

114

Sonderdruck aus

Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde

143. Band, Heft 1, Seite 113–118

Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (Bergstr.)

Dicyandiamidabbau im Boden in Abhängigkeit von der Temperatur

K. Vilsmeier

Dicyandiamidabbau im Boden in Abhängigkeit von der Temperatur

K. Vilsmeier

Lehrstuhl für Pflanzenernährung der Technischen Universität München, 8050 Freising-Weihenstephan

Herrn Prof. Dr. A. Amberger zum 60. Geburtstag gewidmet

Eingegangen: 12. 6. 1979 Angenommen: 9. 10. 1979

Zusammenfassung – Summary

Der Abbau von Dicyandiamid wurde im Boden (suL, pH 6.2, 0.13 % N) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

1. Dicyandiamid (DCD) (20 mg DCD-N/100 g Boden) wurde mit steigender Temperatur (10°–90°C) zunehmend schneller in Guanylharnstoff überführt. Nach 20 Tagen waren 14–100 % des eingesetzten DCD umgesetzt.

Geringe Mengen DCD (0.67 bzw. 1.34 mg DCD-N/100 g Boden) wurden bei 8°–20°C innerhalb von 20–80 Tagen völlig abgebaut.

2. Guanylharnstoff wurde über Guanidin zu Ammonium abgebaut. Mit ansteigender Temperatur im Bereich von 10°–30°C wurde der Umsatz erhöht; höhere Temperaturen (bis zu 70°C) führten zu einer Akkumulation von Guanidin.

Effect of temperature on the breakdown of dicyandiamide in the soil

The breakdown of dicyandiamide in a soil (sandy silty loam, pH 6.2, 0.13 % N) was investigated in relation to temperature.

1. The rate of conversion of dicyandiamide (DCD) (20 mg DCD-N/100 g soil) to guanylurea increased with rising temperature (10°–90°C). After 20 days, 14–100 % of the added DCD was metabolized.

Small amounts of DCD (0.67 resp. 1.34 mg DCD-N/100 g soil) were broken down completely within 20–80 days at 8°–20°C.

2. Guanylurea was transformed to guanidine and then to ammonium. Increasing temperature in the region of 10° and 30°C accelerated the transformation. At higher temperatures (up to 70°C) an accumulation of guanidine occurred.

Einleitung

Dicyandiamid (DCD) ist ein wirksamer Nitrifikationshemmstoff (Rathsack 1967 und 1978, Amberger und Gutser 1978, Vilsmeier und Amberger 1978, Amberger und Gutser 1979, Amberger und Vilsmeier 1979a). Aus der Anwendung von DCD ergibt sich die Frage: welche Metaboliten entstehen – neben dem bereits bekannten Guanylharnstoff (GuHa) – im Verlaufe des Dicyandiamidabbaues und welche Parameter haben darauf besonderen Einfluß? Die Hemmung der Nitrifikation kann nur so lange anhalten, wie DCD vorhanden ist; dem Abbauprodukt Guanylharnstoff kommt keine nitrifikationshem-

mende Wirkung zu (*Rathsack* 1967 sowie eigene unveröffentlichte Ergebnisse 1978). In einer früheren Arbeit (*Amberger* und *Vilsmeier* 1979b) haben wir den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Umsatz von Dicyandiamid untersucht; im folgenden soll der Einfluß der Bodentemperatur behandelt werden.

Material – Methodik – Versuchsanstellung

Material und Versuchsanstellung sind bereits ausführlich beschrieben worden (*Amberger* und *Vilsmeier* 1979b). Einem sandigen schluffigen Lehm (Boden Mühlfeld), pH (CaCl₂) 6.2, N 0.13 %, C 1.09 %) wurden 20 mg DCD-N als Lösung zu 100 g Boden zugesetzt und nach 5 – 10 – 20 – 40 – 60 und 100 Tagen Bebrütung bei 10°–90°C der Abbau des DCD untersucht.

In einem weiteren Versuch wurde die DCD-Zugabe variiert (0.67 bzw. 1.34 mg DCD-N/100 g Boden).

Die Bodenfeuchtigkeit betrug in beiden Versuchen 40 bzw. 50 % der vollen Wasserkapazität (d. v. WK).

Analytische Bestimmung:

Dicyandiamid: kolorimetrisch mit 1-Naphtol und Diacetyl bei 540 nm (*Vilsmeier* 1979).

