kerülni a nagy koncentrációt, a karbamid felhasználása az aktív talajokban nem fog felmutatni sorozatos panaszokat.

Azokban a talajokban, amelyekben az ureolitikus aktivitás kicsi, csökkenteni kell a karbamid adagokat és el kell kerülni mindenképpen valamely trágyázási móddal, hogy ne keletkezzék olyan nagy koncentrációjú karbamidsav, ahol a karbamidból keletkezett cianátok az antimotikus küszöbértéket túlhaladják.

Nem könnyű a talajban olyan pontos egyensúlyi állapotot elérni, amely az emberi szervezet csodálatos automatizmusában kialakult, s mialatt egyrészt a fehérje átalakulása következtében a karbamid-forma érvényesül, másrészt a cianáz is hat, amelyet a vörös vörsejtek tartanak körforgásban.

A fehérje átalakulásból karbamid keletkezik, amelynek egy része átalakul ammóniumcianáttá. Amikor ennek a vegyületnek koncentrációja megnő és azzal fenyeget, hogy ártalmas antimotózis fejlődik ki, belépnek a játékba a cianázok, amelyek visszavezetik a vér cianátjainak szintjét a működési egyensúlynak megfelelő határra.

Ezt az automatizmust egy aktív talajban a mikrobiológiai élet realizálja, a különböző eredetű cianolitikus és ureolitikus aktivitás tökéletes játékában.

Mindenesetre vizsgáljuk meg újra gyakorlatban a karbamid tartalmú oldatokkal való levéltrágyázást. Most, hogy ismerjük a cianátok antimotikus

küszöbét és a karbamidra vonatkozó egyensúly koncentrációját, könnyű biztonsággal olyan koncentrációjú tápoldatot készíteni, amely a legérzékenyebb növényeknek is megfelel. Ez kb. 0,240%. Ez olyan koncentráció, amely nagyjában megfelel az emberi vér karbamid tartalmának.

Összefoglalás

A karbamid műtrágyázás az utóbbi időben a világ minden részén erősen elterjedt, azonban a gyakorlatban mindenütt különböző növényeken káros hatásokat figyeltek meg. Ezeket a jelenségeket az ipari karbamidban mindig jelenlevő biuretnek tulajdonították. A karbamid mérgező hatása mutatkozott akkor is, ha leveleken keresztül trágyáztak és akkor is, ha a műtrágyát talajban alkalmazták.

A különböző kutatók különböző helyeken és növényeken olyan szélsőséges értékek között állapították meg a biuret káros hatását, ami semmi esetre sem származhatott csak a biurettől (3. ábra).

Ezért vetődött fel az a gondolat, hogy a mérgező hatást a karbamid bomlásakor keletkező közbeeső termékek, elsősorban a cianátok okozzák. Kutatásaink szerint a karbamid-ammóniumcianát reakció egyensúlyi állapotakor az ammóniumcianát 5,60%-ban van jelen (4. ábra).

A cianátok antimitotikus hatását az állati szervezetben már kimutatták. Szerző intézetében végzett kísérletek bizonyították be, hogy a cianátok a növényi sejtekben is már egész kis mennyiségben antimitotikus hatást gyakorolnak és megállapítják a gyökerek fejlődését (5, 6, 7. ábra).

Hasonló jelenségeket nem tapasztaltak, ha e kísérleteket biuret-oldattal végezték (8, 9. ábra).

Ipari karbamidoldattal ugyanolyan jelenségeket tapasztaltak, mint kálium-cianáttal. Ez bizonyítja a cianátok jelenlétét a karbamidoldatban.

Különböző fajhoz vagy fajtához tartozó növényi magvak csíráztatásakor eltérő viselkedést tanúsítottak, amit szerző összeköttetésbe hoz a magvak ureáz- és cianáz-tartalmával. Az ureáz jelenléte a növényekben már ismert, a cianáz jelenlétét teljes bizonyossággal szerző intézetében mutatták ki.

Ha az ureáz és cianáz kellő mennyiségben van a növényekben, a karbamid gyorsan alakul át ammóniumkarbonáttá, a cianáz pedig az ammóniumcianátot bontja ammóniára és széndioxidra. A reakciók befolyásának gyorsasága megátolja az antimitotikus hatás kifejlődését.

