

I. Das Düngemittel Kalkstickstoff

Historie und Herstellung

II. Umsetzung des Kalkstickstoffs im Boden

- 1) Wirkung auf Bodenfruchtbarkeit
- 2) Anorganisch-katalytischer Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid
- 3) Biologisch-enzymatischer Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid
- 4) Dicyandiamid als Nitrifikationshemmstoff

III. Kalkstickstoff im pflanzlichen Stoffwechsel

- 1) Cyanamid-Metabolismus
- 2) Cyanamid-Wirkung auf Enzyme
- 3) Dicyandiamid-Metabolismus
- 4) Herbizide Wirkung von Cyanamid
- 5) Cyanamid als Wachstumsregulator
- 6) Biosynthese von Cyanamid

IV. Phytotherapeutische Wirkungen des Kalkstickstoffs

V. Kalkstickstoff – ein multifunktionelles Düngemittel

VI. Literatur

I. Das Düngemittel Kalkstickstoff

Historie und Herstellung

Den Chemikern Adolph Frank und Nikodem Caro gelang es erstmalig 1895, gasförmigen Stickstoff an Erdalkali-Carbide zu binden. Aus Calciumcarbid entstand Calciumcyanamid.



Die Erkenntnis, dass der Stickstoff des Calciumcyanamids in Ammonium überführt werden kann, veranlasste Albert Frank, den Sohn von Adolph Frank, der Agrikulturchemie im Jahre 1901 vorzuschlagen, Calciumcyanamid als Stickstoffdüngemittel einzusetzen. Damit ergab sich zum ersten Mal die Möglichkeit, den Luftstickstoff zur Pflanzenernährung zu nutzen. Nachdem Wissenschaft und Praxis die Eignung von Calciumcyanamid als Stickstoffdünger bestätigt hatten, fand dieser unter der Bezeichnung Kalkstickstoff einen festen Platz in der Landwirtschaft. Zu der ursprünglichen Bedeutung als Düngemittel kamen vielfältige Sonderwirkungen hinzu, die durch umfangreiche Forschungsarbeiten untermauert wurden.

Mit der Gründung der Bayerische Stickstoffwerke AG (BStW) mit Sitz in München am 6. November 1908 begann die Geschichte des heutigen Chemie-Standortes Trostberg im nördlichen Chiemgau. Die Entscheidung fiel zugunsten Trostbergs, weil für die energieintensive Herstellung von Kalkstickstoff die Wasserkraft der Alz, eines Nebenflusses des Inns, genutzt werden konnte. Entlang der Alz wurden bis 1912 zwei Wasserkraftwerke in Trostberg und Schalchen gebaut, die den Strom für den Industriestandort lieferten. Die Produktion erreichte bis zum Beginn des ersten Weltkrieges 22.500 to Kalkstickstoff pro Jahr, in den Folgejahren entstanden zusätzliche Produktionsanlagen. 1923 kamen die BStW mit dem Standort Trostberg unter das Dach der neugegründeten VIAG (Vereinigte Industrie-Unternehmungen AG) und der Kalkstickstoffbetrieb wurde weiter ausgebaut. 1939 fusionierten die Bayerische Stickstoffwerke AG und die Bayerische Kraftwerke AG zur Süddeutschen Kalkstickstoffwerke AG mit Sitz in Trostberg. 1948 wurden Modernisierungsarbeiten auf dem Werksgelände begonnen, in deren Verlauf neue Anlagen zur Produktion von Guanidinen hinzugefügt wurden (Ausgangsstoffe für Kunstharze, Arzneimittel und Farbstoffe).

In den 1950er Jahren wurde im Werk Trostberg der erste Drehrohrofen in Betrieb genommen. Dies war die Grundlage, Kalkstickstoff in einem kontinuierlichen Verfahren zu erzeugen. In den folgenden Jahren wurde gepulverter Kalkstickstoff – PERLKA® – so erfolgreich, dass acht weitere Drehrohröfen installiert werden konnten.

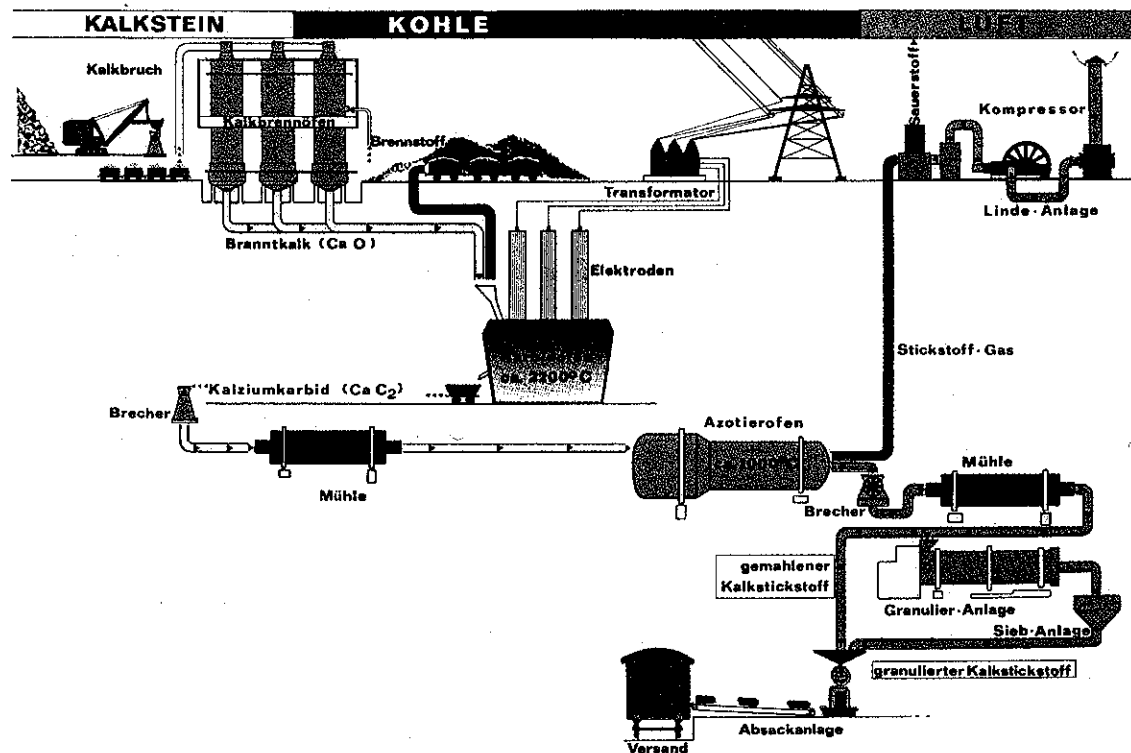
1978 änderte man den Firmennamen in SKW Trostberg AG, um die inzwischen erfolgte Erweiterung der Produktpalette auf Basis der NCN-Chemie zu signalisieren.

Nach der Fusion der SKW Trostberg AG mit der Degussa-Hüls AG zur neuen Degussa AG im Februar 2001 wurden im Oktober 2006 deren NCN-basierte Chemiestandorte in Bayern unter dem Namen AlzChem Trostberg GmbH wieder in eine rechtlich eigenständige Gesellschaft überführt.

AlzChem Trostberg GmbH ist heute der weltgrößte Kalkstickstoffherzeuger und dieser multifunktionelle Dünger ist das Hauptprodukt des landwirtschaftlichen Bereichs am Standort Trostberg.

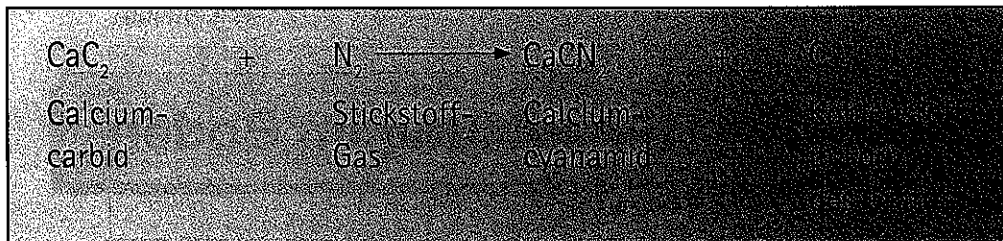
Die schematische Darstellung zeigt die Herstellung von Kalkstickstoff aus den Naturprodukten Kalkstein, Kohle und Luft. Für das Zwischenprodukt Carbid sind hohe Temperaturen erforderlich, die mit Hilfe von elektrischer Energie erzeugt werden. Deshalb ist Strom, neben Kohle, ein entscheidender Kostenfaktor bei der Herstellung von Carbid bzw. Kalkstickstoff. Der Stromverbrauch pro Jahr entspricht dem Verbrauch einer mittelgroßen Stadt.

Herstellung von Kalkstickstoff



Die Herstellung von Kalkstickstoff erfolgt in 4 Stufen:

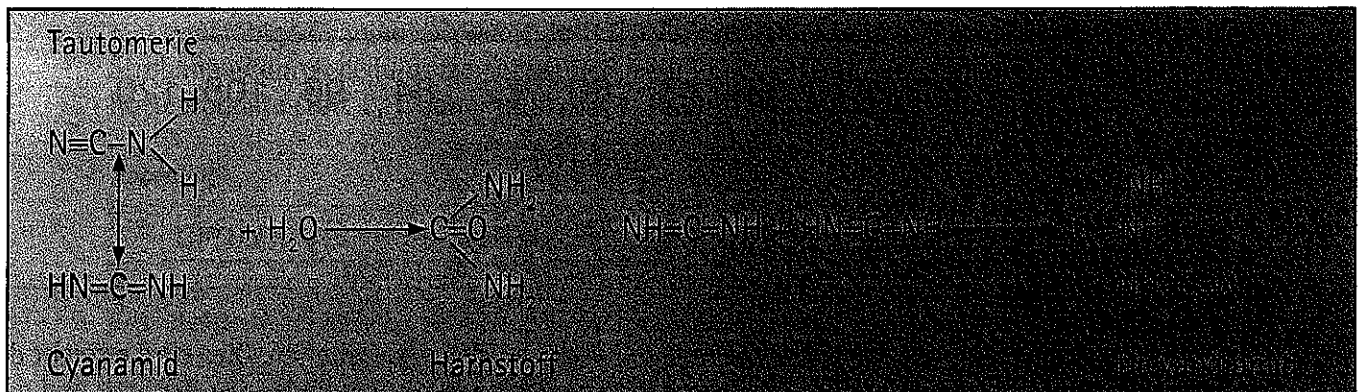
- ▶ Kalkstein (CaCO_3) wird zerkleinert und in sogenannten Kalköfen in Brannkalk (CaO) überführt.
- ▶ Brannkalk (im Überschuss) mit Koks und Anthrazit vermischt reagiert bei 2200°C zu Calciumcarbid.
- ▶ Nach dem Linde-Verfahren wird Luft bei -192°C verflüssigt und durch fraktionierte Destillation in Sauerstoff und Stickstoff zerlegt.
- ▶ Das gewonnene reine Stickstoff-Gas wird im Azotierofen über das heiße Calciumcarbid geleitet; daraus entsteht Calciumcyanamid oder Kalkstickstoff. Der freie Kohlenstoff verleiht dem Kalkstickstoff seine charakteristische schwarze Farbe.



