

*Aus dem Lehrstuhl für Pflanzenernährung
der Technischen Universität München-Weihenstephan*

Modellversuche zum Umsatz von gemahlenem Kalkstickstoff und Perlkalkstickstoff in Abhängigkeit von Bodenfeuchtigkeit und Applikationsform

Von

K. VILSMEIER und A. AMBERGER

Mit 3 Abbildungen und 5 Tabellen

Eingegangen am 2. Mai 1978

I. Einleitung

Aus der praktischen Anwendung von Kalkstickstoff (Ka) ist die unterschiedlich lang anhaltende Cyanamid- und N-Wirkung seit langem bekannt. Nach Literaturangaben sind für die Umsetzung des Cyanamids (Cy) und das Auftreten weiterer Metaboliten folgende Faktoren von Bedeutung: Bodenart, Temperatur, Feuchtigkeit und Düngerkonzentration (BARRETT 1952, GIESECKE und STERZ 1939, NÖMMIK 1958, RATHSACK 1954/55).

Neuere Untersuchungen (VILSMEIER und AMBERGER, im Druck, AMBERGER und VILSMEIER, in Vorbereitung) haben ergeben, daß Bodenart und Temperatur offenbar nur wenig Einfluß haben. Die Bedeutung von Bodenfeuchtigkeit und Düngerkonzentration hat RATHSACK (1967) sehr deutlich herausgestellt, ohne jedoch die Metabolitenbildung über einen längeren Zeitraum zu verfolgen.

Da derzeit zwei Formen von Kalkstickstoff zum Einsatz kommen, haben wir in Modellversuchen unter kontrollierten Bedingungen die Abbauvorgänge von ungeöltem gemahlenem Kalkstickstoff (Ka) und geperltem Kalkstickstoff (PKa) in Abhängigkeit von Bodenfeuchtigkeit und Applikationsform (in den Boden eingearbeitet bzw. obenauf gestreut) eingehend untersucht.

II. Material — Methoden — Versuchsanstellung

Die Versuche wurden mit dem Boden Mühlfeld (suL, pH 6,2, 58 % Sand, 24 % Schluff, 18 % Ton) ausgeführt (AMBERGER und VILSMEIER, im Druck).

Die verwendeten chemischen Bestimmungsmethoden sind in der Abhandlung AMBERGER und VILSMEIER (im Druck) eingehend beschrieben.

Ammonium und Nitrat wurden zusätzlich mit selektiven NH_3 - bzw. NO_3^- -Elektroden bestimmt.

Versuchsanstellung

20 mg Cy-N als Ka bzw. 16 mg Cy-N als PKa wurden auf Basis Gesamt-N mit je 100 g Boden gut vermischt, die Ansätze mit Aqua dest. auf 26 %, 75 % bzw. 150 % der vollen Wasserkapazität (d.v.WK) eingestellt und bei 18 °C bebrütet.

In den Versuchen zur Prüfung des Einflusses der Applikationsform wurden Ka und PKa jeweils zum Boden gemischt bzw. auf die Bodenoberfläche ausgebracht und bei 11 % d.v.WK bebrütet. In einem Teil dieser Ansätze wurde der zunächst obenauf liegende Dünger nach 20 Tagen mit der gesamten Bodenmenge vermischt und auf 26 % d.v.WK eingestellt.

Kalkstickstoffformen (Tab. 1)

Während der Ka-Stickstoff fast ausschließlich aus Cyanamid besteht und nur eine Spur Dicyandiamid (DCD) enthält, hat PKa weniger Gesamt-N und Cy-N, darüber hinaus aber noch andere N-Fractionen, unter denen das DCD (bedingt durch den Granulierungsprozeß) immerhin nahezu 10 % und das zugesetzte Nitrat etwa 8 % des Gesamt-N ausmachen. Hinzu kommt noch ein etwa gleicher Anteil an Ammonium- und Harnstoff (Ha)-N.

PKa wurde auf die Fraktion < 1 mm ausgesiebt; für einen zusätzlichen Versuch wurden PKa-Körner von > 2 mm verwendet (siehe später).

