

Dicyandiamid („Didin“) als Nitrifikationshemmstoff

Von A. Amberger, Institut für Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan

Einleitung

Der Pflanzennährstoff Stickstoff ist in den meisten Fällen der ertragsbegrenzende Faktor schlechthin in der pflanzlichen Produktion.

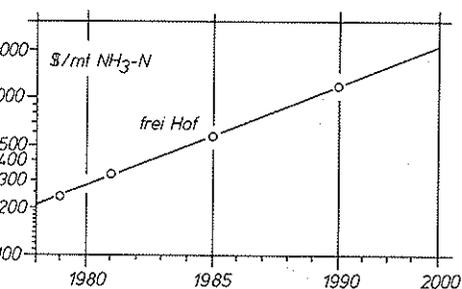
Der Umstand, daß die meisten Kulturpflanzen im Gegensatz zu bestimmten Mikroorganismen nicht in der Lage sind, das große Stickstoffreservoir der atmosphärischen Luft direkt zu nutzen, – weil

ihnen dazu das Enzym Nitrogenase im Enzymmuster der Wurzeln oder Blätter fehlt – zwingt dazu, unter hohem Aufwand von Energie, den atmosphärischen N_2 in NH_3 , $CaCN_2$ oder NO_3 , also in eine pflanzenaufnehmbare Form zu überführen. HABER und BOSCH, FRANK und CARO, BIRKELAND und EYDE sind bekannte Namen, die sich große Verdienste auf diesem Gebiet erworben haben.

Der Aufwand für die Erzeugung von N-Düngemitteln beträgt heute etwa 40% des gesamten Energie-Inputs in die Landwirtschaft. Die Prognosen für die weitere Entwicklung der Stickstoffpreise sind alles andere als ermutigend. Eine kürzlich in den USA veröffentlichte Aufstellung (Abb. 1) zeigt einen Anstieg der Preise für NH_3 -N in den nächsten 10 Jahren um ca. 100%.

Entwicklung der Preise für NH_3 -N in USA

nach A.D. Laehder, Grace, zitiert im Chem. Marketing Reporter 25. 5. 1981, in Dollar pro mt



Damit gewinnen Forschungen an Bedeutung, die darauf abzielen, die Ausnutzung dieser notwendigen aber teuren Produktionsmittel zu verbessern sowie

swangsläufig anfallende N-haltige Abfallstoffe aus der tierischen Produktion möglichst ökonomisch, d. h. mit geringen Verlusten, in der landwirtschaftlichen Produktion zu verwenden. In welcher

Nitrifikation

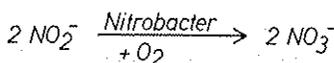
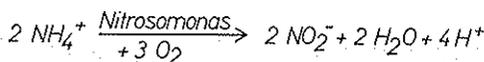


Abb. 2

I. Mobilität der N-Formen

In den flüssigen organischen Düngemitteln Gülle und Jauche liegt der Stickstoff zu 50–75% als Ammonium vor, der Rest sind schwerer abbaubare organische Verbindungen. Die üblichen N-Formen der mineralischen Düngemittel ebenso wie der NH_4 -N der organischen Düngemittel werden im Boden bereits in relativ kurzer Zeit (2–3 Wochen) in Nitrat überführt je nach den vorherrschenden Bedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit, pH, Redoxpotential etc.). Dafür sind im wesentlichen zwei Mikroorganismengruppen verantwortlich nämlich Nitrosomonas und Nitrobacter. Diesen Vorgang nennen wir Nitrifikation (Abb. 2).