Das handelsübliche Produkt Kalkstickstoff – Perlka® – enthält 19,8 % N Gesamtstickstoff vorwiegend als Calciumcyanamid, 1,5 % Nitrat-N, 50 % basisch wirksame Bestandteile (davon 2/3 gebunden im Calciumcyanamid, 1/3 als freies CaO) und etwa 1 % Dicyandiamid.

II. Umsetzung des Kalkstickstoffs im Boden

Kalkstickstoff ist ein Stickstoff- und Kalklieferant und unterscheidet sich sehr wesentlich von anderen Stickstoffdüngemitteln durch vielfältige Nebenwirkungen. Das Cyanamid (Amid der Cyansäure oder Nitril der Carbamidsäure) ist eine hochreaktionsfähige Verbindung. In saurer Lösung hydrolysiert es zu Harnstoff, unter alkalischen Bedingungen dimerisiert es zu Dicyandiamid.

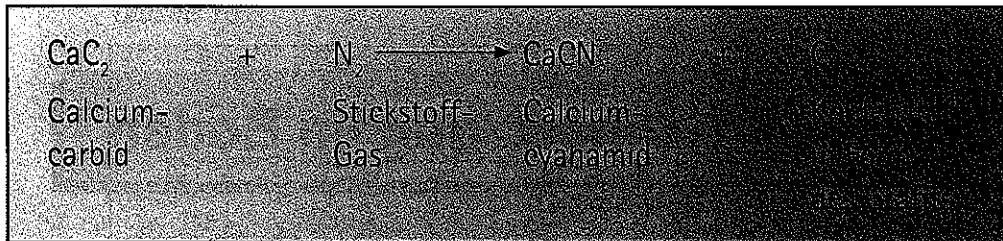


Im Verlaufe der Umsetzung im Boden erfolgt – im Unterschied zu den Ammoniumnitratdüngern – eine kontinuierliche Anlieferung von Stickstoff in den Formen Cyanamid und Ammonium und erst sehr viel später Nitrat. Calciumcyanamid hydrolysiert im Boden zu Cyanamid und Calciumhydroxid.



Cyanamid wird weiter zu Harnstoff, Ammonium und Nitrat abgebaut. Dabei kommt es – wie bei allen Ammoniumdüngern – zu einer Freisetzung von Protonen, die insbesondere auf schwach gepufferten Böden versauernd wirken. Durch Kalkstickstoff werden dem Boden aber auf der Basis von 100 kg N/ha 152 kg mehr CaO zugeführt als bei der Umsetzung des Stickstoffs verbraucht werden. Diese Menge an CaO führt bei kontinuierlicher Anwendung von Kalkstickstoff zu einem allmählichen pH-Anstieg und fördert damit den biologischen Stoffumsatz (Rathsack 1970).

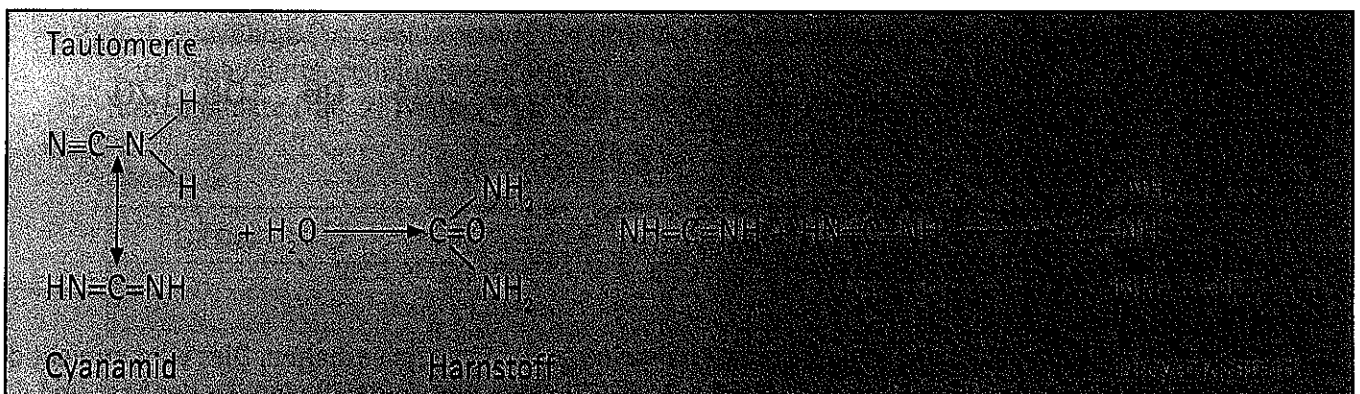
Auf natürlichen fruchtbaren Böden mit hoher Urease-Tätigkeit erfolgt der Umsatz bis zu Ammonium unter optimalen Bedingungen innerhalb von einer Woche (Abb. 1). Die Abbaugeschwindigkeit ist abhängig von Temperatur, Bodenfeuchtigkeit, pH-Wert, Tongehalt, biologischer Aktivität und Applikationsform (Einmischen in den Boden oder Obenaufstreuen). Auf sehr trockenen oder staunassen Böden kann der Abbau 10 – 20 Tage dauern. Dabei kann es zur Bildung von Dicyandiamid kommen, das sehr langsam umgesetzt wird.



Das handelsübliche Produkt Kalkstickstoff – Perlka® – enthält 19,8 % N Gesamtstickstoff vorwiegend als Calciumcyanamid, 1,5 % Nitrat-N, 50 % basisch wirksame Bestandteile (davon 2/3 gebunden im Calciumcyanamid, 1/3 als freies CaO) und etwa 1 % Dicyandiamid.

II. Umsetzung des Kalkstickstoffs im Boden

Kalkstickstoff ist ein Stickstoff- und Kalklieferant und unterscheidet sich sehr wesentlich von anderen Stickstoffdüngemitteln durch vielfältige Nebenwirkungen. Das Cyanamid (Amid der Cyansäure oder Nitril der Carbamidsäure) ist eine hochreaktionsfähige Verbindung. In saurer Lösung hydrolysiert es zu Harnstoff, unter alkalischen Bedingungen dimerisiert es zu Dicyandiamid.



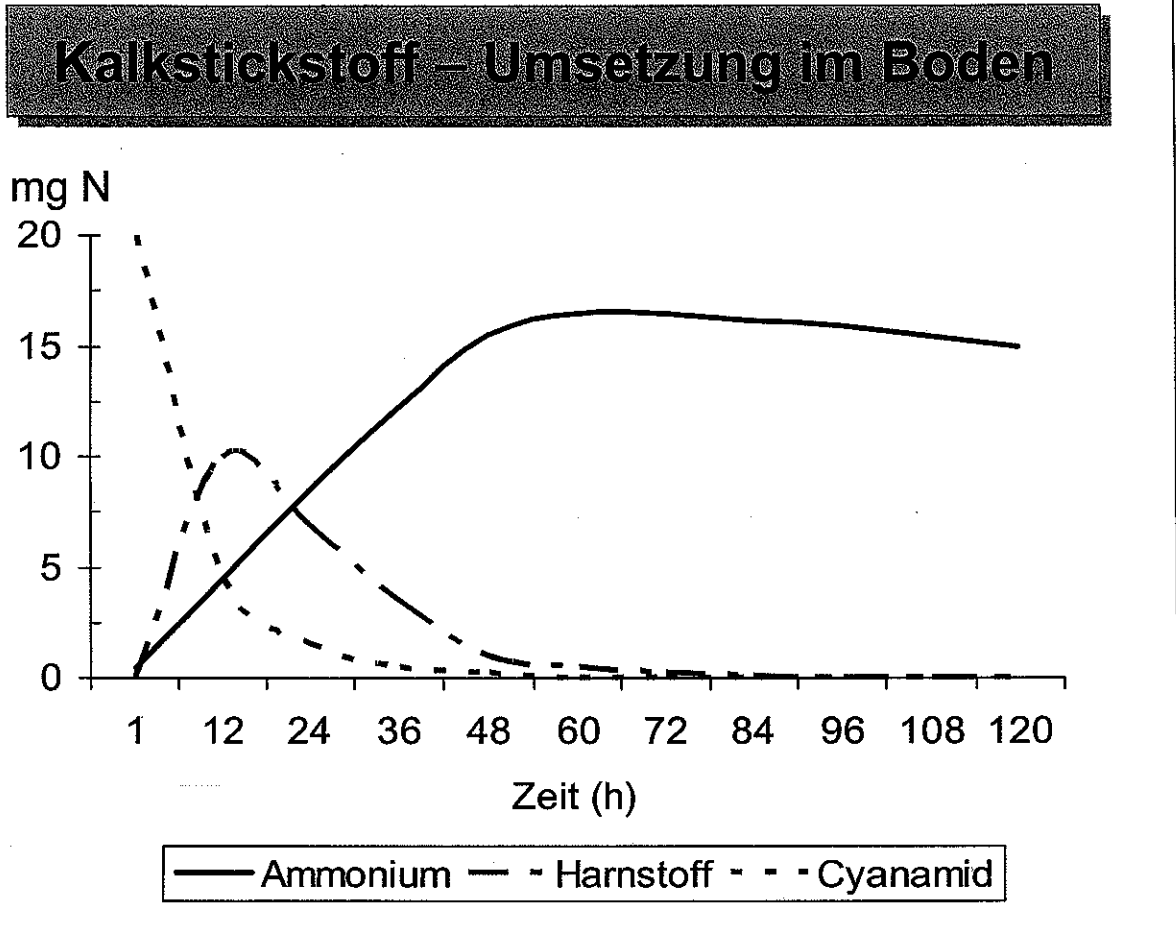
Im Verlaufe der Umsetzung im Boden erfolgt – im Unterschied zu den Ammoniumnitratdüngern – eine kontinuierliche Anlieferung von Stickstoff in den Formen Cyanamid und Ammonium und erst sehr viel später Nitrat. Calciumcyanamid hydrolysiert im Boden zu Cyanamid und Calciumhydroxid.