Tabelle 1 Kalkstickstoffformen
Forms of calcium cyanamide fertilizers

N-Fractionen (%)	Ka	PKa
Gesamt-N	22,85	19,42
Cy-N	21,85	14,50
DCD-N	0,26	1,78
NO_3^- -N	0	1,34
NH_4^+ - u. Ha-N	0	1,35
Rückstand-N	0,74	0,45

III. Ergebnisse

1. Umsatz von Ka und PKa in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit

Ka und PKa werden nach Einmischen in den Boden innerhalb von 5 bis 40 Tagen über Harnstoff nahezu völlig in Ammonium überführt (Abb. 1 a und b). Je geringer die Bodenfeuchtigkeit ist, um so schneller erfolgt der Umsatz zu Harnstoff und um so mehr Ha ist in den ersten Tagen nachweisbar. Bei 26 % d.v.WK werden nach einem Tag aus Ka bzw. PKa 6 bis 7 mg Ha-N entwickelt. Mit zunehmendem Wasseranteil wird in der gleichen Zeit bedeutend weniger Ha gebildet. Die Umsetzungsgeschwindigkeit des Cy zu Ha ist in den Ka- und PKa-Ansätzen etwa gleich, jedoch ist in letzterem Falle der Ha-Abbau zu Ammonium deutlich verlangsamt (Abb. 1b).

Unter günstigen Feuchtigkeitsbedingungen (26 % bzw. 75 % d.v.WK) dauert der vollständige Abbau des Cy aus Ka bzw. PKa drei bis zehn Tage, unter Wasserüberschuß (150 % d.v.WK) dagegen bis zu 40 Tage (Abb. 1a und b).

Nach 20 Tagen ist unter aeroben Bedingungen der weitaus größte Teil des Cyanamids bis zum Ammonium umgesetzt (Tab. 2), das in normalen Acker-