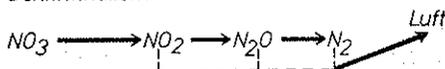
Während aber Ammonium wie auch Nitrat etwa gleichwertig von der Pflanze aufgenommen und genutzt werden, unterscheiden sich beide hinsichtlich ihrer Mobilität im Boden doch ganz erheblich (Abb. 3).

a) Auswaschung

NO_3 wird bekanntlich im Boden nicht sorbiert, sondern liegt ausschließlich in

a) Auswaschung von Nitrat \longrightarrow Grundwasser

b) Denitrifikation:



der Bodenlösung vor und kann daher leicht ausgewaschen werden. Dagegen wird das NH_4^+ am Sorptionskomplex festgehalten und ist somit vor Auswaschung geschützt. Die jährlichen Auswaschungsverluste betragen je nach Standortbedingungen \varnothing 40–80 kg N und finden vornehmlich in der vegetationsfreien Jahreszeit statt. Solange also der mineralische oder auch der aus den organischen Düngern stammende Stickstoff in der Ammoniumform vorliegt, sind Auswaschungsverluste praktisch nicht zu befürchten.

Denitrifikation

Eine weitere häufig unterschätzte Verlustquelle ist die sogenannte Denitrifikation. Bestimmte unter anaeroben oder fakultativ anaeroben Bedingungen lebende Mikroorganismen haben nämlich die Eigenschaft, NO_3 zu NO_2 und N_2 , unter bestimmten Bedingungen sogar bis zu NH_3 zu reduzieren, damit also in gasförmige Verbindungen zu überführen, die – je nach den Bodeneigenschaften – sehr leicht in die Luft entweichen können. Bei vorübergehendem Wasserstau (z. B. während Schlechtwetterperioden) können Verluste dieser Art immerhin 10–30% der gesamten N-Menge betragen.

Ammoniakverflüchtigung

Als weitere wesentliche Verlustquelle ist schließlich noch die Ammoniakverflüchtigung zu nennen: Überall dort, wo gasförmiges Ammoniak auftritt – z. B. aus dem direkten Abbau organischer Verbindungen oder allgemein gesagt auf Grund einer Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{NH}_4 \leftrightarrow \text{NH}_3$ nach rechts, z. B. auf kalkreichen Böden oder bei NH_3 -Düngung, kann dieses leicht an die Luft entweichen. Das Fazit aus diesen Überlegungen ist also: Alle mineralischen N-Formen ebenso wie der Ammoniumstickstoff

führt, die sehr verlustanfällig ist. Unter Berücksichtigung dieser Verlustmöglichkeiten beträgt die Ausnutzung der mineralischen Düngemittel daher in der Praxis nur 60–70%, die der flüssigen organischen N-Düngemittel sicherlich aber kaum mehr als 30%, wenn man davon ausgeht, daß in erster Linie der Ammoniumstickstoff und nur in geringem Umfange der restliche organische N pflanzenwirksam werden können. Umfangreiche Versuche und Untersuchungen an unserem Institut in den letzten Jahren haben dies bewiesen.

II. Nitrifikationshemmstoffe

Als Konsequenz ergibt sich daraus, den N-Umsatz im Boden auf der Stufe des Ammonium zeitweilig zu blockieren und damit den Vorgang der Nitrifikation zu hemmen. Mit solchen Nitrifikationshemmstoffen arbeitet man in den USA bereits seit mehr als 10 Jahren (es ist dort vor allem Nitrapyrin, ein Pyridinderivat, Handelsname „N-Serve“). Dieses hat aber auf Grund mehrerer nachteiliger Eigenschaften bzw. noch offener Fragen (wie gesundheitliche Unbedenklichkeit, Rückstandsprobleme, mangelnde Wasserlöslichkeit, hoher Dampfdruck, hohe Korrosivität usw.) in die Praxis nur schwer Eingang gefunden.

