

Wirkung von Harnstoff in Kombination mit Thioharnstoff bzw. Dicyandiamid zu Reis in verschiedenen Anbausystemen

A. Amberger und R. Gutscher

Institut für Pflanzenernährung

Technische Universität München-Weihenstephan

#### Zusammenfassung

In einem Gefäßversuch zu Reis wurde geprüft, ob durch Zugabe von Thioharnstoff (Thioha, 3 bzw. 6 % Anteil am Gesamt-N) oder Dicyandiamid (DCD, 5 und 10 % Anteil) sowie Kombinationen zwischen beiden die N-Ausnutzung von Harnstoff (Ha), appliziert entweder 3 Wochen vor dem Überstauen des Bodens (System A) oder in den überstauten Pflanzenbestand (System B), verbessert werden kann.

Unabhängig von der Hemmstoffzugabe erwies sich die N-Düngung in System B wirkungsvoller (N-Ausnutzung 40 % gegenüber 29 % im System A).

Im System A brachten hohe Gaben an Thioha und DCD einen gesicherten Anstieg der Erträge und N-Entzüge, der in erster Linie auf geringere Verluste bis zum Pflanzen des Reises zurückzuführen ist.

Im System B verbesserte nur Thioharnstoff (3 % Anteil) durch starke Nitrifikationshemmung die N-Ausnutzung von Harnstoff aufgrund verminderter Denitrifikation.

In beiden Düngungssystemen zeigten Kombinationen beider Hemmstoffe keine günstigeren Ergebnisse.

#### Summary

Effect of urea in combination with thiourea or dicyandiamide in different cropping systems of rice

In pot trials with rice, it was tested whether addition of thiourea (3 and 6 % of total N) or dicyandiamide (DCD, 5 and 10 % of total N) or combinations of both, can improve recovery of N from urea applied either 3 weeks before

flooding of the soil (system A) or after flooding to the growing plants (system B).

Independent of inhibitor supplement, N fertilizer application in system B was more efficient (N-recovery 40 % compared to 29 % in system A).

In system A, high doses of thiourea and DCD caused a significant increase of yield and N uptake mainly due to decreased losses of ammonia before planting of rice.

In system B, only thiourea (3 % of total N) by severe inhibition of nitrification improved N recovery from urea due to decreased losses with denitrification.

In both fertilizing systems, combinations of the two inhibitors did not show better results.

#### Einleitung

In einer früheren Arbeit (AMBERGER und GUTSER, 1978) konnten wir zeigen, daß der Nitrifikationshemmstoff Dicyandiamid die N-Wirkung von 2 bis 4 Wochen vor der Saat appliziertem Harnstoff bzw. schwefelsaurem Ammoniak zu Reis erhöht als Folge geringerer Denitrifikationsverluste im überstauten Pflanzenbestand. Auch Thioharnstoff hemmt den 1. Schritt der Nitrifikation (QUASTEL und SCHOLEFIELD, 1951; PRASAD et al., 1971; HAYS und FÖRBEIS, 1974; JUNG und DRESSEL, 1978 u.a.); nach ZACHERL und AMBERGER (in diesem Band) erwies sich dieser in Bakterien-Zellkulturen (Nitrosomonas europaea) wesentlich wirksamer als DCD. Vereinzelt wird von einer, wenn auch geringen, ureasehemmenden Eigenschaft des Thioharnstoffs berichtet (MALHI und NYBORC, 1979; SAHRAWAT, 1979); die dafür benötigten Wirkstoffmengen waren jedoch hoch (Harnstoff/Thioharnstoff = 2/1 bzw. > 50 µg Thioharnstoff/g Boden). In nicht publizierten Vorversuchen konnten wir diese Ureasehemmung nicht bestätigen.

In einem Gefäßversuch verbesserte Thioharnstoff (10 bzw. 5 % Anteil am Gesamt-N) die N-Wirkung einer hohen Harnstoffgabe zu Weidelgras (Abb. 1); wir führten dieses Ergebnis auf die

Verhinderung pflanzenschädigender  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen im Boden zurück, die nach hoher Ha-Düngung als Folge einer Hemmung der Umsetzung von  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$  durch Ammoniak auftreten können (s.a. AIGNER, 1974; AMBERGER und GUTSER, 1978).