Cyanamid wird weiter zu Harnstoff, Ammonium und Nitrat abgebaut. Dabei kommt es – wie bei allen Ammoniumdüngern – zu einer Freisetzung von Protonen, die insbesondere auf schwach gepufferten Böden versauernd wirken. Durch Kalkstickstoff werden dem Boden aber auf der Basis von 100 kg N/ha 152 kg mehr CaO zugeführt als bei der Umsetzung des Stickstoffs verbraucht werden. Diese Menge an CaO führt bei kontinuierlicher Anwendung von Kalkstickstoff zu einem allmählichen pH-Anstieg und fördert damit den biologischen Stoffumsatz (Rathsack 1970).

Auf natürlichen fruchtbaren Böden mit hoher Urease-Tätigkeit erfolgt der Umsatz bis zu Ammonium unter optimalen Bedingungen innerhalb von einer Woche (Abb. 1). Die Abbaugeschwindigkeit ist abhängig von Temperatur, Bodenfeuchtigkeit, pH-Wert, Tongehalt, biologischer Aktivität und Applikationsform (Einmischen in den Boden oder Obenaufstreuen). Auf sehr trockenen oder staunassen Böden kann der Abbau 10 – 20 Tage dauern. Dabei kann es zur Bildung von Dicyandiamid kommen, das sehr langsam umgesetzt wird.

Abbildung 1



Speziell im Reisanbau geht es darum, die Ammoniumphase länger zu erhalten. Dies wird erreicht durch tiefere (ca. 15 cm) Einbringung der Kalkstickstoff-Grunddüngung in den Boden vor der Saat und damit ohne Verluste durch Ammoniakverdunstung oder Nitratauswaschung und Denitrifikation. Als Nebeneffekt vermindert die ammoniumbetonte Ernährung der Reispflanzen den parasitären Befall.

1. Wirkung auf Bodenfruchtbarkeit

Die Bodenfruchtbarkeit, eine standortbedingte Größe, kann durch mehrjährige Kalkstickstoff-Düngung erheblich verbessert werden. In einem langjährigen N-Formenversuch auf Braunerde in Weißenstephan war die biologische Aktivität in den Kalkstickstoff-Parzellen immer am höchsten, gemessen an der Aktivität der Enzyme Dehydrogenase, alkalische Phosphatase, Protease und Amylase, sowie an der Atmung und Nitrifikation (Bosch und Amberger 1983).

Charakteristische chemisch und biologisch resistente Dauerhumusformen waren in den Kalkstickstoff-Parzellen stets höher als in den Kalksalpeter-Parzellen, ebenso der hydrolysierbare, an den Umsetzungen im Boden maßgeblich beteiligte Stickstoff und der Gesamtstickstoff (Tab. 1). Im Verlauf der Cyanamid- und Ammoniumphase entstehen durch die Kondensation und Polymerisation begünstigende Cyanamid und das länger anhaltende NH_3 - und Kalkangebot vermehrt Huminsäuren und hochmolekulare Huminstoffe. Eine später einsetzende Nitratphase verhindert unerwünscht hohe Nitratwerte in pflanzlichen Produkten für die menschliche und tierische Ernährung und reduziert die Gefahr hoher Nitratverluste durch Auswaschung.

Tabelle 1

Humusfraktionen (mg C / 100 g Boden) N-Formen/Dauerversuch Weihenstephan		
	Kalkstickstoff	Kalksalpeter
Huminsäuren	207	114
Huminstoffe	407	388
N-Fraktionen (mg N / 100 g Boden)		
hydrolysierbarer N	92,5	87,1
Gesamt-N	105,2	98,8

Eine zur üblichen Strohdüngung verabreichte zusätzliche Kalkstickstoffgabe (1 kg N/dt Stroh) verhindert einen Ertragsrückgang durch mikrobielle Festlegung des Bodenstickstoffs. Das hochreaktionsfähige Cyanamid verengt das C/N-Verhältnis der organischen Substanz, fördert den Strohabbau durch cellulosezersetzende Pilze und begünstigt den Einbau des Stickstoffs in die Rotteprodukte (Tab. 2, Wagner et al. 1974; Rassadi und Amberger 1975).

Tabelle 2

Huminsäuren und Huminstoffe (g/GFBS) nach 40 Wochen Rotte von Mistelblättern (Ausgangsmenge 300 g organische Substanz und 1,5 % N als Kalkstickstoff/GFBS)						
	Blätter		Stängel		Spindeln	
	Harnstoff	Kalkstickstoff	Harnstoff	Kalkstickstoff	Harnstoff	Kalkstickstoff
Huminsäuren	16	27	12	19	2	4
Huminstoffe	39	40	13	18	26	37
% N in Huminstoffen	3,4	4,5	4,3	4,6	2,7	3,2

Ähnliche Ergebnisse liefert der Kalkstickstoff-Zusatz zur Kompostierung von organischen Abfallstoffen aller Art. Unkrautsamen und phytopathogene Pilze werden abgetötet. Der schneller gebrauchsfertige Kompost ist frei von üblem Geruch und Krankheitskeimen. Die Kombination von Cyanamid und Kalk fördert wie kein anderer N-Dünger den Verrottungsvorgang.

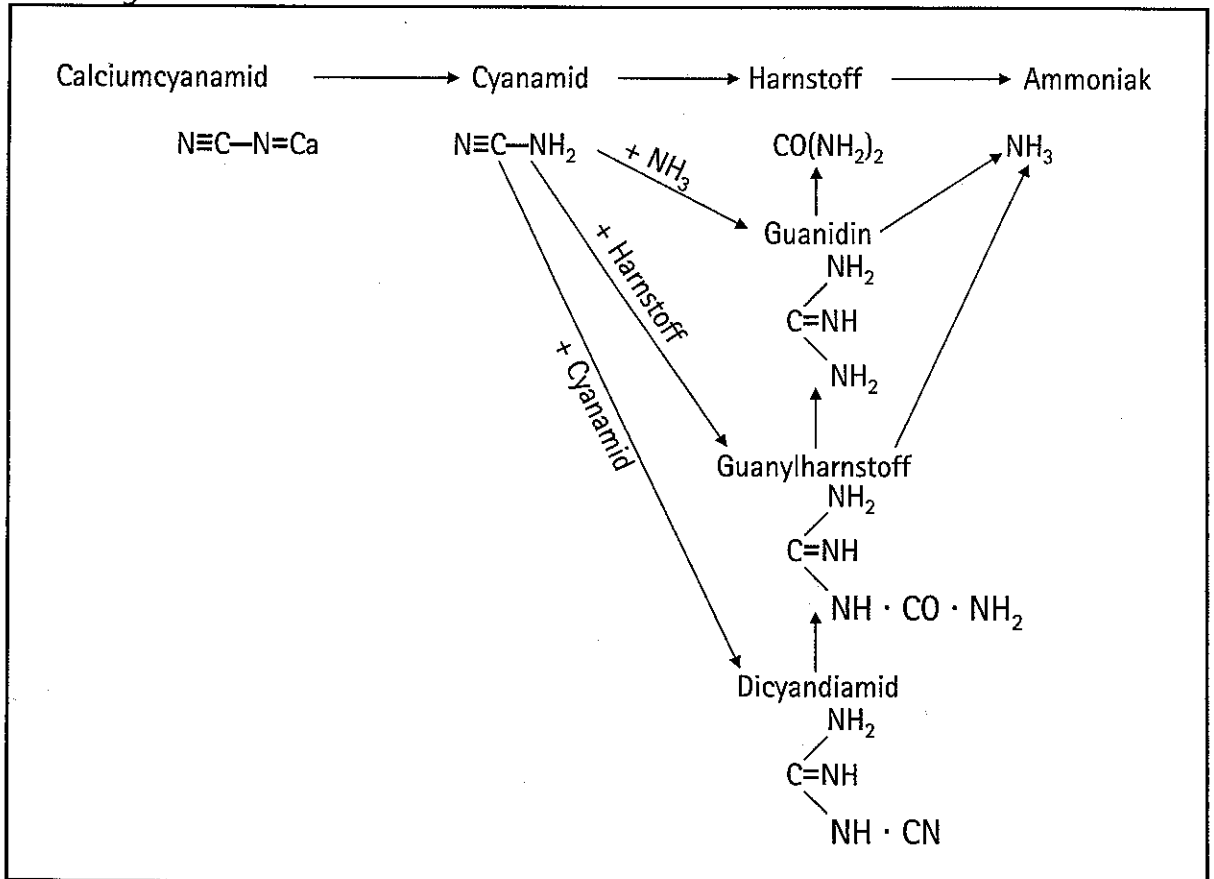


Strohabbau mit Ammoniumnitrat NH_4NO_3 und ungeöltem Kalkstickstoff Uka

2. Anorganisch-katalytischer Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid

Die Umsetzung von Cyanamid als anorganisch-katalytischer Vorgang an der Oberfläche von mineralischen Bodenbestandteilen oder als biologisch-enzymatischer Prozess wurde in einer umfangreichen Literatur unterschiedlich diskutiert. Rathsack (1955) hat dafür ein sehr anschauliches Schema geliefert (Abb. 2).

