

Umsatz von <sup>15</sup>N-Dicyandiamid im Boden

K. VILSMEIER

Institut für Pflanzenernährung  
Technische Universität München-Weihenstephan

Zusammenfassung

In Modellversuchen wurde die Umsetzung von Dicyandiamid in Böden unter dem Einfluß verschiedener Behandlungen untersucht und dabei folgende Ergebnisse erzielt:  
<sup>15</sup>N-Dicyandiamid wurde bis zum Nitrat abgebaut.

Die Abbaugeschwindigkeit war unterschiedlich in verschiedenen Böden.

Der Umsatz erfolgte offenbar an der Oberfläche katalytisch wirksamer Metalloxyde, deren Aktivität durch Zusatz von Phosphat, Borat, Schwermetallkomplexbildnern und organischem Material verringert und damit die Abbaugeschwindigkeit deutlich verlangsamt wurde.

Summary Turnover of <sup>15</sup>N-dicyandiamide in soils

Turnover of dicyandiamide in soils was investigated under the influence of various treatments in model trials, with following results:

<sup>15</sup>N-dicyandiamide was degraded to nitrate.

Rate of decomposition differed between soils.

Turnover obviously took place on surfaces of catalytically active metal oxides. Their activity was reduced by addition of phosphate, borate, heavy metal chelators, and organic material, resulting in marked retardation of turnover rate.

Einleitung

Die Hemmung der Nitratbildung kommt durch Dicyandiamid (DCD) zustande, nicht dagegen durch seine Metaboliten Guanylharnstoff und Guanidin (NÖMMIK 1958, RATHSACK 1967). Nach RODGERS und ASHWORTH (1982) und ZACHERL und AMBERGER (in diesem Band) wirkt DCD auf Nitrosomonas bakterienlos-tisch. Um eine ausreichende Hemmung für eine gewisse Zeit zu gewährleisten, muß im Boden eine gewisse DCD-Konzentration vorliegen, die im wesentlichen vom Nitrifikationspotential des Bodens abhängig ist. Damit kommt dem Abbaueffekt von DCD im Boden im Hinblick auf seine Wirksamkeit als Nitrifikationshemmstoff die entscheidende Rolle zu.

Die Wirkung des im DCD enthaltenen N (ca. 67 %) als Pflanzennährstoff setzt einen Abbau im Boden voraus; in der Pflanze selbst wird es offenbar nicht abgebaut (VILSMEIER, in diesem Band). Daraus ergaben sich folgende Versuchsfragen:

1. Wie verläuft der Umsatz von <sup>15</sup>N-markiertem DCD im Boden?
2. Kann die Abbaugeschwindigkeit beeinflußt werden?

Material - Versuchsanstellung - Methodik

Böden: Die wichtigsten Kenndaten sind in den entsprechenden Tabellen angegeben.

Dicyandiamid: ohne und mit <sup>15</sup>N-Markierung.

Versuchsanstellung und Methodik sind bei AMBERGER und VILSMEIER (1982) beschrieben.

DCD-Bestimmung mit HPCL (RÖHRL 1981 und VILSMEIER 1984, im Druck).

Ergebnisse

Nach 28 Tagen waren 29 % des vorgelegten DCD umgesetzt und in den Fraktionen "Differenz-", Ammonium-, Nitrat- und "Rest"-N wiederzufinden. Ca. 10 % des DCD-N lagen bereits als Nitrat vor (Abb. 1). Nach 63 Tagen war der Abbau nahezu beendet; die maximal nitrifizierte N-Menge betrug nach 147 Tagen ca. 93 %. Der fehlende Stickstoff wurde als "Rest-N" durch Kjeldahlbestimmung erfasst. Während der ersten beiden Untersuchungsstermine konnten auch geringe Mengen an Guanidharnstoff (= "Diff-N") nachgewiesen werden.