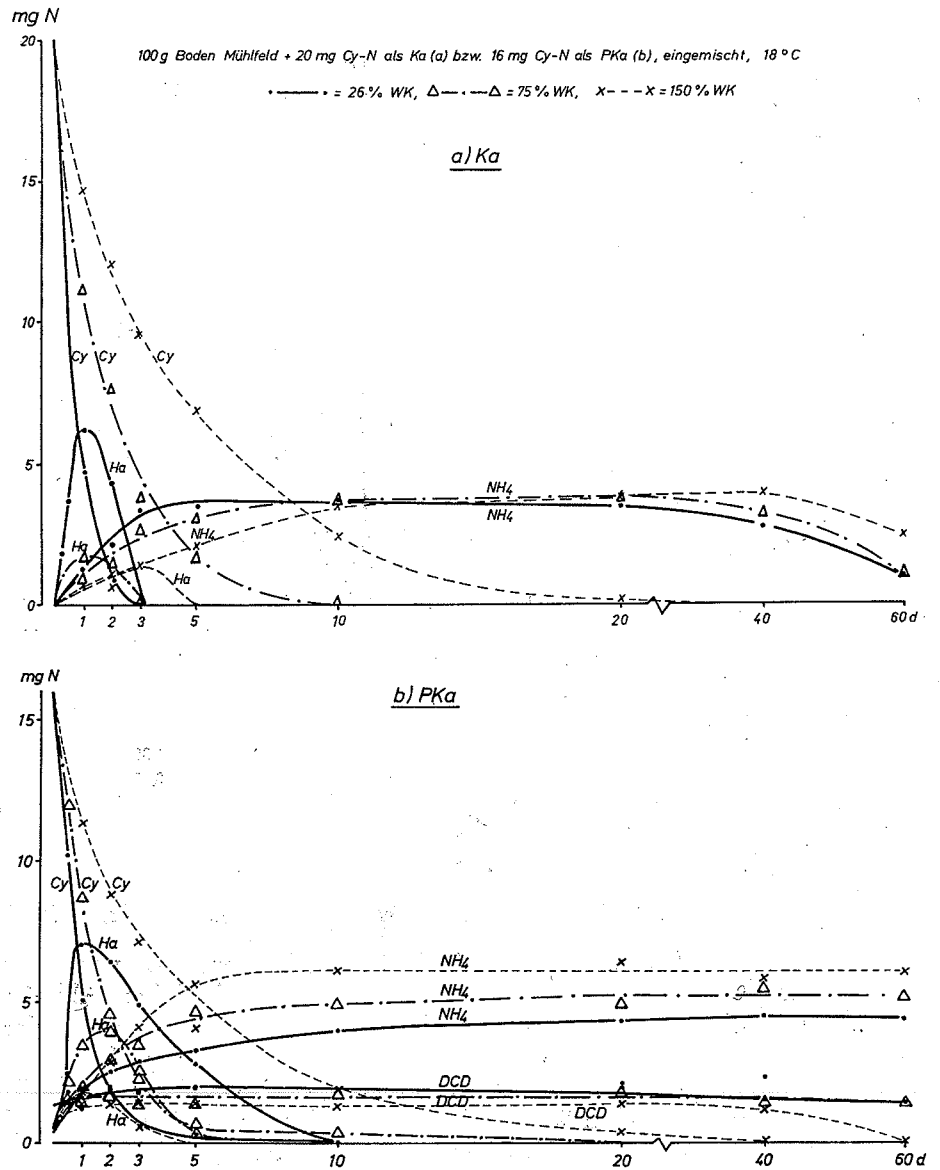


Abb. 1. Kalkstickstoffumsatz in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit
Breakdown of calcium cyanamide depending on soil moisture

böden gut sorbiert wird. Daneben ist aufgrund der hohen pH-Werte im Boden ein sehr geringer Anteil NH_3 nachweisbar.

Tabelle 2 Ammoniumbildung im Boden nach 20 Tagen Inkubation (mg N/Ansatz).
Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka bzw. 16 mg Cy-N als PKa, eingemischt, 18 °C
Formation of ammonium after 20 days incubation

Bodenfeuchtigkeit in % d. v. WK	Ka	PKa
26	15.9	18.3
75	19.1	17.2
150	16.7	11.9

Während aber im Falle von Ka nach 60 Tagen ein Großteil des zugegebenen Cy-N bereits in Nitrat umgewandelt ist, ist in den PKa-Ansätzen praktisch keine Nitrifikation erkennbar, bedingt durch den DCD-Anteil im Ausgangsprodukt (Tab. 3). Ohne Unterschied zwischen Ka und PKa wird DCD nur in sehr geringen Mengen (max. 1,3 % der vorgelegten Cy-Menge), insbesondere bei geringer Bodenfeuchtigkeit gebildet; eine Nitrifikationshemmung durch solch geringe Mengen ist nicht möglich (siehe Tab. 3). Somit ist die mit PKa tatsächlich festgestellte Hemmung der Nitratbildung ausschließlich auf das bereits im PKa enthaltene DCD (etwa 1,8 % N) zurückzuführen, von dem selbst nach 60 Tagen bei 26 % und 75 % d.v.WK immer noch 1,4 mg DCD-N (das sind etwa 7 % vom Gesamt-N im Ansatz) vorliegen. Bei 150 % d.v.WK ist dagegen im gleichen Zeitraum alles DCD abgebaut.

Tabelle 3 Nitratbildung und Dicyandiamidgehalt (mg N/Ansatz). Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka bzw. 16 mg Cy-N als PKa eingemischt, verschiedene WK, 18 °C
Formation of nitrate depending on dicyandiamide content

Untersuchung nach Tagen	Ka				PKa			
	Bodenfeuchtigkeit in % d. v. WK							
	26		75		26		75	
	NO_3^-	DCD	NO_3^-	DCD	NO_3^-	DCD	NO_3^-	DCD
40	9.2	0.1	3.2	-	0.6	1.5	0.5	1.4
Blindwert	4.4	0	4.8	0	1.8	0	8.1	0
60	16.8	0.1	17.2	Sp.	0.6	1.4	0.0	1.4
Blindwert	3.6	0	4.2	0	9.4	0	8.8	0

In einem weiteren Experiment haben wir die DCD-Bildung aus PKa der Körnergröße > 2 mm untersucht. In diesem Fall wurden bei 26 % d.v.WK 8,8 % des zugegebenen Cy in DCD umgewandelt; bei 75 % d.v.WK war kein Unterschied in der DCD-Bildung aus PKa in Abhängigkeit von der Korngröße (< 1 mm bzw. > 2 mm) festzustellen.