Abbildung 2



Vorversuche zur Ausschaltung der biologischen Wirkung durch „Sterilisation“ des Bodens mit verschiedenen Methoden (Dampf- oder Strahlensterilisation, Behandlung mit Äthylenoxid, Chinon u. a.) haben gezeigt, dass es sehr problematisch ist, eine völlige Sterilisation des Bodens ohne gleichzeitige Schädigung der Oberflächenaktivität anorganischer Substanzen zu erreichen. Am Wissenschaftszentrum Weißenstephan wurden deshalb umfangreiche Versuche in sterilem Quarzsand durchgeführt (bei 1100° C gegläht und mit Königswasser gekocht). Die verwendeten Metalloxide waren FeIII-hydroxid, natürlicher Ocker, Mn-, Cu-, Zn-Hydroxid und gereinigte, vorwiegend mit einer Eisenoxidschicht überzogene Tonminerale (Amberger und Vilsmeier 1975 und 1979; Vilsmeier 1980 und 1984).

Bei Vorlage von 20 mg Cyanamid-N (\approx 30 mg Cyanamid, pH 6,0-6,5) im Brutversuch bei 18° C war in den Kontrollen ohne Metalloxid über 100 Tage hinweg keine Veränderung des Cyanamids festzustellen. Nach Zugabe von 0,5 g FeIII-hydroxid war das Cyanamid bereits nach 15 Minuten (!) zu 19 %, nach 24 Stunden vollständig in Harnstoff überführt, der unter diesen Bedingungen nicht weiter abgebaut wurde. Unter der Einwirkung von Metalloxiden erfolgt demnach eine unterschiedlich rasche metalloxidspezifische Wasseranlagerung an das Cyanamid unter Bildung von Harnstoff.



Bei Vorlage von 20 mg Dicyandiamid-N (pH 6,0-6,5) trat in den Kontrollen wiederum über 100 Tage hinweg keine Veränderung auf. Nach Zugabe von Metalloxid waren dagegen nach 5 Tagen bereits 55 %, nach 40 Tagen 89 % in Guanylharnstoff überführt. Der Umsatz des Dicyandiamids erfolgte im Vergleich zum Cyanamid wesentlich langsamer und wird durch höhere Temperatur und Tongehalt gefördert.



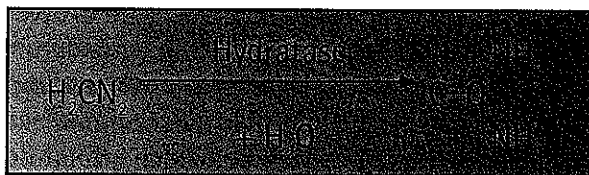
3. Biologisch-enzymatischer Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid

a) Cyanamid

Lamaire und Brunel (1951) konnten zeigen, dass der Pilz *Sterigmatocystis nigra* (*Aspergillus niger*) in der Lage ist, mit Cyanamid als alleiniger N-Quelle eine hydrolytisch wirksame „Cyanamidase“ zu synthetisieren und damit die Umsetzung zu Harnstoff zu katalysieren.

Von Anderson (1980) und Taussig (1960) wurde in *Escherichia coli* Bakterien eine „Cyanat-Hydrolase“ entdeckt, die Cyanate in Ammoniak und Bikarbonat katalysiert, wahrscheinlich über Carbamate als Zwischenprodukt.

Stransky und Amberger (1973) haben erstmalig eine streng substratspezifische induzierbare Cyanamid-Hydratase des zelluloseabbauenden Bodenpilzes *Myrothecium verrucaria* isoliert, angereichert und charakterisiert. Cyanamid als alleinige N-Quelle reagiert in molekularem Verhältnis zu Harnstoff. Der Abbau ist innerhalb von 20 Minuten vollständig. Dieses Enzym tritt in Kombination mit Urease auf, die durch Fraktionierung des Rohextraktes erst bei 90%iger Sättigung mit Ammonsulfat abgetrennt werden konnte. Die Bildung der Hydratase wird durch das Substrat Cyanamid induziert, das unter Wasseranlagerung in Harnstoff überführt wird. Diese Ergebnisse wurden durch Hartmann und Mitarbeiter (1991) bestätigt und die Eigenschaften dieses Enzyms (Kinetik, Substratspezifität, Aminosäuresequenz, Genstruktur) dokumentiert.

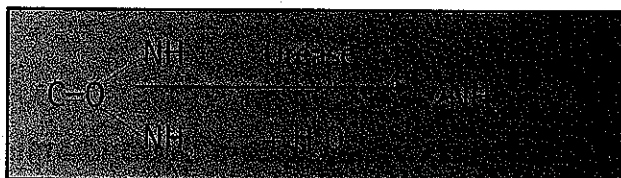


Von japanischen Forschern (Nagasawa et al. 1988) wurden Nitril-Hydratasen in verschiedenen Bodenbakterien nachgewiesen mit einem breiten Substratspektrum. Über die Katalyse von Nitrilen durch Hydratasen zu den entsprechenden Amiden und folgend durch Hydrolasen zu Carboxylsäuren in Bakterien und Pilzen berichten Ingvorsen et al. (1988). Inwieweit solche Nitril-Hydratasen auch mit Cyanamid (= Nitril der Carbamidsäure) als Substrat wirksam sind, ist sehr unwahrscheinlich.

Bacillus pasteurii, ein im Boden vorkommendes Gram-positives Eubacterium, verfügt über eine hohe Ureaseaktivität und katalysiert nach den Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Hartmann (1992) mit einer geringeren Aktivität auch eine Cyanamid-Spaltung. Eine Cyanamid-Hydrolaseaktivität wurde auch in Urease enthaltenden Rohextrakten anderer Bodenbakterien festgestellt (*Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*, *Mycobacterium phlei* u. a.).

Cyanamid-abbauende Enzyme wurden mehrfach in Rohextrakten in Kombination mit Urease ermittelt. Diese Enzyme können nur mit sehr aufwendigen Methoden getrennt werden.

In fruchtbaren Böden ist das adaptive Enzym Urease weit verbreitet und ein guter Index für die biologische Aktivität. Dieses Enzym spaltet mit hoher Geschwindigkeit Harnstoff nach der Gleichung:



b) Dicyandiamid

Hauser und Haselwandter (1990) haben aus Bodensuspensionen ein stark aerobes Gram-positives Bakterium (EK1) isoliert, das in der Lage ist, Dicyandiamid (DCD) als alleinige N-Quelle innerhalb von 5 Tagen zu 50 %, in 10 - 15 Tagen aber vollständig abzubauen (ohne Bestimmung der Folgeprodukte). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen von Ulpiani (1906).

Bodenbakterien in Reinkultur aus Dicyandiamid-inkubiertem Kompost sind in der Lage, DCD als alleinige N-Quelle über 2 Abbauewege vollständig abzubauen (Hallinger et al. 1990):

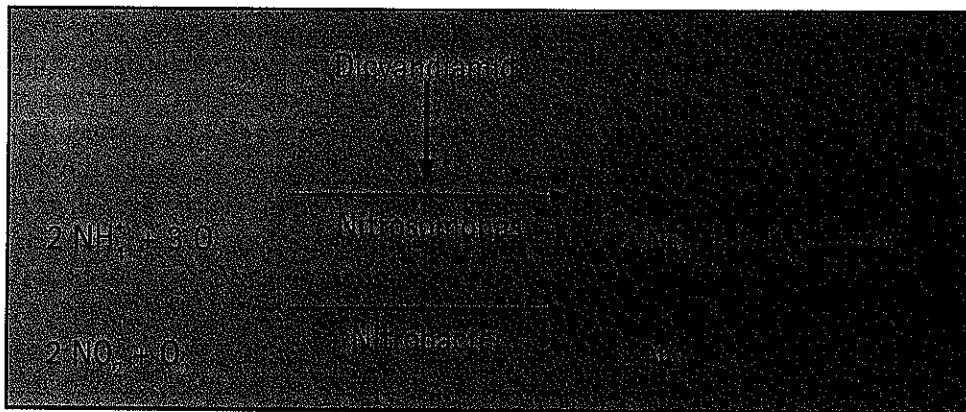
Pseudomonas-Stämme bauten 200 mg N/l Nährlösung innerhalb von 3 Tagen bis zum Guanidin und einer noch unbekanntem Substanz ab.

Mycobacterium segmatis-Stämme setzten Dicyandiamid und Guanylharnstoff im gleichen Zeitraum um zu Cyanharnstoff und Harnstoff.

4. Dicyandiamid als Nitrifikationshemmstoff

Der Stickstoff wird von der Pflanze vor allem als Ammonium und Nitrat aufgenommen. Ammonium unterliegt im Boden einer natürlichen Oxidation zu Nitrit durch *Nitrosomonas* sp. und weiter zu Nitrat durch *Nitrobacter* sp.

Nitrat ist in hohem Masse verlustgefährdet durch Auswaschung und Denitrifikation.



Kalkstickstoff enthält etwa 1 % Dicyandiamid (DCD), eine Substanz, die den ersten Schritt der Ammoniumoxidation hemmt und damit die Ammoniumphase verlängert. Die Hemmung ist bakteriostatisch und temperaturabhängig über 2 - 3 Monate wirksam. Dicyandiamid wird im Boden anorganisch-katalytisch und biologisch zu NH_3 und CO_2 ohne Rückstände abgebaut und fungiert letztlich als langsam wirkender Dünger. Durch die Verzögerung der Nitrifikation können die Nitratverluste erheblich gesenkt und durch Verringerung des Nitratgehaltes die ernährungsphysiologische Qualität von Gemüse und Futterpflanzen verbessert werden.