Legújabb kísérletekben hebizonyították, hogy a biuret is megállítja a növények fejlődését, de csak a csírázás egy szakaszában, amikor a száraescsák hüvelyei kinyílnak.

A talajban a karbamid műtrágyázás káros hatásának különbözősége összefügg a talaj ureáz- és cianáz-tartalmával, a talaj minőségével, nedvességével, stb. Kevés ureolitikus enzim jelenlétében a karbamid átalakulása lassú és létrejönnek a tapasztalt káros jelenségek.

Eddigi kísérletei alapján a növények levéltrágyázását olyan karbamid-oldattal kell végezni, amelynek koncentrációja kb. 0,240%. Ez nagyjából megfelel az emberi vér karbamidtartalmának.

Érkezett : 1963. október 25.

I r o d a l o m

- [1] COOK, G. W.: The use of nitrogen fertilizers in Britain and their effects on the yield and composition of crops. *Agrochimica*. **5**. 189. 1961.
- [2] COOKE, I. J.: Toxic effect of urea on plants. *Nature*. **194**. 1262. 1962.
- [3] DIRNHUBER, P. & SCHÜTZ, F.: The isomeric transformation of urea into ammonium cyanate in aqueous solutions. *Biochem. J.* **42**. 628. 1948.
- [4] DUSTIN, P.: Aspect of mitotic poisoning. *Nature*. **159**. 794. 1947.
- [5] DE FRANCE, J. A., BELL, R. S. & ODLAND, T. E.: Killing weed seeds in the grass seedbed by the use of fertilizers and chemicals. *J. Amer. Soc. Agron.* **39**. 530. 1947.
- [6] FUNABIKI, S., OGATA, T. & SAKAMOTO, T.: Studies of biuret from the agricultural stand point. *Sci. Rep. of the Matsuyama Agric. College*. Japan. 1954.
- [7] HASS, A. R. C. & BRUSCA, J. N.: Biuret a form of nitrogen toxic to citrus and avocats leaves. *Citrus Leaves*. **34**. 6. 1954.
- [8] JONES, W. W., EMBLETON, T. W. & GOODALL, G. E.: Urea: source of citrus nitrogen. *Calif. Citograf.* **41**. 4. 1955.
- [9] ROTINI, O. T.: La trasformazione enzimatica dell'urea nel terreno. *Annali Spallanzani*. **3**. 179. 1935.
- [10] ROTINI, O. T.: La cianasi è presente negli organismi vegetali? *La Ricerca Scientifica*. **26**. 2786. 1956.
- [11] ROTINI, O. T. & MARINO, G.: L'azione antimitotica dei cianati sui bulbi di *Allium Cepa* L. *La Ricerca Scientifica*. **24**. 2139. 1956.
- [12] ROTINI, O. T. & LOTTI, G.: La trasformazione isomerica dell'urea in soluzione acquosa. *Annali di Chimica*. **46**. 440. 1956.
- [13] SMITH, N. R., DAWSON, V. T. & WENZEL, M. E.: Effect of certain herbicides on soil micro-organism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **10**. 197. 1945.
- [14] WALKER, J. & HAMBLY, F. J.: Transformation of ammonium cyanate into urea. *J. Chem. Soc.* **67**. 746. 1895.

Влияние карбамидных удобрений на растения

O. T. РОТИНИ

Институт с/х химии Университета в Пизе (Италия)

Резюме

В последнее время почти во всем мире в сельскохозяйственной практике стали широко применять карбамид в качестве удобрений, однако наблюдалось его вредное влияние на некоторые растения. Это объясняли содержанием в промышленном карбамиде биурета. Отрицательное влияние карбамида отмечалось и при внекорневой подкормке (опрыскивание) растений и при внесении карбамида в почву.

Исследователи, в различных условиях и для различных растений, дали такие крайние величины токсичности биурета, которые не могут происходить только от биурета (Рис. 3).

Предполагают, что токсичность объясняется наличием промежуточных продуктов распада карбамида, в первую очередь цианатов. Наши исследования показали, что в момент равновесия реакции карбамид-цианат аммония, последний присутствует в количестве 5,6% (Рис. 4).