Guanylharnstoff: kolorimetrisch mit Nickelsulfat (SKW 1974) und titrimetrisch nach alkalischer Hydrolyse und Destillation als Ammoniak (Extraktion mit 1 n KCl).

Ammonium: mit ionenselektiver Elektrode.

DCD, GuHa und Guanidin (Gu) wurden zusätzlich dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen (*Hofmann* und *Wünsch* 1958).

Ergebnisse

Die Abbaugeschwindigkeit des DCD ist Abb. 1 zufolge sehr wesentlich von der Temperatur abhängig. Die Hälfte des vorgelegten DCD ist bei 30°C schon nach etwa 30 Tagen umgesetzt, bei 10°C aber noch über 100 Tage hinweg erhalten.

Mit steigender Temperatur und damit steigendem DCD-Umsatz treten im Verlaufe der Bebrütung Guanylharnstoff und Ammonium auf (Tab. 1). Nach 40 bzw. 60 Tagen liegen bei 18°C maximal 25 %, bei 50°C 60 % des vorgelegten DCD als GuHa vor. Die Summenwerte aus DCD, GuHa und Ammonium für die einzelnen Untersuchungszeitpunkte weisen größere Schwankungen auf, die auf einen unterschiedlichen Umsetzungsverlauf in den einzelnen Gefäßen (für jede Analyse wurde ein Ansatz verwendet) und eine größere Fehlerschwankung in der Guanylharnstoffbestimmung zurückzuführen sind.

Die Ammoniumbildung steigt bis 30°C an, bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt zwar der GuHa-Gehalt noch zu, nicht aber der Ammoniumgehalt. Dagegen tritt nunmehr bei 50° und 70°C vom 60. Tag an eindeutig Guanidin auf (Abb. 2), ein von *Rathsack* (1955) postulierter Metabolit des Guanylharnstoffs, den nachzuweisen erstmalig in diesem Versuch gelungen ist.

In einem weiteren Versuch mit wesentlich geringeren Dicyandiamidkonzentrationen (0.67 bzw. 1.34 mg DCD-N/100 g Boden) untersuchten wir lediglich den Rückgang (=

Ansatz: 100g Boden + 20 mg DCD-N als Lösung, 40% d v WK,
verschiedene Temp. (°C)

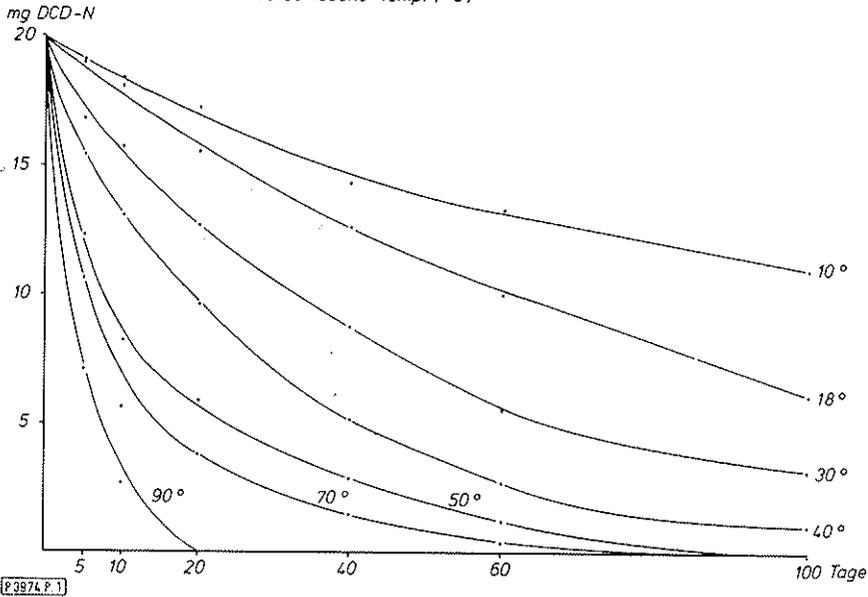


Abbildung 1: Dicyandiamid-Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur
Figure 1: Effect of temperature on the breakdown of dicyandiamide