SKW Trostberg AG hat auf Grund ihrer langjährigen Erfahrung in der technischen Herstellung von Kalkstickstoff und ähnlichen Produkten in den letzten Jahren in enger Zusammenarbeit mit unserem Institut in Weihenstephan einen neuen Nitrifikationshemmstoff „Didin“ entwickelt. Dieses Produkt wurde hinsichtlich seiner Wirkungsweise und Einsatzmöglichkeiten in der Landwirtschaft in umfangreichen Versuchen und Untersuchungen geprüft. 1. Die wesentlichsten Fragen sind: Was ist „Didin“, wie wirkt es und wie erfolgt der Abbau im Boden?

a) Wirkung

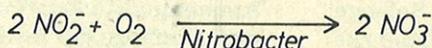
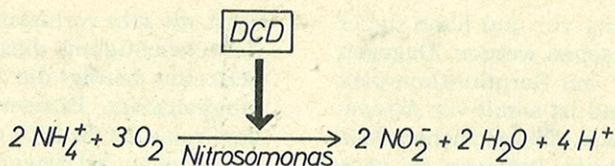


Abb. 4

geperlten Kalkstickstoff mit einem Anteil von etwa 10% am Gesamtstickstoff enthalten neben 90% Cyanamidstickstoff. Zwar kommt auch letzterem eine gewisse nitrifikationshemmende Wirkung zu, allerdings wird es ähnlich

rasch wie der Harnstoff abgebaut (VILSMEIER und AMBERGER, 1980). Dagegen bleibt Dicyandiamid immerhin ca. 60–80 Tage im Boden erhalten und übt während dieser Zeit eine deutliche nitrifikationshemmende Wirkung aus

Enzymaktivitäten in Abhängigkeit von der

Düngung

(n. Bosch 1980)

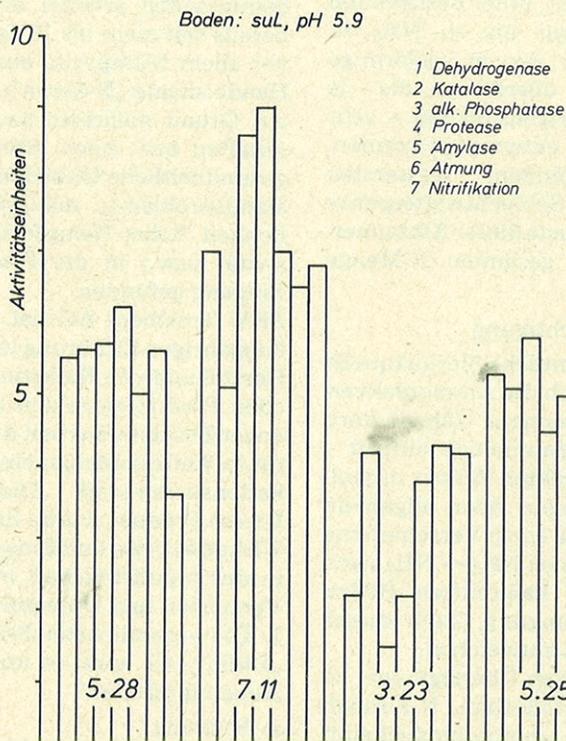


Abb. 4). Es ist damit letztlich auch für die langsame und nachhaltige Wirkung des Kalkstickstoffs verantwortlich.

Diese bakterio-statische Wirkung des DCD ist spezifisch für *Nitrosomonas*. Der Ansatzpunkt dürfte wahrscheinlich in einer zeitweiligen Entkoppelung von Atmung und Energieübertragung zu suchen sein durch Reaktion der $C \equiv N$ -Gruppe des DCD mit Sulfhydrylgruppen bzw. Schwermetallen von Atmungsenzymen (Cytochromoxydase?), wie aus eigenen Arbeiten mit Cyanamid und verwandten Produkten geschlossen werden könnte (AMBERGER, 1968).

b) Bodenfruchtbarkeit

Mit Sicherheit wird aber die Tätigkeit der vielen N- und C-heterotrophen Mikroorganismen, die im Boden vor allem für den C- und N-Umsatz und damit für die Bodenfruchtbarkeit wesentlich verantwortlich sind, durch DCD nicht gehemmt, wie aus einer jüngst abgeschlossenen Arbeit aus unserem Institut (BOSCH, 1980) hervorgeht (Abb. 5).