N-Gabe: 3.0 g N/15 kg Boden (s.L. pH 6.2)  
(eingemischt zu den unteren 12 kg Boden)

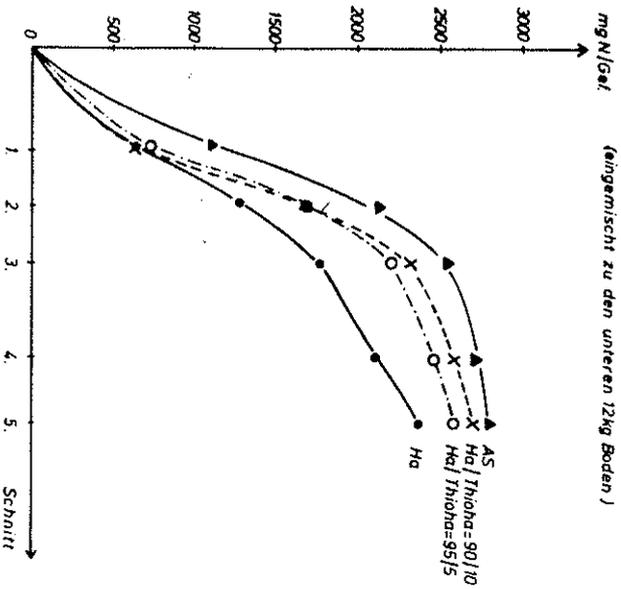


Abb. 1: Ha/Thioha - Granulate zu Weidelgras - N-Entzug

Fig. 1: Urea/thiourea granules with ryegrass - N-removal

Aus nicht veröffentlichten Versuchen von VILSMEIER geht hervor, daß Thioharnstoff den Abbau von Dicyandiamid im Boden verzögert (Tab. 1), wahrscheinlich als Folge einer Komplexbildung mit den Metalloxiden des Bodens, die für den anorganisch-katalytischen Abbau von DCD verantwortlich sind (AMBERGER und VILSMEIER, 1979; VILSMEIER, 1984).

In vorliegender Arbeit wird über Gefäßversuche zu Reis mit verschiedenen Anbausystemen berichtet, in denen geprüft werden sollte, ob die Wirkung von Harnstoff durch Zugabe von

Tab. 1: Abbau von DCD + Thioharnstoff (nach K. Vilsmeier)

Table 1: Decomposition of DCD + thiourea (acc. to K. Vilsmeier)

DCD - Gabe: 1.5 mg/50 g Boden (u.L. pH 6.5)

Bebrütung: 15 °C, 60 % d. max. Wasserkapazität

Thioha (mg/Gel)	Rest-DCD n. 3 Wochen (mg/Gel.)
0	0.66
0.5	0.80
1.0	0.87

Thioharnstoff oder Dicyandiamid bzw. Mischungen aus beiden Hemmstoffen verbessert werden kann. Die N-Dünger wurden entweder 3 Wochen vor dem Überstauen und Pflanzen des Reises 1 - 2 cm tief eingearbeitet oder unmittelbar in den überstauten Bestand (10 cm Wuchshöhe) appliziert.

#### Versuchsdurchführung

Kick-Brauckmann-Gefäße

Boden: sandiger Lehm, pH 6.5, 9 kg/Gefäß

Pflanze: Reis-Sorte Titan (Ernte kurz vor der Blüte)

Grunddüngung: PKMg optimal

Versuchsdüngung: 1.8 g N/Gefäß als Lösung verabreicht:

Harnstoff (Ha)

Ha mit 3 und 6 % Anteil Thioha bzw.

mit 5 und 10 % Anteil DCD sowie

Kombinationen

Ha mit 3 % Thioha und 5 bzw. 10 % DCD

Ha mit 6 % Thioha und 5 bzw. 10 % DCD

Die Anteile der Hemmstoffe sind auf den Gesamt-N bezogen, z.B. Ha mit 3 % Anteil Thioha = 97 % Ha-N + 3 % Thioha-N.

#### Anbausysteme:

**System\_A:** 3 Wochen vor dem Pflanzen N-Dünger 1 - 2 cm tief eingearbeitet;

"aerobe Phase" - Boden 60 %  $W_{K_{max}}$ ;

dann überfluten und Pflanzen des Reisess.

In Parallelfäßen (ohne Reis): Perkolatlon kurz vor dem Überstau zur Ermittlung der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen  $NO_3^-$  und  $NO_2^-$ -Mengen im Boden; später N-Erschöpfung des Bodens mit Weidelgras (unter aeroben Bedingungen).

**System\_B:** Reisssaat, nach dem Auflaufen Überstau; bei 10 cm Wuchshöhe N-Düngung in den überstauten Bestand.

Algenwuchs wurde durch geringe Mengen  $CuSO_4$  verhindert, so daß als Folge fehlender Algen-Assimilation des im Wasser gelösten  $CO_2$  der pH-Wert des Stauwassers auch tagsüber den Wert 7.5 nicht überschritt (s. PATRICK, 1982; VLEK and CRASWELL, 1979).