III. Kalkstickstoff im pflanzlichen Stoffwechsel

1. Cyanamid-Metabolismus

Cyanamid wird von der Pflanze als Molekül sowohl über die Wurzel als auch über Blätter und Stängel aufgenommen (Nachweis durch Cyanamid-Bestimmung und Radioautographie, Hofmann et al. 1954; Amberger und Latzko 1954; Wünsch und Amberger 1968). Der Transport erfolgt im Xylem mit dem Transpirationsstrom, die weitere Verteilung im Symplast. Geringe Cyanamidmengen werden mit Erfolg schadlos metabolisiert. Bei hohem Cyanamid-Angebot treten an Blatträndern und -spitzen „Cyanamid-Schäden“ auf und kennzeichnen damit die herbizide Wirkung des Kalkstickstoffs.

Cyanamid-behandelte Zellsuspensionen verlieren schon nach wenigen Stunden die Fähigkeit Potentialdifferenzen auszugleichen und reagieren mit einem erhöhten K^+ -Efflux (Thaler 1990).

In Nährlösungsversuchen mit geringem Cyanamid-Angebot ist Cyanamid wenige Stunden nach dem Umsetzen der Pflanzen in Cyanamid-freie Lösung nicht mehr nachweisbar (Wünsch und Amberger 1974). Ein deutlicher Anstieg des Eiweiß-N und Gesamt-N spricht für einen raschen Einbau in den Aminosäure- und Eiweißstoffwechsel (Vilsmeier und Amberger 1988).

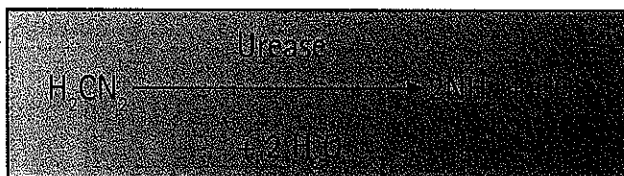
Hofmann et al. (1954) haben mit einem aus Kartoffel- und Luzerneblättern hergestellten Enzympräparat die Abnahme des Cyanamids und die Zunahme an NH_3 -N gemessen. Nach 24 Stunden waren 42 % des vorgelegten Cyanamids gespalten, nach 120 Stunden 92 %. Bis zu einer Spaltung von 50 % folgte die Kinetik des Cyanamid-Umsatzes einer linearen Abhängigkeit von der Exposition und der Konzentration des Substrates. Harnstoff wurde als Zwischenprodukt chromatographisch (nicht quantitativ) festgestellt. Im Unterschied zur Wirkung des Enzympräparates zeigte zugesetzte kristallisierte Urease keine Wirkung auf den Cyanamid-Abbau. Die mit $H_2^{14}CN_2$ ernährten Gersten- und Maispflanzen schieden in der Dunkelperiode $^{14}CO_2$ ab.

In den Versuchen von Goldbach et al. (1988) wurde mit ^{14}C markiertes Cyanamid in jungen Blättern von *Vitis vinifera* rasch metabolisiert. Nach 20-stündiger Cyanamid-Ernährung wurde bereits 1/3, nach 72 Stunden mehr als 50 % der Gesamtaktivität als $^{14}CO_2$ gefunden, d.h. Cyanamid ist durch eine Hydratase transformiert und durch eine Urease hydrolysiert oder als Ergebnis einer alternativen (Cyanidinsensitiven) Atmung ausgeschieden worden. Als Metaboliten wurden Harnstoff und Guanylthioharnstoff ermittelt. In der Fähigkeit Cyanamid abzubauen unterscheiden sich die Kulturpflanzen sehr deutlich.

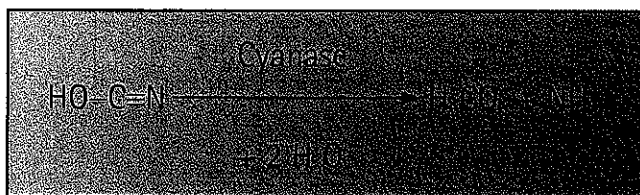
Die Wirkung einer Cyanamid Hydratase konnte bisher in Pflanzen nicht eindeutig nachgewiesen werden, vermutlich durch Überlagerung der Enzymwirkung mit rasch ablaufenden rein chemischen Reaktionen des Cyanamids mit pflanzeigenen Substanzen.

Eine Nitril-Hydratase wurde von Castric et al. (1972) in *Lupinus angustifolius* Pflanzen gefunden, jedoch nicht mit Cyanamid als Substrat. Die Substratspezifität der Nitril Hydratasen ist aber das entscheidende Kriterium.

Die Arbeitsgruppe Hartmann (1992) hat eine hochgereinigte Urease aus Soja- und Schwertbohnenmehl hergestellt, die auch eine Cyanamid-Hydrolasereaktion katalysiert nach der Gleichung:



Spezifische Urease-Inhibitoren hemmten diese Reaktion. Die Autoren sehen darin den Hinweis, dass Urease auch für die „Cyanamid-Hydrolase“ verantwortlich ist. Diese Urease katalysiert aber auch eine Cyanase-Reaktion nach der Gleichung:



Ähnliches berichteten schon Lissanti (1963) und Lotti (1963). Für die Klärung der verschiedenen enzymatischen Wirkungen ist eine exakte methodische Auftrennung und Isolierung notwendig. Ureasen der Bodenbakterien und Pflanzen unterscheiden sich erheblich hinsichtlich Größe, Zahl der Untereinheiten, Ni-Gehalt und Aktivität (Hartmann 1992).

In $\text{H}_2^{14}\text{CN}_2$ ernährten Markstammkohl- und Rapsblättern haben Wünsch und Amberger (1974) im Radiopapierchromatogramm Cyanamid und drei Metaboliten ermittelt (entsprechend den R_f -Werten und der Nitroprussidreaktion). Nach dem Umsetzen der Pflanzen in Cyanamid-freie Nährlösung war Cyanamid nicht mehr nachweisbar, dagegen traten geringe Mengen Dicyandiamid mit abnehmender Tendenz, eine unbekannte Fraktion und vor allem Arginin mit steigender Tendenz auf.

In mit ^{15}N markiertem Cyanamid ernährten Rebenstecklingen wurden nach 10-tägiger Exposition 2/3 des aufgenommenen Gesamt-N als fällbarer (= Eiweiß-N) und 6 % als Arginin ermittelt (Vilsmeier und Amberger 1988).

In den Blättern Cyanamid-ernährter Maispflanzen war der Gehalt an freiem Arginin gegenüber der Calciumnitrat-Kontrolle (1,92 μM Arginin/g Tr. S.) um mehr als 200 %, in den Sonnenblumen gegenüber der Kontrolle (0,79 μM Arginin/g Tr. S.) sogar um 500 % erhöht, während die Ammoniumsulfat-ernährten Maispflanzen mit 37 % unter der Nitratkontrolle lagen. Buschbohnen zeigten eine geringere Arginin-Anreicherung; Leguminosen bauen vorwiegend andere Guanidinderivate – Lathyrin und Canaverin – auf (Wünsch und Amberger 1974).

Arginin (δ -Aminovaleriansäure) ist eine stark basische Aminosäure mit dem höchsten N-Gehalt. Sie fungiert in Pflanzen als N-Reserve und N-Transporteur und ist regelmäßiger Bestandteil pflanzlicher Proteine. In der organischen Chemie ist seit langem bekannt, dass durch Einwirken von Cyanamid in wässriger Lösung auf Ornithin Arginin entsteht (Holleman und Richter 1951). Der Ornithin-Gehalt der Pflanzen ist oft nur in Spuren nachweisbar. Wünsch und Amberger (1989) haben daher den Pflanzen Cyanamid und Ornithin (0,01 M/l) angeboten mit dem Erfolg, dass der Arginin-Gehalt der Blätter auf das Doppelte, in den Wurzeln sogar auf das 20fache anstieg (Tab. 3). Ornithin wird offenbar gebildet zur „Entgiftung“ des hochreaktiven Cyanamids und dieses dann über Arginin in den Proteinstoffwechsel eingeschleust. Sicherlich spielen daneben auch rein chemische Reaktionen eine wesentliche Rolle. Damit könnte auch die deutlich sichtbare Stimulation des Wachstums nach Kalkstickstoff-Düngung erklärt werden. Erhöhte Ornithin-gehalte finden sich bei Störungen im Stoffwechsel, Mangelerscheinungen, Infektionen und Schädigungen (siehe Literatur Wünsch und Amberger 1989).

Tabelle 3

Arginidgehalt in Bapspflanzen (μM Arginin / g T.S.)		
100 mg N / l Nährlösung	Blätter	Wurzeln
Nitrat	0,8	1,5
Cyanamid	6,6	1,5
Cyanamid + Ornithin	12,2	33,4