Durch Wasserüberstau (150 % d.v.WK) ergibt sich erwartungsgemäß eine Denitrifikation des zu Beginn des Versuches im Boden enthaltenen Nitrats (Abfall des Nitratgehaltes von 3,0 mg [Ka] bzw. 6,3 mg [PKa] auf 0,2 mg NO_3^- -N).

2. Umsatz von Ka und PKa in Abhängigkeit von der Applikationsform

Die übliche Vermischung von Ka bzw. PKa mit dem Boden bei 11 % d.v.WK zeigt nur geringfügige Unterschiede in der Umsetzungsgeschwindigkeit des Cyanamids (Abb. 2 a und b). Nach zehn Tagen sind 92 bis 96 % des zugesetzten Cy abgebaut. Unter sehr trockenen Bedingungen (11 % d.v.WK)

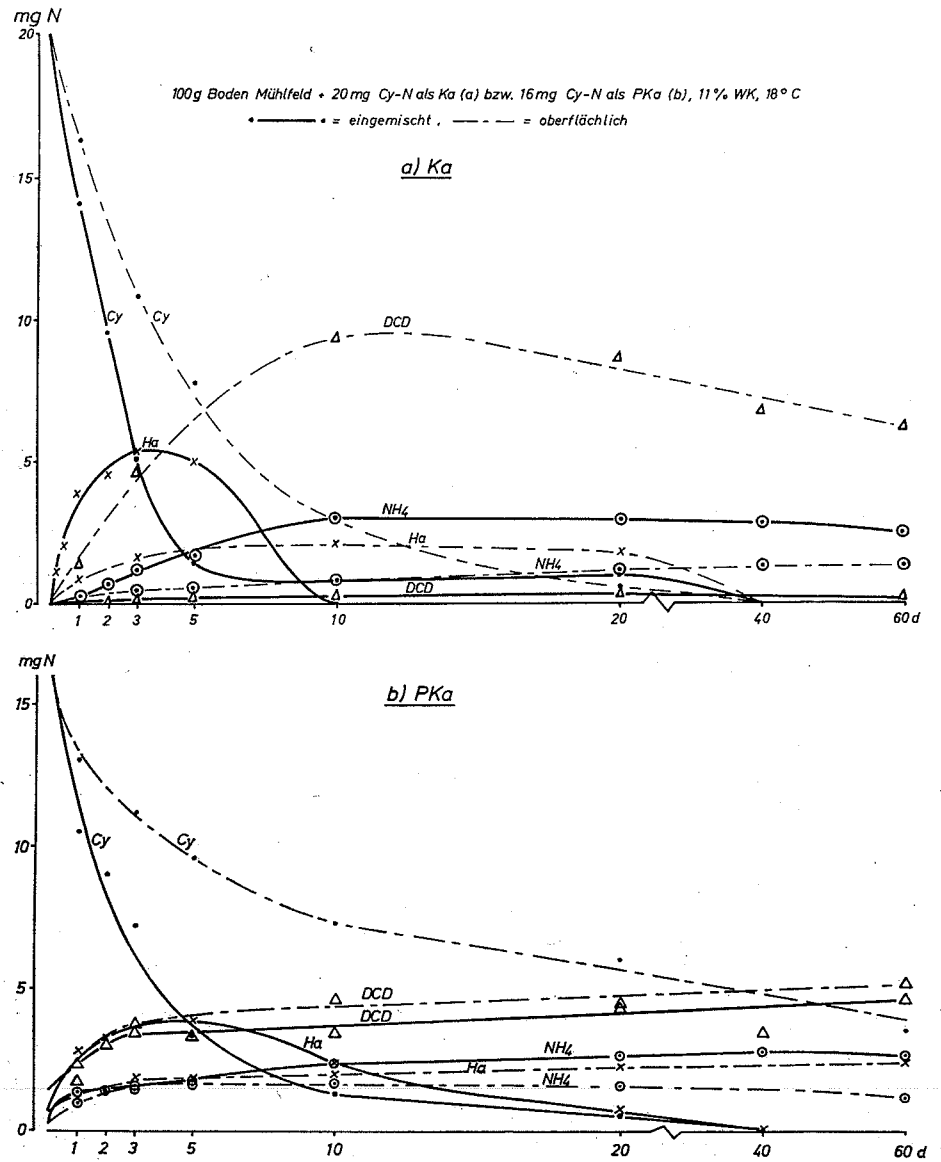


Abb. 2. Kalkstickstoffumsatz in Abhängigkeit von der Düngerapplikation
 Breakdown of calcium cyanamide depending on the application method

verläuft der Umsatz insgesamt gesehen langsamer (insbesondere im Falle von PKa) als bei 26 % d.v.WK.

Tabelle 4 Dicyandiamid in Prozent des zugesetzten Cyanamids (mg N/Ansatz). Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka bzw. 16 mg Cy-N als PKa eingemischt, 11 % d.v.WK, 18°C

Formation of dicyandiamide in % of added cyanamide

Untersuchung nach Tagen	Ka		PKa	
	eingemischt	oberflächlich	eingemischt	oberflächlich
3	0,75	23	11	13
10	1,50	49	11	19
60	1,00	31	19	23
100	-	8	11	25

Wird der Dünger auf die Bodenoberfläche ausgebracht, so geht der Abbau von Cy deutlich langsamer vor sich (für Ka sind dafür etwa 40 Tage, für PKa mehr als 60 Tage nötig). Auch die Überführung von Ha in NH_4^+ ist nach Oberflächenapplikation stark verzögert: mit Ka dauert der vollständige Abbau 40 Tage, mit PKa sind selbst nach 60 Tagen noch 2,5 mg Ha-N vorhanden. Die Ursache dafür dürfte zum einen der geringe