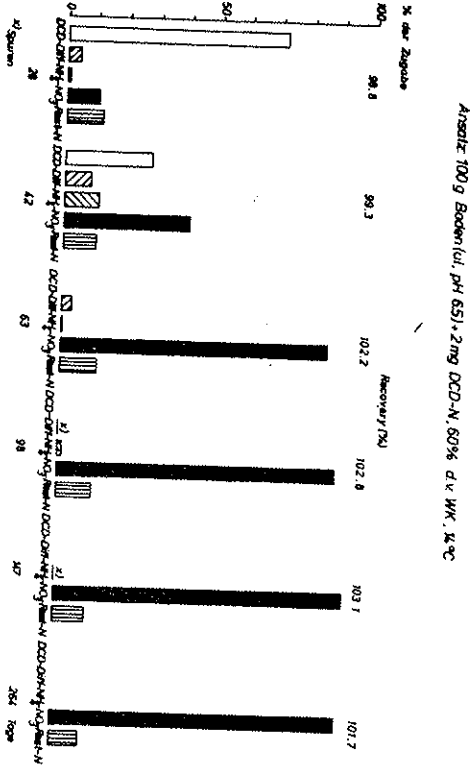


Abb. 1: Abbau von <sup>15</sup>N-Dicyandiamid im Boden Weihenstephan I

"Diff-N": berechnet aus Gesamt-N (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Extrakt) minus DCD-N; entspricht n.u. Untersuchungen Guanidharnstoff  
 "Rest-N": im Boden gebundener DCD-N

Fig. 1: Turnover of <sup>15</sup>N-dicyandiamide in soil "Weihenstephan I"

"Diff-N": calculated as total N (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-extract) minus DCD-N; acc. to our investigations this corresponds to guanidic urea  
 "Rest-N": DCD-N bound in the soil

Die Abbaugeschwindigkeit von DCD im Boden ist nicht konstant, sondern stark von den Standortbedingungen abhängig. Der Einfluß von Temperatur, Bodenfeuchtigkeit und DCD-Konzentration wurde bereits zusammenfassend dargelegt (AMBERGER, in diesem Band).

Eine sehr wesentliche Einflußgröße stellt der Boden selbst dar. Abbildung 2 zeigt einen kleinen repräsentativen Ausschnitt aus vielen Untersuchungen. Im Zeitraum zwischen 4 und 9 Wochen wurde das vorgelegte (nicht markierte) DCD bei 14 °C völlig abgebaut, ohne erkennbare Zusammenhänge zu den aufgeführten Bodenkennwerten. Auch Untersuchungen auf Fe, Mn, Cu, Zn unterschiedlicher Löslichkeit brachten keine Erklärung (daher nicht aufgeführt).

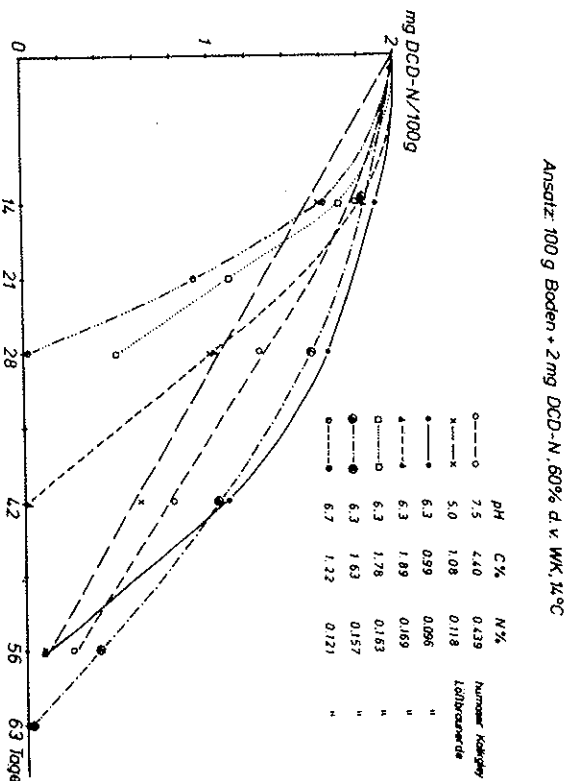


Abb. 2: Dicyandiamidabbau in Böden

Fig. 2: Decomposition of dicyandiamide in soils

In einer früheren Arbeit wurde nach Zusatz von verschiedenen Metallhydroxiden (z.B. Ferrihydrat) in geglyhtem Quarzsand ein sehr schneller Abbau von DCD festgestellt (AMBERGER und VILSMAYER 1979). Davon ausgehend formulierten wir folgende Hypothese:

- Der Abbau des Dicyandiamids erfolgt an der Oberfläche katalytisch wirksamer Metalloxyde.
- Ein biologisch-enzymatischer Abbau ist zwar grundsätzlich nicht auszuschließen, offensichtlich aber in den meisten Böden von geringer Bedeutung.
- Die unterschiedlich schnelle Umsetzung hängt ab von der Menge, Verteilung, Reaktionsfähigkeit und Oberfläche der katalytisch wirksamen Metalloxyde.
- Demnach dürften auch Verunreinigungen (bzw. Inaktivierungen) durch anorganische oder organische Ionen, Gehalt an Hydratwasser usw. von Bedeutung sein.