#### Untersuchungen:

In Pflanzen: N nach Kjeldahl

Im Perkolationswasser:  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , DCD mittels HPLC (VILSMEIER, 1984);  $NH_4^+$  mittels  $NH_3$ -Elektrode

#### Ergebnisse

Die N-Düngung führte in beiden Anbausystemen zu einem signifikanten Anstieg der Reiserträge und N-Erträge (Tab. 2 und 4).

Im System\_A (N-Düngung 3 Wochen vor dem Überfluten bzw. Pflanzen) zeigten hohe Hemmstoffanteile (einzelnen) die beste Wirkung; die Kombination Thioha/DCD brachte keine Vorteile (Tab. 2). Die niedrige Zumischung an DCD oder Thioha veränderte die N-Wirkung von Ha nicht nennenswert.

Tab. 2: N-Wirkung von Ha/Thioha bzw. Ha/DCD-Kombinationen zu Reis - System A

Table 2: Effect of N from urea/thiourea of urea/DCD combinations with rice - system A

N-Düngung (18g/Get.)	Ertrag (g TS/Get.)	Entzug (mg N/Get.)
Kontrolle	13	92
Ha	61	564
Ha/Thioha (3)	62	500
Ha/Thioha (6)	71	719
Ha/DCD (5)	62	559
Ha/DCD (10)	68	710
Ha/Thioha/DCD (6/5)	60	613
Ha/Thioha/DCD (6/10)	55	689
	<b>8</b>	<b>72</b>

( ) % am Ges. N

GD 5%

Um zu prüfen, ob die günstige Wirkung der Hemmstoffe vorwiegend auf Verlustminderungen während der 3-wöchigen aeroben Bebrütungsphase oder erst während des Reisaufwuchses unter anaeroben Bedingungen zurückzuführen war, wurde in parallelen Gefäßen kurz vor dem Zeitpunkt des Überstaus das im Boden vorhandene  $NO_3^-$  ( $NO_2^-$  nur in Spuren) und zum Teil auch DCD durch Perkolatlon bestimmt und der noch verbliebene pflanzenverfügbare Stickstoff in einem folgenden N-Erschöpfungsversuch mit Weidelgras (unter aeroben Bedingungen) ermittelt (Tab. 3).

Vor dem Überstau waren in sämtlichen Hemmstoffvarianten erheblich höhere  $NO_3^-$ -Mengen im Boden nachweisbar als im Vergleichsglied Ha allein. Die günstigere Wirkung von Ha/Hemmstoff-Kombinationen im Reisversuch (Tab. 2) dürfte demnach weniger auf geringere Denitrifikationsverluste, als vielmehr auf eine Verminderung von  $NH_3$ -Verlusten bereits während der 3-wöchigen Bebrütung zurückzuführen sein. Die Summe aus Per-

Tab. 3:  $\text{NO}_3^-$ -Perkolatlon und N-Entzug von Weidelgras - System A

Table 3: Percolation of  $\text{NO}_3^-$  and removal of N by ryegrass - system A

N-Düngung (18g/Gef.)	$\text{NO}_3^-$ Auswaschung	(mg N/Gef.)	
		N - Entzug	$\Sigma$ Auswaschung + Entzug gesamt $\Delta$ geg. Ha
Kontrolle	136	100	236
Ha	216	606	822
Ha/Thloha (3)	454	495	949
Ha/Thloha (6)	448	524	972
Ha/DCD (5)	491	474	964
Ha/DCD (10)	521	421	1051
Ha/Thloha/DCD (3/10)	515	550	1146
Ha/Thloha/DCD (6/5)	320	628	979
Ha/Thloha/DCD (6/10)	437	578	1110
( ) % am Ges. N	GD <sub>5</sub> %	68	X/Incl. DCD-N)

kolation und N-Entzug von Weidelgras (Tab. 3) gibt somit den zum Zeitpunkt des Überstaus potentiell pflanzenverfügbaren Stickstoff wieder; diese Werte lagen gegenüber Harnstoff um 90 bis 320 mg N je Gefäß höher, entsprechend 5 bis 18 % der gesamten Düngermenge.

Im System B (N-Düngung in den überstauten Reilsbestand) erzielte Thioharnstoff in der niedrigen Applikationsmenge (nach anfänglicher Wachstums hemmung) zwar keinen Ertragsanstieg, aber immerhin um knapp 10 % höhere N-Entzüge als Harnstoff (Tab. 4).