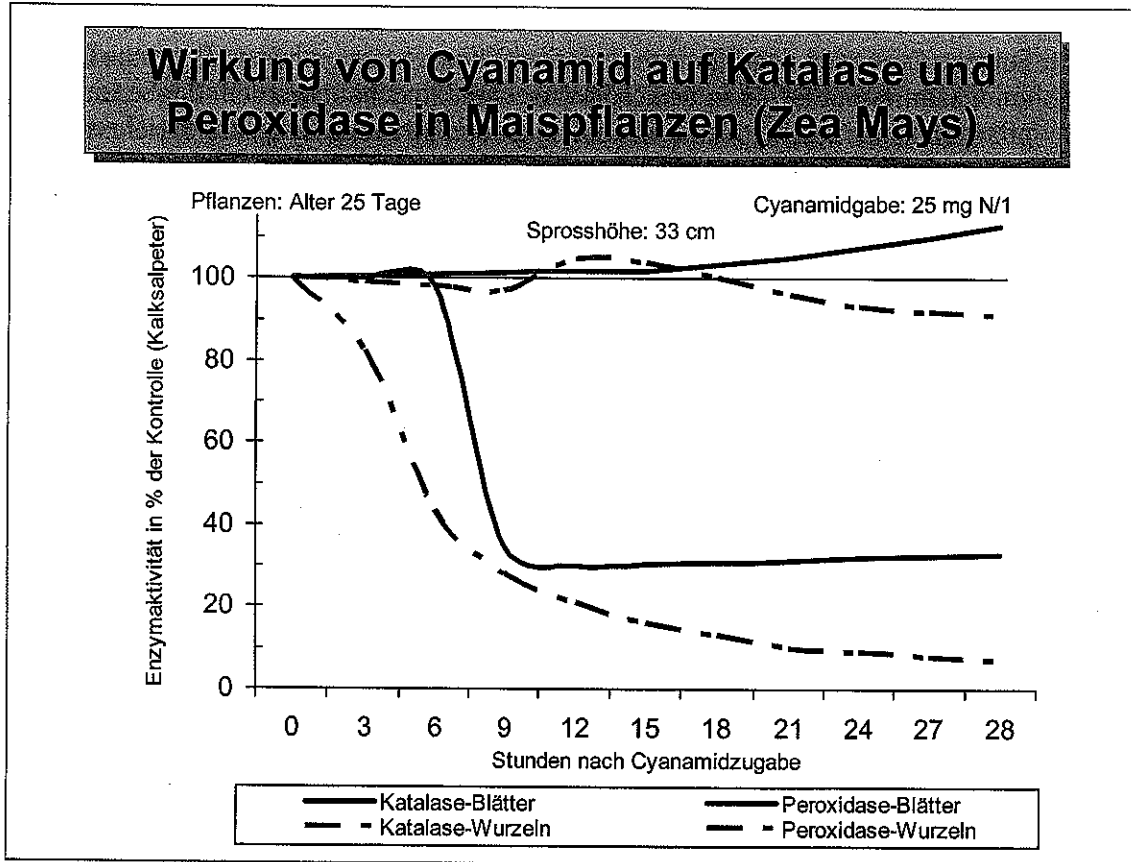
2. Cyanamid-Wirkung auf Enzyme

Eine auffällige Wirkung des Cyanamids im pflanzlichen Stoffwechsel ist die Hemmung der Katalase. Dieses Enzym spaltet H_2O_2 , das Produkt des photosynthetischen Elektronentransportes, und hat als physiologisches Oxidans auch regulatorische Funktionen (Lipidperoxidation, Ligninsynthese u. a.). Eine „ H_2O_2 -Überflutung“ erweist sich als ein starkes Zellgift und führt zu einer Schädigung der Zellmembranen. Die Peroxidase verwertet dagegen das H_2O_2 zur Oxidation phenolischer Substanzen.

Amberger (1961) hat erstmalig die Hemmung der Katalase durch Cyanamid bewiesen, Rottini und Galoppini (1963) bestätigten dies. Kristallisierte Rinderleber-Katalase wird durch 10^{-2}M Cyanamid zu 50 %, durch 10^{-1}M zu 90 % gehemmt durch Bindung des Eisens. Die Inhibition steigt mit der Cyanamid-Konzentration und Expositionsdauer. Eine Präinkubation der Katalase in 10^{-1}M Cyanamid-Lösung verstärkt die Hemmung; nach Beendigung der Exposition erreicht die inhibierte Katalase in Kürze wieder 90 % der vollen Aktivität. Die Peroxidase wird durch Cyanamid nicht direkt beeinträchtigt.

In Nährlösungsversuchen mit niedrigen Cyanamid-Konzentrationen (20 – 25 mg N/l \approx 30 – 35 mg Cyanamid) sank 3 Stunden nach Beginn der Exposition die Katalase-Aktivität der Maiswurzeln auf 75 %, nach 9 Stunden die der Blätter auf 30 % des Kontrollwertes ab (Abb. 3). Die Ascorbinsäureoxidase und Cytochromoxidase wurden durch Cyanamid gleichfalls stark inhibiert (Amberger und El-Fouly 1964). Während der ganzen Zeit unterschieden sich die Cyanamid-Pflanzen nicht von den Kontrollen und zeigten keinerlei Cyanamid-Schäden (Amberger und Wünsch 1963).

Abbildung 3



Mit dem Auftreten der ersten Welkeerscheinungen an den Blattspitzen steigt die Peroxidase-Aktivität an und erreicht mit fortschreitender Welke eine Zunahme bis zu 40 %. Höhere Cyanamidkonzentrationen führen zu einem Zusammenbruch des Energiestoffwechsels (Herbizidwirkung).

Unter der Voraussetzung eines niedrigen Cyanamid-Angebotes tritt also schon nach wenigen Stunden eine starke Katalasehemmung in allen Pflanzenteilen auf, lange bevor die ersten Welkeerscheinungen sichtbar werden. Der Anstieg der Peroxidase ist dagegen bedingt durch Schädigungen der Zellmembranen, Abbau von Chlorophyll und Proteinen.

3. Dicyandiamid-Metabolismus

Nach Kalkstickstoff-Düngung sowie bei Anwendung Dicyandiamid-haltiger Hemmstoffe kann manchmal Dicyandiamid, eine „nicht toxische“ Verbindung, als Zwischenprodukt in geringen Mengen (mit ^{14}C Autoradiographie) in den Pflanzen nachgewiesen werden, vor allem nach Kopfdüngung von Blattgemüse. Dicyandiamid wird als Molekül von der Pflanze aufgenommen und im Xylemstrom passiv transportiert. Es reichert sich vor allem an den Blatträndern an und ist dort gut nachweisbar. Die Schadsymptome (Vergilbung der Blätter, Nekrosen) unterscheiden sich sehr wesentlich von den „Cyanamid-Schäden“ und treten nur bei sehr hohen Konzentrationen auf. In den Pflanzen wird Dicyandiamid sehr langsam metabolisiert (Wünsch und Amberger 1989) – zum Unterschied im Boden – und ist oft noch nach Wochen mit absteigender Tendenz nachweisbar, neben Guanidin und anderen Metaboliten. Die von Hartmann (1992) isolierte Schwertbohnen-Urease katalysiert unerwarteterweise auch die Hydrolyse von Dicyandiamid zu Cyanharnstoff und Ammoniak – ähnlich den Ergebnissen von Hallinger et al. 1990 mit *Mycobacterium segmatis* im Boden – allerdings mit sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit.

4. Herbizide Wirkung von Cyanamid

Solange Cyanamid den Pflanzen in geringer Konzentration („physiologische Dosis“) angeboten wird, kann es mit Erfolg in den N-Stoffwechsel eingebaut werden. Die Sensitivität der Kulturpflanzen ist unterschiedlich und abhängig vom Entwicklungszustand. Höhere Konzentrationen zeigen dagegen eine phytotoxische Wirkung und erklären die unkrautunterdrückende und keimtötende Wirkung des Kalkstickstoffs.

Cyanamid wirkt als Plasmolytikum und führt zum Kollabieren der Zellstrukturen (Grauverfärbung, Vertrocknen, Nekrosen) und zum Absterben ganzer Blattpartien oder Pflanzen.

Zellmembranen bestehen aus Glykolipiden, Phospholipiden, ungesättigten Fettsäuren (vor allem Linolsäure) und thiolgruppenhaltigen Enzymen (z. B. ATP-asen). Diese Verbindungen sind sehr empfindlich gegen freie Sauerstoffradikale und Peroxid, das sich durch Hemmung der Cyanamid-sensitiven Katalase anreichert und zu einer tödlichen Peroxidvergiftung führt. Das Herbizid Cyanamid wird im Boden mineralisiert und dient damit als N-Quelle.



Für die erfolgreiche Bekämpfung von Ungräsern (im Bild: Windhalm, *Agrostis spicaventis*) und vieler zweikeimblättriger Unkräuter sind der Applikationszeitpunkt von Kalkstickstoff und das Entwicklungsstadium der Pflanzen von entscheidender Bedeutung. Am empfindlichsten ist das Keimblattstadium (Diercks und Heitefuß, 1994). Tieferwurzelnde Kulturpflanzen werden dadurch nicht betroffen.

5. Cyanamid als Wachstumsregulator

Die Ruhephase, Dormanz genannt, von Obstgehölzen im Winter ist gekennzeichnet durch ein Maximum der Katalaseaktivität und demnach eine geringe H_2O_2 -Konzentration in den ruhenden Knospen. Diese Ruheperiode wird normalerweise durch eine artspezifische Kältesumme im Winter gebrochen. Stein- und Beerenobst benötigen Temperaturen von $< 7^\circ C$ über 100–150 Stunden. Im subtropischen Obst- und Traubenanbau wird diese Kältesumme aber oft nicht erreicht mit der Folge eines verzögerten und unregelmäßigen Austriebs der Knospen und entsprechender Ertrags-einbussen.

Dormanzbrechende Substanzen, im zeitigen Frühjahr auf die dormanten Knospen ausgebracht, hemmen die Katalaseaktivität entscheidend; der dadurch veranlasste H_2O_2 -Anstieg ist die Schlüsselreaktion für den Beginn des Knospenaustriebs.