Kontakt des Granulates mit dem Boden sein, zum anderen kommt es aufgrund örtlich begrenzt starker pH-Erhöhung zu einer kräftigen DCD-Bildung (Tab. 4). Aus Ka werden auf diese Weise bis zu 50 % und aus PKa 25 % der vorgegebenen Cy-Menge zu Dicyandiamid umgesetzt. Dagegen führt eine Einmischung der Ka-Dünger in den lufttrockenen Boden (11 % d.v.WK) nur im Falle von PKa zu einer wesentlichen DCD-Bildung (max. 19 % der eingesetzten Cy-Menge).

DCD wird, wie an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist (AMBERGER und VILSMEIER I, im Druck), zu Guanylarnstoff (Guha) abgebaut. Aus den Chromatogrammen der Abbildung 3 ist zu entnehmen, daß Guha nach Oberflächendüngung mit Ka nach 40 und 60 Tagen auftritt. In den PKa-Ansätzen ist unter gleichen Bedingungen eine von Anfang an gleichbleibende, im PKa enthaltene Guha-Menge erkennbar. Demnach ist in diesem Zeitraum kein Abbau von DCD zu Guha erfolgt. Unter den sehr trockenen Bedingungen dieses Versuches ist keine Nitratbildung nachzuweisen.

In einem weiteren Experiment haben wir daher den zunächst oberflächlich ausgebrachten Ka nach 20 Tagen mit dem Boden vermischt und diesen auf 26 % d.v.WK eingestellt. Damit waren günstige Nitrifikationsbedingungen geschaffen (Tab. 5). Die DCD-Gehalte in der Ka-Reihe fallen nach 60 bis 100 Tagen von 5,5 mg auf 1,2 mg DCD-N ab (mit Andeutung einer Freisetzung von NH_4^+ aus DCD), während in den PKa-Ansätzen die DCD-Werte im gleichen Zeitraum unverändert (4,3 mg N) bleiben. Beide Ka-Formen hemmen also unter diesen Bedingungen die Nitratbildung über 100 Tage hinweg nahezu völlig. In den nicht behandelten Bodenproben läuft dagegen eine gute Nitrifikation ab.