In einem ca. 50jährigen N-Formen-Versuch, in dem u. a. die letzten 20 Jahre mit Sicherheit nur DCD-haltiger „Perlkalkstickstoff“ angewandt worden ist, findet sich mit Abstand die größte(!) biologische Aktivität verglichen mit anderen N-Düngern, jeweils im Herbst, gemessen an der Aktivität von 6 Boden-

enzymen sowie die höchste Biomasseproduktion. Das Reaktionsoptimum aller dieser Enzyme liegt etwa im neutralen pH-Bereich; dieser ist aber auf den Kalkstickstoffparzellen durch die laufende Zufuhr von erheblichen Mengen an basisch wirksamen Nebenbestandteilen in hohem Maße gewährleistet. Daraus darf mit Sicherheit geschlossen werden, daß durch die regelmäßige Zufuhr von „Didin“ die biologische Aktivität des Bodens keinesfalls beeinträchtigt wird.

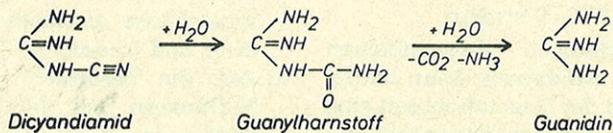
c) DCD-Abbau:

In einer umweltbewußten Landwirtschaft erhebt sich verständlicherweise sofort die Frage: Was geschieht mit diesem DCD nach 60–80 Tagen?

Als Ergebnis eingehender Untersuchungen kann der Abbau des DCD heute in den wesentlichsten Schritten als aufgeklärt angesehen werden (AMBERGER und VILSMEIER, 1979; VILSMEIER, 1980) (Abb. 6).

Durch Oberflächenkatalyse an Eisenoxiden wird an das DCD zunächst Wasser angelagert unter Bildung von Guanylarnstoff; dieser wird durch erneute Wasseraufnahme, Dekarboxylierung und Desaminierung – wahrscheinlich mikrobiell, d. h. durch Enzyme – in Guanidin überführt und – vermutlich über Harnstoff (?) – zu Ammonium und CO_2 abgebaut. (Harn-

Dicyandiamidabbau im Boden



?

stoff selbst konnte auf Grund des ubiquitär vorkommenden Enzyms Ur-ase bisher nicht nachgewiesen werden).

Entscheidend ist aber, daß die Hemmwirkung nur auf das DCD beschränkt ist, aus dem DCD-Abbau keinerlei eventuell bedenkliche Rückstände verbleiben und der abgebaute Nitrifikationshemmstoff letztlich sogar selbst als Stickstoffdünger (mit 67% N) pflanzenwirksam wird.

II. Welche Einsatzmöglichkeiten ergeben sich nun für diesen neuen Nitrifikationshemmstoff „Didin“?

Generell gesagt ist das Ziel eines Didin-Einsatzes die Verringerung von Stickstoffverlusten aus der Nitratform.

1. DCD-Zusatz zu mineralischen N-Düngemitteln

In umfangreichen Versuchen konnten wir nachweisen, daß ein Anteil von 10% DCD-N am Gesamt-N von Ammonsulfat, Ammonsulfatsalpeter oder Harnstoff ausreicht, um die Nitrifikation des Ammonium über einen Zeitraum von durchschnittlich 60 Tagen hinweg sehr wesentlich zu hemmen.

a) Im intensiven Getreidebau (Tab. 1) kann auf diese Weise z. B. eine der sonst üblichen 2 bzw. 3 Teilgaben eingespart werden. Daraus ergibt sich nicht nur ein gewisser anbautechnischer Vorteil, sondern die Pflanzen werden in bestimmten für die Proteinbildung wesentlichen Wachstumsabschnitten vornehmlich mit $\text{NH}_4\text{-N}$ ernährt.