Давно уже известно антимитотическое действие цианатов в животном организме. Опыты проведенные в институте, где работает автор, показали, что цианаты в растительных клетках, даже в ничтожном количестве, оказывают антимитотическое влияние и приостанавливают развитие корней (Рис. 5, 6, 7). Этого не наблюдалось в опытах с раствором биурета (Рис. 8, 9).

Раствор промышленного карбамида оказывал такое же влияние на растения, как и цианат калия. Это подтверждает присутствие цианатов в растворе карбамида.

Семена разных видов и сортов растений показали неодинаковое поведение при проростании, автор объясняет это содержанием в них уреазы и цианазы. Присутствие уреазы в растениях было доказано уже давно, а присутствие цианазы подтвердилось работами вышеуказанного института.

Если растение содержит достаточное количество уреазы и цианазы, карбамид быстро превращается в карбонат аммония, а цианазы разлагают цианат аммония на аммиак и угольную кислоту (CO₂).

Данные опытов показали также, что биурет приостанавливает развитие растений, но только в одной стадии прорастания, — при раскрытии оболочки стебельков.

Степень токсичности карбамидного удобрения в почве связано с содержанием уреазы и цианазы в ней, а так же с качеством и влажностью почвы. В присутствии небольшого количества уреалитического энзима превращение карбамида протекает медленно и в это время отмечаются токсические явления в растениях.

На основании опытов автор приходит к заключению, что внекорневая подкормка растений должна осуществляться раствором карбамида с 0,240% концентрацией. Эта концентрация примерно соответствует содержанию карбамида в крови человека.

Табл. 1. Критическое содержание биурета в карбамиде.

Рис. 1. Рост корневых волосков репчатого лука (*Allium Cepa* L.) при различной концентрации цианата калия в растворе (0,01—0,000078%).

Рис. 2. Митатические вокуоллы в клеточных ядрах верхушек корней репчатого лука (*Allium Cepa* L.). Верхушки корней находились в течение 48 часов в 0,00125% растворе цианата калия.

Рис. 3. Цитологические исследования верхушек корней лука репчатого (*Allium Cepa* L.) Верхушки корней находились в течение 48 часов в 0,00065% растворе цианата калия.

Рис. 4. Рост корней лука репчатого (*Allium Cepa* L.) в растворе биурета. Содержание биурета изменялось от 1% до 0,0038%.

Рис. 5. Контрольные цитологические исследования верхушек корней лука репчатого (*Allium Cepa* L.) Корни находились в 0,125% растворе биурета.

Рис. 6. Рост корней (*Allium Cepa* L.) (1) В воде, (2) В 0,5% растворе биурета. (3) В 0,01% растворе цианата калия.

Рис. 7. Опыты по проращиванию пшеничных зерен в чашках Петри. (1) В воде. (2) В растворе цианата калия. (3) В растворе биурета.

Рис. 8. Проращивание пшеничных зерен в присутствии цианата калия.

Рис. 9. Проращивание пшеничных зерен в присутствии биурета.

Рис. 10. Проращивание пшеничных зерен в присутствии биурета, от 0,0 до 5000 миллионной части.

Рис. 11. Пшеничные зерна в присутствии биурета и без него.

Рис. 12. Поведение пшеничных зерен в растворе биурета, возрастающей концентрации. (от 0 до 5000 миллионной части.)

Рис. 13. Проращивание пшеничных зерен в воде и растворе биурета, возрастающей концентрации. (от 0 до 5000 миллионной части.)

Рис. 14. Проращивание пшеничных зерен в чашках Петри, в воде и растворе биурета, возрастающей концентрации. (от 0 до 5000 миллионной части.)

Рис. 15. Молодые растения пшеницы (1) На стерильной земле, (2) На земле с биуретом. (3) На земле с цианатом калия.

Рис. 16. Молодые растения кукурузы выращенные на (1) Стерильной земле, (2) На земле с биуретом. (4) На земле с цианатом калия.

The Effects of Urea Fertilizers on Plants

O. T. ROTINI

Department of Agricultural Chemistry, University of Pisa (Italy)

Summary

Urea-based fertilizers are widely used all over the world, however, there are numerous reports on toxic effects of urea on various crops. It is generally agreed that the toxicity is due to the contamination of commercial urea preparations with biuret. The toxic effects of urea are apparently independent of the method of urea application; toxicity was observed after foliar application as well as after soil application.