Tabelle 5 Nitratbildung und Dicyandiamidgehalt (mg N/Ansatz). Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka bzw. 16 mg Cy-N als PKa, 11 % d. v. WK, Oberflächenapplikation, nach 20 Tagen eingemischt und auf 26 % d. v. WK gebracht, 18 °C
Formation of nitrate depending on dicyandiamide content

Untersuchung nach Tagen	Ka		PKa	
	NO ₃ ⁻	DCD	NO ₃ ⁻	DCD
60	1.1	5.5	0.1	4.3
Blindwert	-	0	7.0	0
100	1.9	1.2	0.4	4.3
Blindwert	7.9	0	14.3	0

Mühlfeld: 11% WK, 18 °C, Dünnschichtchromatogramm, Reagens: Nitroprussid

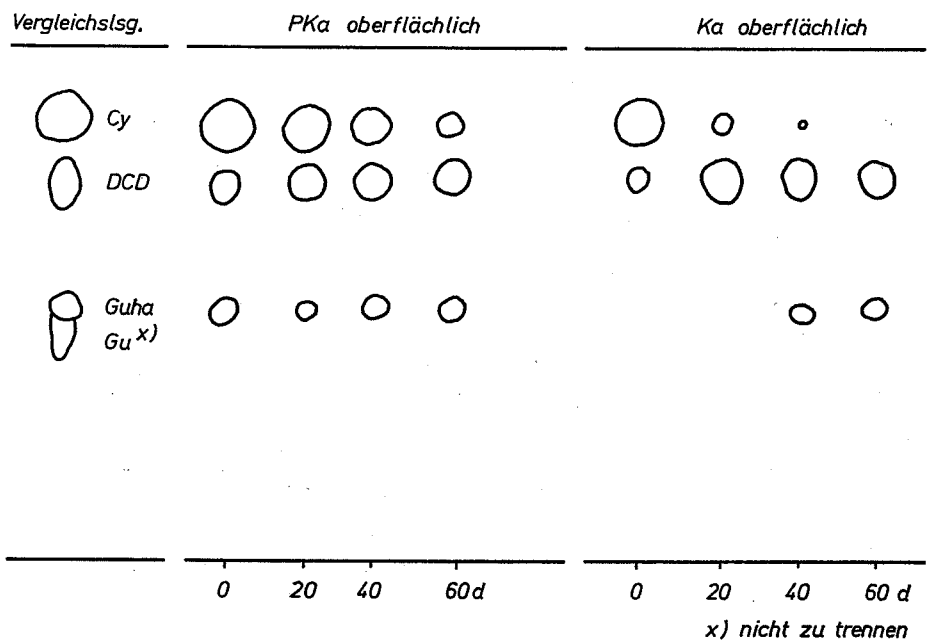


Abb. 3. Kalkstickstoffumsatz im Boden
Breakdown of calcium cyanamide in the soil

IV. Diskussion

Beide Kalkstickstoffformen, Ka und PKa, unterscheiden sich nach Einmischung in den Boden hinsichtlich der Umsetzungsgeschwindigkeit des Cyanamids kaum, insbesondere bei hoher Bodenfeuchtigkeit (150 % d. v. WK). Je weniger feucht der Boden ist, um so langsamer erfolgt der Abbau des gekörnten

PKa aufgrund geringerer Kontaktmöglichkeiten mit dem Boden, verglichen mit der gemahlene Form. Die verzögernde Wirkung der Körnung äußert sich unter trockenen Bedingungen (11 % d.v.WK) selbst noch in der Umsetzung der Metaboliten Ha und DCD.

Des Weiteren führt die Granulierung zu einer starken pH-Erhöpfung in unmittelbarer Umgebung des Düngerkornes und damit zu einer starken DCD-Bildung, insbesondere im lufttrockenen Boden (11 % d.v.WK) (aus PKa das mehr als Zwölfwache gegenüber Ka). Bei höherer Bodenfeuchtigkeit (26 % und 75 % d.v.WK) und geringerer Korngröße überwiegen offenbar Lösungs- und Pufferungsvorgänge; demzufolge kommt es nicht zu lokalen pH-Erhöhungen und damit nur zu einer sehr geringen DCD-Bildung. Die Verwendung von Körnern der Fraktion > 2 mm führt jedoch bei 26 % d.v.WK noch zu einer siebenmal so hohen DCD-Entwicklung gegenüber Ka.