b) Auf flachgründigen Kalkrendzinen oder leichten Sandböden kann häufig auch während der Vegetationszeit eine erhebliche Stickstoffauswaschung stattfinden. Durch den Einsatz von Ammonium- oder Harnstoffdüngern + DCD können die N-Auswaschung er-

Wirkung von N-Düngern mit "Didinzusatz" zu Getreide

a) Standort: Freising, Braunerden aus Löß

N-Form	1980: Wt Weizen		1981: Hafer	
	N-Dügg und Teilgaben	Kornertrag dt/ha (86% TS)	N-Dügg und Teilgaben	Kornertrag dt/ha (86% TS)
KAS	160 N-80/40/40 ^{x)}	69	100N 70/30	54
Ha/DCD	160 N-120/0/40 ^{x)}	76	100N 100/0	54
GD 5%		7		-

^{x)} Die Spätdüngung wurde in beiden Fällen als KAS verabreicht.

b) Standort: Wadensdorf, Braunerden aus Löß

N-Form	1981: Wt Weizen	
	N-Dügg u. Teilgaben	Kornertrag dt/ha
KAS	180 N - 100/30/50	69
KAS/ASS/DCD	180 N - 100/80/0	70

Tab. 1

c) Im Feldgemüsebau ist ein gutes Stickstoffangebot zwar notwendig, um in kurzer Zeit hohe Erträge produzieren zu können. Auf Grund der raschen Umsetzung der mineralischen N-Dünger zu Nitrat kommt es aber in Spinat, Möhren, Kohl usw. häufig zu hohen Nitratgehalten, die im Hinblick auf die menschliche Gesundheit (insbesondere der Kleinkinder) problematisch beurteilt werden. Die Anwendung von Mineraldüngern mit Nitrifikationshemmstoffen führt dagegen zu verschwindend geringen Nitratgehalten des Gemüses und bedeutet damit eine wesentliche qualitative Verbesserung (KICK und MASSEN, 1973).

d) Auf die besondere Bedeutung von N-Düngern mit Nitrifikationshemmstoffen im Reisanbau sei in diesem Zusammenhang nur kurz hingewiesen. Nach neuesten Untersuchungen des International Fertilizer Development

Wirkung von Ammonsulfalsälpeter (ASS)+DCD bzw. Ammonsulfat (AS)+DCD zu Kartoffeln

(Rendzina östlich v. München)

N-Aufteilung: ASS bzw. AS in 4 Gaben
ASS bzw. AS+DCD in 3 Gaben

Düngung	1980		1981		
	dt FrS/ha	dt Stärke/ha	dt FrS/ha	dt Stärke/ha	
ohne N	215	41	268	49	
200 N	ASS AS	325	55	480	85
	ASS/DCD AS/DCD	354	58	494	88
240 N	ASS AS	326	55	512	90
	ASS/DCD AS/DCD	347	56	513	90
280 N	ASS AS	333	54	503	85
	ASS/DCD AS/DCD	351	57	502	89
GD 5%	25		20		

Tab. 2

Völlig neue Einsatzmöglichkeiten für CD wurden an unserem Institut in den letzten Jahren entwickelt durch den Zusatz dieses Nitrifikationshemmstoffes zu Gülle oder Jauche.

In diesen tierischen Abfallstoffen liegen

Wirkung von Harnstoff (Ha) + DCD bzw. Ammonsulfalsälpeter (ASS) + DCD zu Silomais

Standort: Rendzina aus Kalkschotter, pH 7,2

Düngungsform u. -Gabe	Ertrag (dt TS/ha)	Entzug (kg N/ha)
<u>1979</u>		
225 N als Ha	143	106
Ha/DCD	155	129
235 N als Ha	153	123
Ha/DCD	144	119
<u>1980</u>		
200 N als Ha	81	94
Ha/DCD	95	112
ASS	87	100
ASS/DCD	92	115

etwa 50% (Gülle) bis 75% (Jauche) des Gesamtstickstoffs als Ammonium vor. Da diese Düngemittel aber rein technisch nicht in aufwachsende Früchte ausgebracht werden können und der Lagerraum dafür im landwirtschaftlichen Betrieb verständlicherweise sehr begrenzt, weil mit hohen Investitionskosten belastet ist, bleibt die Ausbringung vornehmlich auf die vegetationsfreie Jahreszeit beschränkt und zwar dann, wenn die jeweiligen Standortbedingungen dies erlauben.