Dazu wurden die folgenden Versuche durchgeführt:

Die Böden Weihenstephan I und IV (VILSMAYER, in diesem Band) wurden mit Phosphat- bzw. Boratlösungen versetzt und nach dem Trocknen an der Luft der Abbau von DCD untersucht. In beiden Fällen ergab sich eine deutliche Verlangsamung dieses Prozesses (Tab. 1).

Tab. 1: Einfluß von Phosphat bzw. Borat auf den Dicyandiamidabbau im Boden

Table 1: Effect of phosphate and borate on decomposition of dicyandiamide in soils

Vorbehandlung: 600 g Boden + 400 mg P bzw. B/  
9000 ml H<sub>2</sub>O - 48 h schütteln bei  
20 °C, abzentrifugieren, trocknen  
Ansatz: 50 g Boden + 1 mg DCD-N, 60 % d.v. WK,  
14 °C

Böden	pH	Kontrolle mg Rest-DCD-N/50 g Boden	Phosphat	Borat
Weihenstephan I (ul, pH 6.5)	6,5	0,58	0,57	0,79
Weihenstephan IV (sl, pH 5.9)	5,9	0,73	0,93	0,76

GD 5 % 0,03

Zusatz von Schwermetallkomplexbildnern (Pyrrolidindithiocarbonsäure bzw. Thioharnstoff) bewirkte eine noch stärkere Reduzierung des DCD-Umsatzes (Tab. 2).

Tab. 2: Einfluß von Schwermetall-Komplexbildnern auf den Dicyandiamidabbau im Boden

Table 2: Effect of heavy metal chelators on decomposition of dicyandiamide in soils

Vorbehandlung: 600 g Boden + 100 mg Komplexbildner/  
500 ml H<sub>2</sub>O - 6 h schütteln, trocknen  
Ansatz: 50 g Boden + 1 mg DCD-N, 60 % d.v. WK,  
14 °C

Böden	Kontrolle	Pyrrolidindithio- carbonensäure	Thio- harnstoff
	mg Rest-DCD-N/50 g Boden		
Weihenstephan I (ul, pH 6.5)	0,17	0,92	0,81
Weihenstephan IV (sl, pH 5.9)	0,53	0,72	0,79

GD 5 % 0,02

Durch Extraktion des Bodens mit Ammoniumoxalat wurden amorphe Eisenoxide entfernt (SCHWERTMANN, 1964). In einem derartig behandelten Boden war der Abbau von zugesetztem Dicyandiamid mit erheblich langsamer (Tab. 3).

In einer weiteren Versuchreihe wurde der Einfluß des Zusatzes organischer Substanzen wie Grünraups, Stroh und Rindergülle zum Boden geprüft (Tab. 4). Bereits mit normaler Luftzufuhr (= Belüftung) verlief die Umsetzung von DCD wesentlich langsamer. Eine zusätzliche Begasung der Ansätze mit  $N_2$  verstärkte bereits in der Kontrolle, vor allem aber mit Grünraups und Rindergülle, noch diesen Effekt.

Tab. 3: Einfluß von Wasser- bzw. Ammoniumoxalateextraktion des Bodens auf den Dicyandiamidabbau

Table 3: Effect of  $H_2O$  or ammonium oxalate extraction of the soil on decomposition of dicyandiamide

Ansatz: 50 g Boden (ul, pH 6.5), 1 mg DCD-N,  
60 % d.v. WK, 14 °C  
Untersuchung nach 4 Wochen

Rest DCD-N/50 g Boden	
Kontrolle	$NH_4$ -Oxalat
	$H_2O$
0,29	0,28
GD 5 % 0,05	0,83

Tab. 4: Einfluß von organischen Zusätzen auf den Dicyandiamidabbau im Boden

Table 4: Effect of organic additions on decomposition of dicyandiamide in soils

Ansatz: 50 g Boden (ul, pH 5.5) + 1 mg DCD-N,  
60 % d.v. WK, 15 °C  
Zusätze: Grünraups und Stroh 0,5 g TS  
Gülle 2,5 g FS  
Untersuchung nach drei Wochen

	mg Rest-DCD-N/50 g Boden		
	Kontrolle	Grünraups	Stroh Rindergülle
Belüftung	0,24	0,47	0,81
$N_2$ -Begasung	0,29	0,80	0,83
			0,67