Tab. 4: N-Wirkung von Ha/Thloha bzw. Ha/DCD-Kombinationen zu Reis - System B

Table 4: Effect of N from urea/thiourea or urea/DCD combinations with rice - system B

N-Düngung (18g/Gef.)	Ertrag (g TS/Gef.)	Entzug (mg N/Gef.)
Kontrolle	20	144
Ha	102	823
Ha/Thloha (3)	103	898
Ha/Thloha (6)	88	743
Ha/DCD (5)	95	782
Ha/DCD (10)	99	834
Ha/Thloha/DCD (3/5)	98	878
Ha/Thloha/DCD (3/10)	93	884
( ) % am Ges. N	GD <sub>5</sub> %	12
		72

Die doppelte Dosierung (6 % Anteil Thloha) führte zu starken Blattschäden (an der Blattspitze beginnend) und folglich unbefriedigenden Ergebnissen (Ertrag, N-Entzug). Die DCD-Varianten zeigten keine wesentlichen Unterschiede in den Erträgen und N-Entzügen gegenüber Harnstoff allein. Auch die Kombinationen Thloha/DCD brachten gegenüber Thloha allein keine Vorteile.

Insgesamt betrachtet erwies sich die N-Applikation im Anbausystem B unabhängig von der Zugabe von Hemmstoffen wesentlich wirkungsvoller als im System A (Abb. 2).

Die mittlere N-Ausnutzung (berechnet nach dem Differenzverfahren: Mehrentzug in % der Düngergabe) betrug in Reihe A 29 %, in der Reihe B (ohne Ha/Thloha (6)) 40 %.

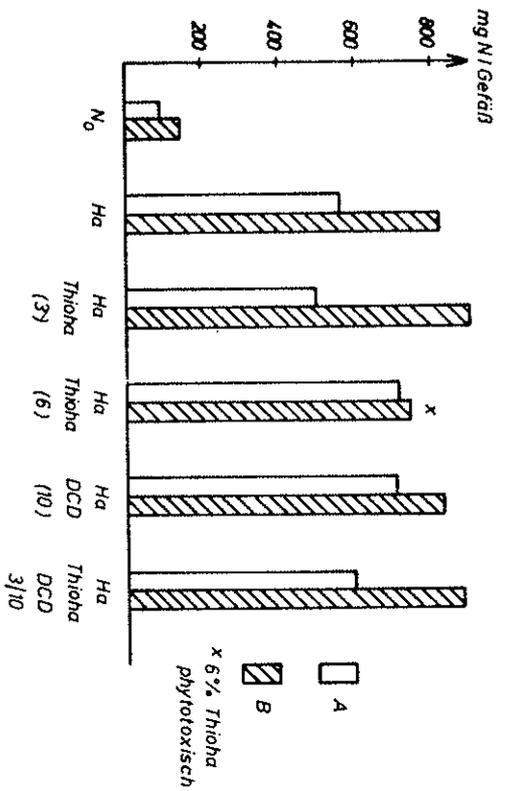


Abb. 2: Vergleich beider Düngungssysteme (A/B) - N-Entzug von Reis

Fig. 2: Comparison of both fertilizing systems (A/B) - N removal by rice

#### Diskussion

Der in diesem Gefäßversuch ermittelte niedrige Wirkungsgrad der N-Düngung (29 - 40 %ige Ausnutzung) weist auf hohe N-Verluste in der Reiskultur hin, die auch unter Freilandbedingungen immer wieder festgestellt werden. Diese können sowohl auftreten durch Denitrifikation - je nach den  $\text{NO}_3$ -gehalten des Bodens zum Zeitpunkt des Überstaus und während des Reisaufwuchses (aerobe Verhältnisse in der oberen Bodenschicht) - als auch durch  $\text{NH}_3$ -Verflüchtigung aus dem Stauwasser je nach pH-Wert ( $\pm$  Algenwuchs) und Temperatur (PATRICK, 1982).

Im System A brachte die N-Düngung 3 Wochen vor dem Überfluten und anschließenden Pflanzen des Reises ("aerobe Phase") insgesamt um 35 % geringere Erträge (gegenüber System B) und eine durchschnittliche N-Ausnutzung von nur 29 %. Auf dieser