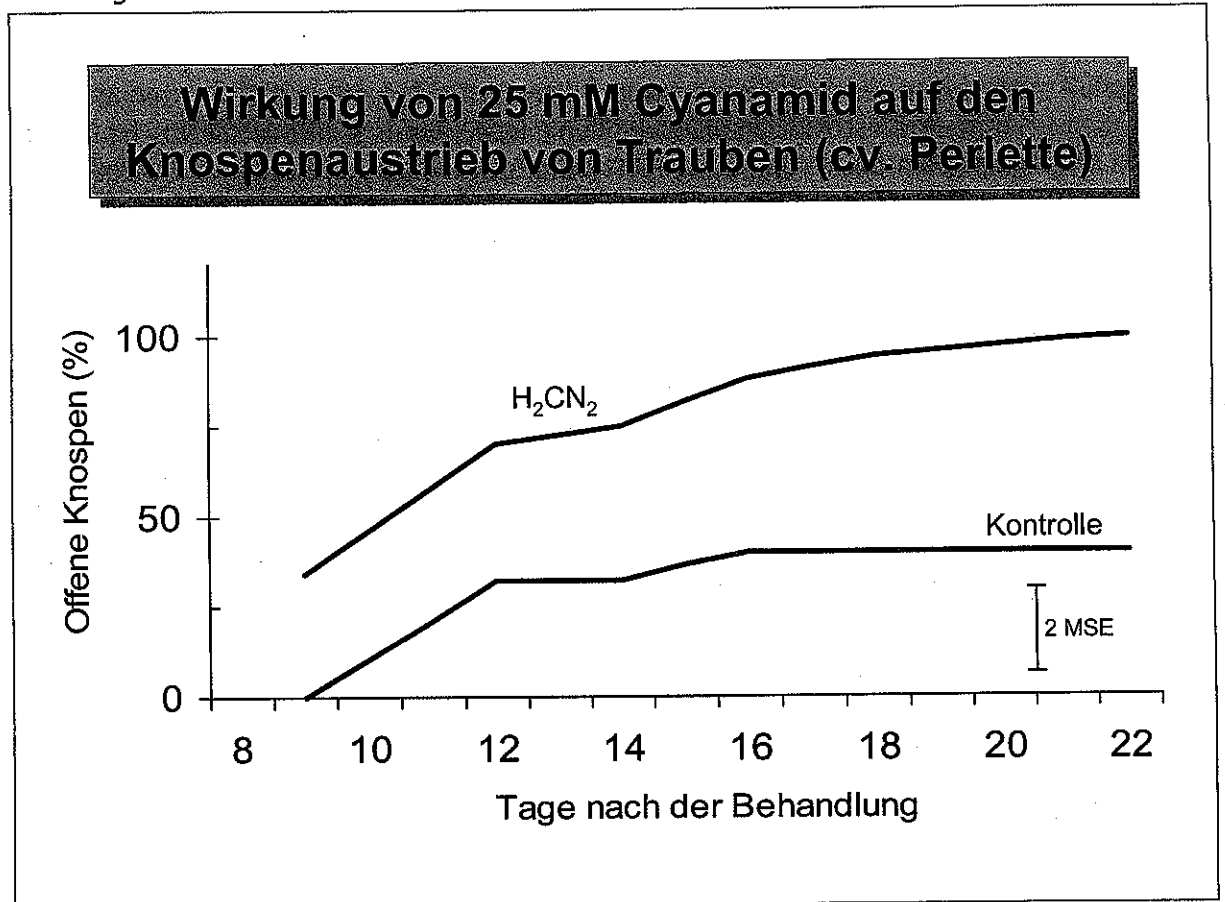
Japanische Wissenschaftler (Kuroi et al. 1963) haben erstmalig über eine Verkürzung der Ruhephase von Rebenknospen durch Kalkstickstoff-Applikation berichtet. Diese Erkenntnisse wurden in der Folgezeit von amerikanischen (Zellke und Kliewer, 1989) und israelischen Forschern (Shulman et al. 1983 und 1986) bestätigt.

Auf der Basis dieser von der damaligen SKW Trostberg AG begleiteten Versuchsergebnisse wurde der flüssige Wachstumsregulator Dormex® entwickelt, der mit Hydrogencyanamid als dormanzbrechendem Wirkstoff bis heute den Standard setzt.

Chin Ho Lin und Tsai Yih Wang (1985) erreichten mit 1 %iger Cyanamidlösung bei Trauben einen Knospenaustrieb von 58 % gegenüber der Kontrolle mit 3 %. Williams und Tax Tzoc (1990) erzielten mit einer 2 %igen Cyanamidspritzung einen nahezu 100 %igen Knospenaustrieb an Äpfeln gegenüber 39 % der Kontrolle.

Nir et al. (1986) konnten an Rebenstecklingen (*Vitis vinifera*) zeigen, dass durch Cyanamid-Applikation die Katalaseaktivität zu 50 % gehemmt und der Knospenaustrieb um 50 % gesteigert wurde. Thaler (1990) erreichte bereits mit einer 50 mM Cyanamid-Lösung eine signifikante Beschleunigung des Austriebs von Rebenstecklingen. Die optimale Konzentration war 200 mM Cyanamid/l. Lavee et al. (1985) erreichten mit 25 mM Cyanamid/l einen nahezu 100%igen Knospenaustrieb (Abb. 4).

Abbildung 4



Da Rebenstecklinge nicht zu allen Jahreszeiten verfügbar waren, wurden weitere Versuche mit *Lemna polyrhiza*-Turionen (= Winterknospen von Wasserpflanzen) als physiologisch vergleichbaren Objekten durchgeführt (Thaler 1990). Durch Applikation von 20 – 40 mM Cyanamid-Lösung wurde eine signifikante Beschleunigung des Austriebs erreicht.

Die physiologische Erklärung dieses Phänomens liegt darin begründet, dass es durch die Applikation des hochwirksamen Cyanamids zu einer Hemmung der Katalase und damit zu einer hohen H_2O_2 -Konzentration in den Knospen kommt. Auf diese Schlüsselreaktion folgen weitere Reaktionen mit Sulfhydryl-, Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen. Durch Arginin – aus der Reaktion von Cyanamid und Onithin – wird die Keimung gefördert.

Weitgehende Zustimmung hat die Hypothese von Hendricks und Taylorson (1975) gefunden, wonach die Aktivierung des oxidativen Pentosephosphat-Cyclus' (PPP) der entscheidende Schritt ist für die Aufhebung der Ruhephase in der Abfolge:

Katalasehemmung durch Cyanamid → Anstieg der H_2O_2 -Konzentration, Oxydation von NADPH → NADP das als Co-Enzym der Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase fungiert und damit den PPP-Cyclus einleitet (Hu und Couvillon 1990). Die Glucose wird vollständig bis zu CO_2 abgebaut (gemessen am Rückgang des C_6/C_1 -Verhältnisses, Thaler 1990).

Über den oxidativen PPP werden reduzierte Co-Enzyme und Pentosen bereitgestellt, durch Hydro-lasen Reservestoffe abgebaut und Synthesen von Nukleinsäuren, polymeren Kohlehydraten und Proteinen eingeleitet. Mit dem Ergrünen der Triebe verliert der PPP an Bedeutung und geht in den reduktiven Calvin-Cyclus über.

6. Biosynthese von Cyanamid

Seit langem ist Cyanamid bekannt als Bestandteil des multifunktionellen Kalkstickstoffs, der synthetisch und großtechnisch produziert wird. In der Natur wurde diese Verbindung bisher nicht gefunden.

Japanische Wissenschaftler um Tsunashi (2003, 2006) konnten nun zeigen, dass Cyanamid tatsächlich im Stoffwechsel von *Vicia villosa* de novo synthetisiert werden kann. Damit ist auch die Expression einer Cyanamid Hydratase in celluloseabbauenden Pilzen erklärbar.

In Japan wird diese Leguminose in Obstanlagen und aufgelassenen Reisfeldern angebaut zur „Bodenreinigung“ (als Fungizid und Nematizid), sowie zur Reduzierung der Evaporation und N-Auswaschung und Vermeidung von Erosionen.

In den USA verwendet man diese Zottelwicke wegen ihrer unkrautunterdrückenden Wirkung als Winterzwischenfrucht vor allem im pfluglosen Anbau.

Nach dem Absterben der Wicken im Sommer verbleibt ein strohartiger, filziger Mulch mit beachtlichen N-Mengen, die vorher aus atmosphärischem oder anorganischem Dünger-Stickstoff aufgenommen worden waren. Als unkrautemmendendes Agens wurden Cyanamid und Cyanoglykoside ermittelt als natürliche Herbizide und Allelochemikalien (Yoshiharu 2001), die von dieser Wickenart produziert werden zum Schutz gegen Herbivoren. Die Verfütterung dieser Pflanzen verursacht bekannte Rinderkrankheiten.

Ähnliche allelopathische Wirkungen sind auch von anderen Pflanzen bekannt, z. B. Kichererbse, bestimmten Getreidearten, Rotklee, die in Monokultur schlecht gedeihen und dieses Phänomen meist schlechthin als „Bodenmüdigkeit“ erklärt wird.

IV. Phytotherapeutische Wirkung des Kalkstickstoffs

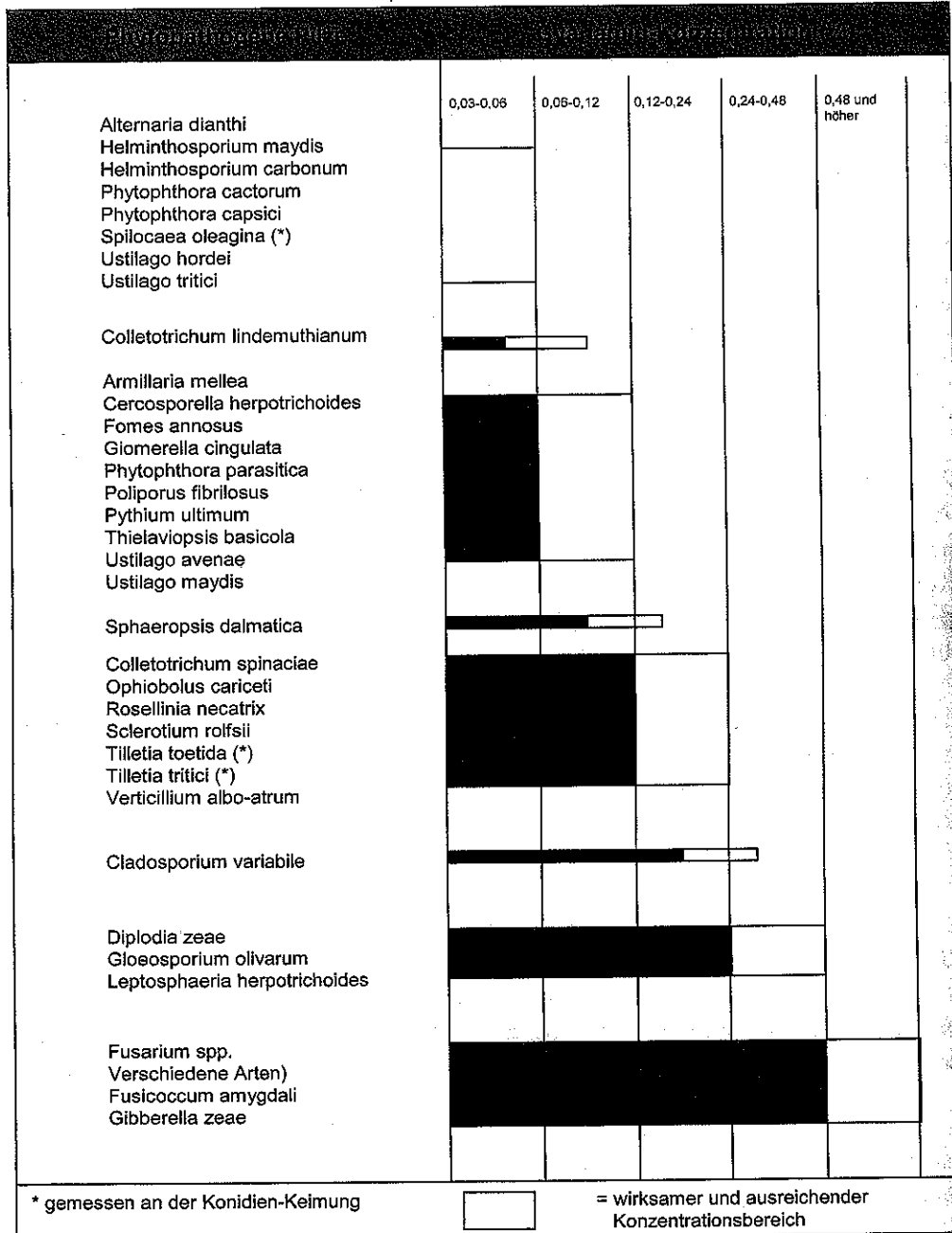
Cyanamid zeigt bei entsprechender Dosierung fungizide, molluskizide, nematizide und insektizide Nebenwirkungen. Entscheidend für den Erfolg der Bekämpfungsmaßnahme ist das Entwicklungsstadium der Schaderreger.