Der sowohl technisch wie arbeitswirtschaftlich günstigste Zeitpunkt ist zweifellos der Spätsommer/Herbst auf das gut befahrbare Stoppelfeld. Gerade das ist aber ein sehr kritischer Zeitpunkt. Als Folge einer rasch ablaufenden Nitrifikation kann das gebildete Nitrat mit den folgenden Herbst/Winterniederschlägen nämlich sehr leicht ausgewaschen werden mit allen Konsequenzen hinsichtlich N-Verlusten und Grundwasserbelastung (Abb. 7).

Dazu ein kleines Rechenspiel: 60 m³ Rindergülle enthalten durchschnittlich 240 kg N, die Hälfte davon ist Ammoniumstickstoff, der aber bereits in wenigen Wochen „auswaschungsbereit“ als Nitrat

Nitratauswaschung u. Jahreszeit

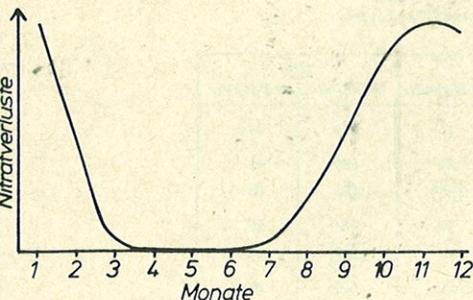
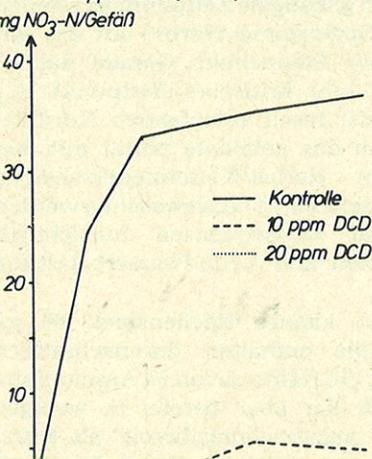


Abb. 7

Zwar ist die Ausbringung der Gülle im Frühjahr im Hinblick auf die Stickstoffausnutzung zweifellos günstiger, allerdings bestehen häufig Schwierigkeiten, die Gülle auf das noch winternasse Feld auszubringen ohne Bodenstruktur und Bodengare nachhaltig zu schädigen. Nicht zuletzt treten auch häufig Engpässe auf in einer rechtzeitigen Bestellung der Sommerfrüchte.

Hemmung der Nitrifikation von Rindergülle durch DCD im Brutversuch mit Boden

Ansatz: 400 g Boden (sL, pH 6.5) + 20 g Gülle + 0, 10, 20 ppm DCD, 14 °C, 50% d.v.WK



Der Zusatz von 15–30 kg Didin/ha je nach der Höhe der Güllegabe und der zeitlichen Ausbringung vermag dagegen den Ammoniumstickstoff der Gülle über 6–8 Wochen hinweg zu konservieren und damit vor Auswaschung zu schützen (Abb. 8).

Je später die Gülle- + DCD-Ausbringung erfolgt, um so größer und anhaltender ist die Hemmwirkung, weil der Abbau des DCD selbst temperaturabhängig ist (Tab. 4).