Basis vermochten nur hohe Hemmstoffanteile, nämlich 6 % Thioha bzw. 10 % DCD, die Erträge (gegenüber Ha allein) um 11 - 16 % und die N-Ausnutzung von 26 % (Ha allein) auf 35 % zu verbessern (im System B wirkte diese Thioha-Gabe aber stark phytotoxisch!). Die gute Wirkung der Hemmstoffe DCD und Thioharstoff im Düngungssystem A könnte zumindest teilweise auf eine Verminderung von  $\text{NH}_3$ -Verlusten nach Harnstoffapplikation während der 3-wöchigen aeroben Behrütungszeit zurückzuführen sein. Allenfalls Thioharstoff könnte eine zumindest kurzzeitige Hemmung der Ureaseaktivität bewirken haben, wengleich hierfür sehr hohe Wirkstoffkonzentrationen notwendig sind (MALHI und NYBORC, 1979; SAHRAWAT, 1979). Günstigstenfalls (6 % N als Thioha) errechnet sich aber in der oberen Bodenschicht (2 - 3 cm) eine Thioha-Konzentration von etwa 240 ppm im Boden bzw. 700 ppm in Bodenlösung. Eine ureasehemmende Wirkung von DCD hingegen ist auszuschließen (AMBERGER und VILSMEIER, 1979 a).

Im System B brachte Harnstoff, in den gesäten und später überstauten Reis appliziert, eindeutig die höchsten Erträge und N-Entzüge (bei insgesamt mäßiger N-Ausnutzung!). In diesem Fall bewirkte nur die Variante 3 % Anteil Thioharstoff ( $\pm$  10 % DCD) bei etwa gleichen Erträgen um 7 - 9 % (nur z.T. gestoherte) höhere N-Entzüge aufgrund von geringeren Denitrifikationsverlusten, die auch in einem überstauten Reisboden in der oberen Bodenschicht auftreten können (PATRICK, 1982). Nach ZACHERL und AMBERGER (in diesem Band) hemmt Thioharstoff bereits in einer Konzentration von 0.5 - 1 ppm (Nährlösung mit Zellkulturen) die Nitrifikation; für DCD ist dagegen eine Konzentration von etwa 300 ppm notwendig. Im Gegensatz zum Thioharstoff wurde unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine für eine DCD-Hemmung auszeichnende Konzentration erreicht, so daß eine günstige Auswirkung auf die Verwertung von Harnstoff ausblieb.

Diese orientierenden Ergebnisse bedürfen sicherlich weiterer Überprüfung einschließlich des Abbauverhaltens von Thioharstoff im Boden, seiner toxischen Eigenschaften sowie der Auswirkungen auf Nitrobacter und C-heterotrophe Organismen (biologische Aktivität) und dergleichen.

## Literatur

- AIGNER, H., 1974: Die Wirkung einer Harnstoffdüngung im Gefäßversuch unter dem Einfluß von Bodenart, Bodenreaktion, Applikation und Phosphatform. Landw. Forsch. 30, SH 2, 10-16
- AMBERGER, A., GUTSER, R., 1978: Umsatz und Wirkung von Harnstoff-Dicyandiamid - sowie Ammonsulfat-Dicyandiamid-Produkten zu Weidelgras und Reis. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 141, 553-566
- AMBERGER, A., VILSMEIER, K., 1979: Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 142, 778-785
- AMBERGER, A., VILSMEIER, K., 1979 a: Versuche zur Wirkung von Cyanamid, Dicyandiamid, Guanylharnstoff, Guanidin und Nitrit auf die Ureaseaktivität. Landw. Forsch. 32, 409-415
- HAYS, J.T., FORBES, D.J., 1974: Thiourea solutions as nitrification inhibitors. J. Agr. Food. Chem. 22, 468-470
- JUNG, J., DRESSEL, J., 1978: Umsetzungsvorgänge und Inhibierungsmöglichkeiten bei Boden- und Düngerstoff. Landw. Forsch. SH 34, 74-89
- MALHI, S.S., NYBORG, M., 1979: Rate of hydrolysis of urea as influenced by thiourea and pellet size. Plant and Soil 51, 177-186
- PATRICK, W.H., 1982: Nitrogen transformations in submerged soils in: STEVENSON, F.-K., 1982: Nitrogen in agricultural soils. Agronomy 22, Madison, Wisconsin, USA, 449-465
- PRASAD, R., RAJALE, G.B., LAKHDIVE, B.A., 1971: Nitrification retarders and slow-release nitrogen fertilizers. Advances in Agronomy 23, 337-383
- QUASTEL, J.H., SCHOLEFIELD, P.G., 1951: Biochemistry of nitrification in soil. Bacteriol. Rev. 15, 1-53

- SAHRAWAT, K.L., 1979: Evaluation of some chelating compounds for retardation of urea hydrolysis in soil. Fertilizer Technol. 16, 244-245
- VILSMEIER, K., 1984: Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in Bodenextrakten mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 147, 1. Druck
- VLEK, P.L.G., CRASWELL, E.T., 1979: Effect of nitrogen source and management on ammonia volatilization losses from flooded rice-soil systems. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 352-358.