GD 5 % 0,07

#### Diskussion

Da Dicyandiamid im Boden schließlich selbst bis zum Nitrat abgebaut wird, wirkt es nicht nur als Nitrifikationshemmstoff, sondern auch als langsam wirkender N-Dünger. Dies wurde bereits früher mangels spezifischer Methoden zur DCD-Bestimmung nur über die N-Aufnahme in Pflanzenversuchen bzw.  $NH_4$ - und  $NO_3$ -Bestimmungen im Boden nachgewiesen (COWIE 1919, AMBERGER und HOFMANN 1953, NÖNMIK 1958, RATHSACK 1978). Wie lange aber DCD als Nitrifikationshemmstoff und ab wann es als N-Dünger wirkt, ist letztlich von der Verweildauer des DCD im Boden abhängig.

Der Zusatz von Phosphat, Borat oder Schwermetallkomplexbildnern führte in jedem Fall zu einer Verlangsamung des DCD-Umsatzes. In gleicher Weise wirkte eine Extraktion von amorphen Eisenoxiden mittels Ammoniumoxalat vor der DCD-Zugabe. Sofern biologische Momente am Abbau von Dicyandiamid betei-

liegt sind, könnte von einem Zusatz organischen Materials eine Stimulierung der biologischen Aktivität und damit Umsetzung von DCD erwartet werden. Das Gegenteil aber trat ein: wahrscheinlich durch Belegung katalytisch wirksamer Oberflächen von Metalloxiden verlief der Abbau von DCD langsamer. Durch die zusätzliche Begasung mit  $N_2$  kam es zu einer noch längeren Verweildauer von Dicyandiamid im Boden. Offensichtlich wurden unter den anaeroben Bedingungen aktive Metalloxide reduziert und damit inaktiviert.

Diese Untersuchungen bestärken damit die These, daß der Abbau des Dicyandiamids bis zum Guanylharinstoff anorganisch-katalytisch erfolgt. Dennoch bleiben noch viele Fragen offen, vor allem zur Ursache der unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeit und der Möglichkeit eines organisch-biologischen Abbaues.

NÖHMNIK, H., 1958: On decomposition of calcium cyanamide and dicyandiamide in the soil. *Acta Agric. Scand.* 8, 404-440

RODGERS, G.A., ASHWORTH, Y., 1982: Bacteriostatic action of nitrification inhibitors. *Can. J. Microbiol.* 28, 1093-1101

RÖHRL, M., 1981: Bestimmung von Dicyandiamid in dicyandiamidhaltigem Ammonsulfat mit Hilfe der HPLC. Vortrag VUFA Trier, 15.9.1981

RATHSACK, K., 1967: Das Wesen der langanhaltenden Wirkung des Kalkstickstoffs. Jahreshauptversammlung der Forschungsgemeinschaft der Kalkstickstoff-erzeuger in Frankfurt/Main

RATHSACK, K., 1978: Die nitrifizierende Wirkung des Dicyandiamids. *Landw. Forsch.* 31, 347-358

SCHWERTMANN, U., 1964: The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernähr. Düng.* Bodenkd. 105, 194-202

VILSMEIER, K., 1984: Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in Bodenextrakten mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie. *Z. Pflanzenern. Bodenkd.* 147, im Druck

#### Literatur

AMBERGER, A. und HOFMANN, Ed., 1953: Zur Frage der Wirkung von Dicyandiamid auf den Pflanzenertrag. *Z. f. Acker- u. Pflanzenbau* 97, 221-230

AMBERGER, A., VILSMEIER, K., 1979: Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Böden. *Z. Pflanzenernähr. u. Bodenkd.* 142, H. 6, 778-785

AMBERGER, A., VILSMEIER, K., 1982: Mineralisierung von  $15N$ -Düngerstickstoff aus Wurzelextrakten und Boden. *Z. Landw. Forsch.* 35, H. 1-2, 146-150

COWIE, G.A., 1919: Decomposition of cyanamide and dicyandiamide in the soil. *J. Agric. Sci.* 9, 113-136