It is seen from Table 1 that the toxicity of urea fertilizers was observed under widely different conditions on various crops by different investigators. It is hardly possible that all these toxic effects were caused by biuret.

It was tentatively concluded that the toxic effects are caused by intermediate breakdown products of urea, most likely by cyanates. Accordingly, we have found 5.6% ammoniumcyanate in the mixture when equilibrium of the urea \rightarrow ammonium cyanate reaction was reached.

The antimutagenic effect of cyanates in animal tissues was described by a number of workers. It was first shown at our Department that low concentrations of cyanates have an antimutagenic effect in plant cells and arrest root growth (Figs. 1 and 3).

Biuret had no effect on mitoses and root growth under these conditions (Figs. 4 and 5).

Commercial samples of concentrated urea solutions had the same effect as potassiumcyanate solutions, and this observation strongly indicates the presence of cyanates in the concentrates.

We observed a differential effect of cyanates with seedlings of different plant species. We suggest that these differences are due to different levels of urease and cyanase in seedlings of different species. The presence in plant tissues of urease was confirmed, while cyanase activity was convincingly demonstrated for the first time in our laboratory.

If both urease and cyanase activities are above a certain threshold level there is a rapid breakdown of urea to ammonia and carbon dioxide. Ammonium cyanate which is an intermediate product of this coupled system would not accumulate; consequently, an antimutagenic effect of the urea treatment can not be observed.

We have found in more recent studies that also biuret is toxic to early growth of plant seedlings. However, susceptibility to biuret toxicity is restricted to the stage when the first leaf emerges from the coleoptile.

It is suggested that the presence or absence of a toxic effect when urea fertilizers are applied to the soil is determined by the levels of urease and cyanase activities in the soil, which are dependent on soil type, moisture content of the soil, etc. If the levels of these enzyme activities are low, decomposition of urea is a slow process, and toxic effects will develop on the plants.

It is suggested that spray applications of urea fertilizers to the foliage should be done at a concentration of 0.240%. This is roughly equivalent to the urea content of human blood.

Table 1. Threshold value of biuret in urea preparations.

Fig. 1. Root growth of *Allium cepa* L. in a series of concentrations (0.01—0,000078%) of potassium cyanate.

Fig. 2. Mitoses in the root tip of *Allium cepa* L. Roots were treated for 48 hrs. with 0.00065% solution of potassium cyanate.

Fig. 3. Cytological effects on *A. cepa* root tips of a 48 hr treatment with 0.00065% solution of potassium cyanate.

Fig. 4. Root growth of *A. cepa* in a series of biuret concentrations ranging from 1% to 0.0038%.

Fig. 5. Cytological effects of treatment with 0.125% biuret solution of *A. cepa* roots.

Fig. 6. Root growth of *A. cepa* in water (1), in 0.5% biuret solution (2), and in 0.01% potassium cyanate solution (3).

Fig. 7. Wheat seeds germinated in Petri dishes in water (1), and in the presence of potassium cyanate (2), and biuret (3), respectively.

Fig. 8. Young wheat seedlings germinated in the presence of potassium cyanate.

Fig. 9. Young wheat seedlings germinated in the presence of biuret.

Fig. 10. Wheat seed germination in the presence of biuret. Biuret concentration 0—5000 p. p. m.

Fig. 11. Wheat seedlings grown in the presence and absence of biuret.

Fig. 12. Wheat seedlings grown in a series of biuret concentrations ranging from 0 to 5000 p. p. m.

Fig. 13. Wheat seedlings germinated in water and then grown in a series of biuret concentrations ranging from 0 to 5000 p. p. m.

Fig. 14. Wheat seedlings grown in Petri dishes in a series of biuret concentrations, 0—5000 p. p. m.

Fig. 15. Wheat seedlings grown in untreated soil (1), in soil treated with biuret (2), and in soil treated with potassium cyanate (3).

Fig. 16. Maize seedlings grown in untreated soil (1), in soil treated with biuret (2), and in soil treated with potassium cyanate (3).