Wirkung von Rindergülle mit Didinzusatz zu Silomais

a) Standort: tiefgründige Braunerden aus Löß, pH 6.5
DCD-Gabe 30 kg/ha

Güllegabe m ³ /ha	Ertrag (dt Fri.S./ha)			
	1980		1981	
	-DCD	+DCD	-DCD	+DCD
Oktober 95	148 ^x	192 ^x	456	503
April 105	-	-	432	462

^x Grünmais

b) Standort: Rendzina aus Kalkschotter, pH 7.2

Güllegabe	Ertrag dt Fri.S./ha		Entzug kg N/ha	
	-DCD	+DCD	-DCD	+DCD
März				
64 m ³	500	512	109	125
122 m ³	558	616	132	163
GD5%	45		30	

Tab. 4

Aber selbst bei Gülleausbringung im zeitigen Frühjahr beträgt die Zeitspanne, bis die Folgefrucht Mais oder Rüben den Güllestickstoff nutzen kann, immerhin 2–3 Monate. Während dieser Zeit kann aber aus dem noch brach liegenden oder durch

Zusammenfassung

Der Grundgedanke ist: Wie kann die Ausnutzung des teuren, stark mit Energiekosten belasteten, aber für die Pflanzenproduktion unbedingt notwendigen Düngerstickstoffs verbessert werden?

Die wesentlichsten Verlustmöglichkeiten für Düngerstickstoff setzen am Nitrat an und zwar sowohl im Hinblick auf die Auswaschung wie auch Denitrifikation.

Durch Einsatz des Nitrifikationshemmstoffes Dicyandiamid kann die Überführung von Ammonium in Nitrat für eine gewisse Zeit gehemmt werden, ganz gleich ob das Ammonium aus den Mineraldüngern oder organischen Düngern stammt.

Auf diese Weise ist es möglich, sowohl die Verluste an teurem Mineraldüngerstickstoff zu verringern als auch den Ammoniumstickstoff aus den zwangsläufig anfallenden tierischen Abfallstoffen effektiver zu nutzen.

Dadurch können letztlich nicht nur die Düngerkosten in der Landwirtschaft gesenkt, sondern auch eine stärkere Belastung des Grundwassers mit Nitrat vermieden werden.

Summary

The question was how to improve utilization of expensive fertilizer nitrogen subject to high energy costs but indispensable for crop production.

The most essential losses of fertilizer nitrogen with respect to leaching as well as to denitrification do occur with nitrate.

However, by adding the nitrification inhibitor dicyandiamide, transformation of ammonium into nitrate can be blocked for a certain time no matter if the ammonium originates from mineral or organic fertilizers. By this mean, it is possible to reduce losses of mineral fertilizer nitrogen, and to utilize ammonium nitrogen of inevitably supplied animal wastes more efficiently.

Thus, fertilizer costs in agriculture can be decreased, and, furthermore, increased pollution of ground water with nitrate is avoided.

Literaturverzeichnis

- Amberger, A. und Vilsmeier, K. 1979: Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Böden. Z. Pflanzenernährg. Bodenkd. 142, 778-785.
- Bosch, M. 1980: Bodeneigenschaften, Erträge und Mineralstoffentzüge einer Ackerbraunerde unter dem Einfluß langjähriger Düngung mit verschiedenen Stickstoff-Formen. Diss. Fak. Landwirtschaft u. Gartenbau der TU München
- Kick, H. und Massen, G. G. 1973: Der Einfluß von Dicyandiamid und N-Serve in Verbindung mit Ammoniumsulfat auf Nitrat und Oxalsäuregehalt von Spinat. Z. Pflanzenernährg. Bodenkd. 135, 220-225.
- Vilsmeier, K. 1980: Dicyandiamidabbau im Boden in Abhängigkeit von Temperatur. Z. Pflanzenernährg. Bodenkd. 143, 113-118.
- und Amberger, A. 1980: Umsetzung von Cyanamid, Harnstoff und Ammoniumsulfat in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchtigkeit. Z. Pflanzenernährg. Bodenkd. 143, 47-54.