Was die Nitratbildung anbelangt, so zeigen Ka und PKa, in den Boden eingemischt, bei 26 % und 75 % d.v.WK eine völlig verschiedene Reaktionsweise: Cyanamid wirkt zwar — wenngleich nur für sehr kurze Zeit — nitrifikationshemmend, da es nämlich nach längstens 20 Tagen völlig abgebaut ist. Aus beiden Düngerformen werden etwa gleich hohe, jedoch zu geringe DCD-Mengen gebildet, als daß die Nitrifikation dadurch beeinflusst werden könnte. Das im PKa bereits enthaltene DCD (etwa 10 % vom Gesamt-N) führt dagegen zu einer DCD-Konzentration im Boden, die über 60 Tage hinweg für eine gute und sichere Nitrifikationshemmung ausreichend ist.

Das Obenaufstreuen beider Düngerformen verzögert die Umsetzungsvorgänge wegen des geringen Kontaktes zwischen Dünger und Boden und der für beide Kalkstickstoffformen zutreffenden stark lokalen pH-Erhöpfung. Sowohl Cy als auch Ha werden aus dem PKa im lufttrockenen Boden nur sehr zögernd abgebaut und außerdem unabhängig von der Düngerform so hohe DCD-Mengen gebildet, daß die NO_3^- -Bildung über 100 Tage hinweg nahezu völlig blockiert wird.

Die dem Cy eigene Hemmung der Nitrifikation ist dagegen unter günstigen Bedingungen nur wenige Tage wirksam (bei Temperaturen zwischen 15°C und 30°C und optimaler Bodenfeuchtigkeit erfolgt der Cy-Abbau sehr schnell!). Nur unter sehr feuchten Bedingungen und niedrigen Temperaturen ist Cy längere Zeit beständig. Dagegen kommt dem DCD im Hinblick auf die langanhaltende N-Wirkung des Kalkstickstoffs, die ja im wesentlichen durch eine verzögerte Nitrifikation bewirkt wird, eine sehr viel größere Bedeutung zu.

Zusammenfassung

In Modellversuchen wurde der Umsatz von ungeöltem gemahlenem Kalkstickstoff und Perlkalkstickstoff im Boden in Abhängigkeit von Feuchtigkeit und Applikationsform (zum Boden gemischt bzw. obenauf gestreut) untersucht.

Gemahlener Kalkstickstoff und Perlkalkstickstoff unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung dadurch, daß letzterer einen geringeren Gehalt an Gesamt-N und Cyanamid-N, aber anteilmäßig etwa 10 % Dicyandiamid, etwa 7 % Harnstoff- und NH_4^+ -N und ebensoviel Nitrat-N enthält.

1. Nach Einmischen in den Boden wurden beide Kalkstickstoffformen bei 26 % bzw. 75 % der vollen Wasserkapazität des Bodens in drei bis zehn Tagen nahezu völlig über Harnstoff in Ammonium umgewandelt; unter staunassen Bedingungen (150 % d.v.WK) dauerte der Abbau 40 Tage. Im Verlaufe der Umsetzung wurden sehr geringe Dicyandiamidmengen gebildet, die für eine Hemmung der Nitrifikation nicht ausreichen. Durch das bereits im Perlkalkstickstoff enthaltene Dicyandiamid ergab sich dagegen eine über 60 Tage hinweg nahezu völlige Hemmung der Nitratbildung.
2. Eine Oberflächenapplikation der beiden Kalkstickstoffformen bewirkte eine starke Verzögerung des Umsatzes von Cyanamid und Harnstoff. Unter dem Einfluß örtlich hoher pH-Werte lagen schließlich bis zu 49 % des Cyanamids als Dicyandiamid vor. Diese Dicyandiamidkonzentration war nach Vermischen mit dem gesamten Bodenansatz für eine Hemmung der Nitratbildung über 100 Tage hinweg ausreichend. Das aus dem gemahlene Kalkstickstoff gebildete Dicyandiamid wurde zu Guanylharnstoff und Ammonium abgebaut, höhere Dicyandiamidkonzentrationen im Falle des Perlkalkstickstoffs blieben über 100 Tage hinweg unverändert erhalten. Nach Einmischen der beiden Düngerformen in den lufttrockenen Boden wurde aufgrund lokaler hoher pH-Werte in unmittelbarer Umgebung des Perlkalkstickstoffs mehr als das Zwölfwache an Dicyandiamid gebildet, verglichen mit gemahlendem Kalkstickstoff.