Verona (1970) und Müller (1970) haben in umfassenden Studien das Myzelwachstum phytopathogener Pilze unter dem Einfluss von Cyanamid untersucht und Toxizitätsgrenzen tabellarisch aufgezeigt (Tab. 4).

Abbildung 4

Hemmung des Myzelwachstums phytopathogener Pilze durch Cyanamid

(nach Verona, 1970)



So sind z. B. Helminthosporium Pilze sehr empfindlich gegen Cyanamid, Cercospora-Bekämpfung erfordert etwas höhere Cyanamid-Konzentrationen, während Fusarium-Pilze am widerstandsfähigsten sind und erst Konzentrationen von 0,3-0,5 % Cyanamid und mehr Erfolg versprechen. Eine Hemmung der Sporenkeimung erfolgt aber schon durch wesentlich geringere Cyanamid-Gaben.

Diercks und Heitefuß (1994) und Fischbeck und Bauer (1964) berichten über die kurative Wirkung von Kalkstickstoff bzw. Cyanamid-Lösung auf Getreidemehltau (Erysiphe graminis), Rademacher (1951) gegen Steinbrand (Tilletia tritici). Diercks und Heitefuß sowie Klasse (1996) empfehlen eine wirksame Bodendesinfektion von Plasmodiophora brassicae (Kohlhernie) durch

Einmischen von Kalkstickstoff, griechische Autoren (Bourbos et al. 1997) dasselbe gegen *Fusarium solani*.

Kalkstickstoffgaben von 150 kg/ha haben sich bewährt gegen *Sclerotinia*-Befall von Raps, Sonnenblumen, Kartoffeln, gegen *Botrytis*-Befall von Salat und gegen andere Pilzkrankheiten im Gemüsebau, z. B. *Fusarium solani* im Gurkenanbau.

Godan (1991) erzielte gute Ergebnisse in der Bekämpfung von Ackerschnecken. Auf Weideflächen ausgebracht, bekämpft Kalkstickstoff die Zwergschlammsschnecke, den Zwischenwirt für den Weidetierparasiten Leberegel.

In einer umfangreichen Arbeit behandelt Kunz (1954) die insektizide Wirkung von Cyanamid gegen Blattläuse (schon mit einer Konzentration von 0,02 % Cyanamid in der Nährlösung), Aphen, Getreidehähnchen, Fritfliegen, Kartoffelkäfer und andere Schädlinge.

Entscheidend für die phytotherapeutische Wirkung des Kalkstickstoffs ist die Art der Aus- bzw. Einbringung in den Boden, der Zeitpunkt im Hinblick auf den Schädlingsbefall und nicht zuletzt die Witterung, die mit der zu erwartenden N-Wirkung in Einklang zu bringen ist.

Parasitäre Pilze sind weit empfindlicher gegen Cyanamid als Pflanzen; erstere verfügen über unterschiedliche, thiolhaltige Redoxsysteme zur Energiegewinnung. Die biologische Oxidation der Zucker erfolgt teilweise über das Gluconolakton zur Gluconsäure mit Hilfe der Glucoseoxydase. Durch die Tätigkeit aerober Dehydrasen entsteht H_2O_2 , das durch die Katalase gespalten werden kann. Durch $2,5 \times 10^{-2}$ M Cyanamid im *Cercospora* Extrakt wird schon nach 30 (!) Minuten eine 50 %ige Hemmung löslicher Thiole erreicht (Amberger 1964). Höhere Peroxidkonzentrationen führen zu einer vollständigen Blockierung SH-Gruppenhaltiger Redoxsysteme und Co-Enzyme. H_2O_2 wirkt dabei sogar stärker auf SH-Gruppen als Cyanamid selbst. Damit erfolgt eine massive Blockierung des Elektronentransportes, z. B. über das Glutathion-Redoxsystem.

Amberger (1964, 1968) und Diercks (1963, 1964), sowie Diercks et al. 1968 haben sich eingehend mit der Wirkung von Cyanamid auf den Erreger der Halmbruchkrankheit *Pseudocercospora herpotrichoides* befasst, einem fakultativ aeroben Pilz. Durch 10^{-2} M Cyanamid fällt das Myzelwachstum steil ab. 300 kg Kalkstickstoff/ha, 2 - 3 Wochen nach dem Hauptsporenflug ausgebracht, zeigten eine gute fungitoxische Wirkung. Das Myzelwachstum von *Fusarium nivale* unterbleibt schon bei 5×10^{-4} M Cyanamid. Reinkulturen von *Cercospora* und *Ophiobolus* verfügen über eine sehr hohe Katalase, Ascorbinsäureoxidase und Glucoseoxydase Aktivität. Eine 50 %ige Hemmung der Katalase erfolgt nach einstündiger Präinkubation durch 10^{-2} M, der weit empfindlicheren Ascorbinsäureoxidase schon mit $7,5 \times 10^{-6}$ M Cyanamid.

- Nir, G.; Shulman, Y.; Fanberstein, L. und Lavee, S. (1986): Plant Physiol. 81, 1140 – 1142
- Rademacher, B. (1951): Phytopath. Z. 17, 353 – 373
- Rassadi, F. und Amberger, A. (1975): Landw. Forschung 28, 102 – 105
- Rathsack, K. (1955): Landw. Forschung 6. Sonderheft 116 – 123
- Rathsack, K. (1970): Landw. Forschung 23, 129 – 134
- Rottini, O.T. und Galoppini, C. (1963): La Chimica e Industria 45, 1370
- Shulman, Y.; Nir, G.; Fanberstein, L. und Lavee, S. (1983): Scientia Hort. 19, 97 – 104
- Shulman, Y.; Nir, G. und Lavee, S. (1986): Acta Hort. 179, 141 – 148
- Stránský, H. und Amberger A. (1973): Z. Pflanzenphysiol. 70, 74 – 87
- Taussig, A. (1960): Biochim. Biophys. Acta 44, 510 – 519
- Taylorson, R.B. und Hendricks, S.B. (1977): Ann. Rev. Plant Physiol. 28, 331 – 354
- Thaler, Chr. (1990): Thesis Techn. Univers. München-Weihenstephan
- Tsunashi, K. et al.(2003): J. Chem. Ecology 29, 275 – 283
- Tsunashi, K. et al (2006): Biosci. Biotechnol. Biochem. 70, 2310 – 2312
- Tsunashi, K. et al.(2006): Nat. Prod. Res. 20 (5), 429 – 433
- Ulpiani, L. (1906): Rendiconti Soc. Chim. Roma 4, 30 – 43
- Verona, O. (1970): Landw. Forschung XXIII, 36 – 52
- Vilsmeier, K. (1980): Z. Pflanzenernährung und Bodenkunde 143, 113 – 118
- Vilsmeier, K. (1984): Z. Pflanzenernährung und Bodenkunde 147, 264 – 268
- Vilsmeier, K. und Amberger, A. (1988): Vitis 27, 223 – 228
- Wagner, A.; Amberger, A. und Rassadi, F. (1974): Bayr. Landw. Jahrbuch 51, Heft 7, 3 – 11
- Williams, W.T. und Tax Tzoc, B.A. (1990): Acta Hort. 279
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1974): Z. Pflanzenphysiol. 72, 359 – 366
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1968): Atompraxis 14, 1 – 2
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1989): J. Plant Nutrition 12, 1 – 7
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1989): Vitis 28, 81 – 84
- Yoshiharu F. (2001): J Crop. Prod. 4, 257 – 275
- Zelke, A. und Kliewer, M. (1989): Am. J. Enol. Vitic. 40, 47 – 51
- Wagner, A.; Amberger, A. und Rassadi, F. (1974): Bayr. Landw. Jahrbuch 51, Heft 7, 3 – 11
- Williams, W.T. und Tax Tzoc, B.A. (1990): Acta Hort. 279
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1974): Z. Pflanzenphysiol. 72, 359 – 366
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1968): Atompraxis 14, 1 – 2
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1989): J. Plant Nutrition 12, 1 – 7
- Wünsch, A. und Amberger, A. (1989): Vitis 28, 81 – 84
- Yoshiharu F. (2001): J Crop. Prod. 4, 257 – 275
- Zelleke, A. und Kliewer, M. (1989): Am. J. Enol. Vitic. 40, 47 – 51

Herrn Professor Amberger ist es ein besonderes Anliegen, an dieser Stelle allen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. K. Vilsmeier und Herrn Dr. A. Wünsch aufrichtig zu danken für ihre Aktivitäten und Beiträge zur Kalkstickstoff-Forschung.

Januar 2008