Düngerform, Bodenfeuchtigkeit und Applikationsweise haben somit einen sehr wesentlichen Einfluß auf Umsetzungsgeschwindigkeit und Metabolitenbildung im Boden.

Summary

Model experiments concerning the breakdown of powdered resp. granulated calcium cyanamide fertilizers

In model experiments the breakdown of powdered and granulated calcium cyanamide was proved in the soil depending on moisture, application method (mixed to the soil or applicated on surface).

Powdered and granulated calcium cyanamide differ in composition by that the latter one form shows a lower content of total-N and cyanamide-N, but additional it contains about 10 % dicyandiamide-N, about 7 % both urea- and NH_4^+ -N and just as much nitrate-N.

1. After mixing into the soil, both forms of calcium cyanamide were nearly completely transformed via urea to ammonium within 3—10 days at 26 % respectively 75 % of the full water capacity of the soil. Under flooded conditions (150 % of total water capacity) the breakdown was completed after 40 days. Very few amounts of dicyandiamide were formed during this transformation process; these were not sufficient enough for nitrification inhibition. The dicyandiamide which is part of the granulated calcium cyanamide stopped nitrification almost completely over 60 days.

2. A surface application of both forms of calcium cyanamide on the soil resulted in a heavy delay in the breakdown of cyanamide to urea. Nearly 49 % of cyanamide were transformed to dicyandiamide under the influence of high local pH-values. The concentration of dicyandiamide was sufficient — when mixed with the total soil — to inhibit the formation of nitrate for 100 days.

The dicyandiamide formed from the powdered calcium cyanamide was transformed to guanylurea and ammonium, higher concentrations of dicyandiamide in case of the granulated form did not change for 100 days. After mixing both forms of fertilizers into the air dried soil, from granulated calcium cyanamide 12 times more dicyandiamide was built compared with the powdered form because of the high pH-values very near to the fertilizer corn.

Calcium cyanamide form, soil moisture and application method influence very essentially the rate of breakdown and the formation of metabolites in the soil.

Literaturverzeichnis

- AMBERGER, A., und K. VILSMEIER: Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. I. Mechanismus des Cyanamidabbaues unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit (im Druck).
- , und —: Umsetzungen von Kalkstickstoff in Quarzsand und Böden (in Vorbereitung).
- BARRETT, T. W., 1952: Influence of soil, type, temperature and moisture on the decomposition of cyanamide. *Agric. chem. Rev.* 1, 3.
- GIESECKE, F., und M. STERZ, 1939: Ein Beitrag zur Kalkstickstoffumsetzung im Boden. *Z. Bodenkd., Pflanzenernähr.* 57, 10—32.
- NÖMMIK, H., 1958: On decomposition of calcium cyanamide and dicyandiamide in the soil. *Acta Agric. Scand.* 8, 404—440.
- RATHSACK, K., 1938: Die Ammoniak- und Nitratbildung aus Kalkstickstoff in Abhängigkeit von der Düngerkonzentration. *Z. Bodenkd., Pflanzenernähr.* 56, 237—253.
- , 1954/55: Über Umsetzungsprodukte des Cyanamids im Boden. *Landw. Forschg.* 7, SH 6, 116—123.
- , 1967: Vortrag auf der Jahreshauptversammlung der Kalkstickstoffherzeuger. Frankfurt/Main-Höchst.
- VILSMEIER, K., und A. AMBERGER: Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. II. Cyanamidabbau unter dem Einfluß von Metall-oxiden und Temperatur (im Druck).

Anschrift der Verfasser: Dr. K. VILSMEIER und Prof. Dr. A. AMBERGER, Lehrstuhl für Pflanzenernährung der Technischen Universität München, D-8050 Freising-Weißenstephan.