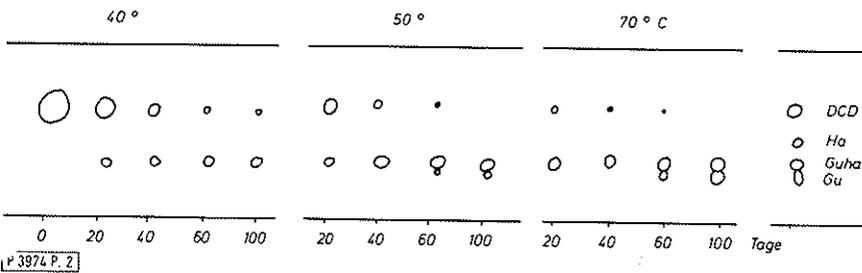


Abbildung 2: Dicyandiamid-Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur (Dünnschichtchromatogramm)
Figure 2: Effect of temperature on the breakdown of dicyandiamide (thin layer chromatogram)

Abbau) des DCD in Abhängigkeit von unter praktischen Bedingungen möglichen Bodentemperaturen (8°, 14° und 20°C) (Tab. 2). Auch hierbei zeigt sich, daß vor allem mit steigender Temperatur der Dicyandiamidgehalt im Verlaufe der Bebrütung rasch abnimmt. Während bei 8°C über 80 Tage hinweg kaum eine Veränderung der DCD-Konzentration festzustellen ist, setzt bei 14°C zwischen 40 und 60 Tagen und bei 20°C schon zwischen 20 und 40 Tagen ein stärkerer Dicyandiamidabbau ein.

Tabelle 1: Guanylharnstoff- und Ammoniumbildung aus Dicyandiamid in Abhängigkeit von der Temperatur; Ansatz: 100 g Boden + 20 mg DCD-N als Lösung, 40 % d. v. WK**Table 1:** Effect of temperature on guanlyurea and ammonium formation from dicyandiamide

(mg N/Ansatz)												
Unter- suchung nach Tagen	10°				18°				30°			
	DCD	GuHa	NH ₄	Σ	DCD	GuHa	NH ₄	Σ	DCD	GuHa	NH ₄	Σ
20	17.2	–	1.2	18.4	15.5	2	1.5	19.0	12.7	4	3.0	19.7
40	14.3	3	1.3	18.6	12.6	4	1.7	18.3	8.8	6	3.9	18.7
60	13.3	4	0.9	18.2	10.0	5	2.5	17.5	5.5	9	4.5	19.0
100	11.0	1	2.0	14.0	6.1	6	3.5	15.6	3.2	9	6.2	18.4

(mg N/Ansatz)												
Unter- suchung nach Tagen	40°				50°				70°			
	DCD	GuHa	NH ₄	Σ	DCD	GuHa	NH ₄	Σ	DCD	GuHa	NH ₄	Σ
20	9.6	6	1.2	16.8	5.9	7	1.2	14.1	3.8	9	0.8	13.6
40	5.2	9	2.8	17.0	2.9	12	1.1	16.0	1.5	–	2.0	–
60	2.7	–	4.1	–	1.2	12	2.4	15.6	0.5	11	2.8	14.3
100	1.1	8	5.0	14.1	0	9	3.5	12.5	0	7	4.9	11.9

Diskussion

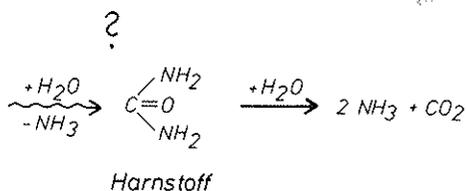
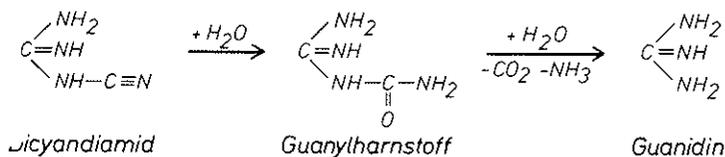
Aus diesen Versuchen ergibt sich ein sehr starker Einfluß der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit des Dicyandiamids, d. h. mit Erhöhung der Temperatur bis auf 90°C steigt die Umsatzrate des DCD unvermindert an. Anders verläuft dagegen der Abbau des Guanylharnstoffs, der aus Dicyandiamid durch Wasseranlagerung gebildet wird (*Amberger und Vilsmeier 1979b*): bei Temperaturen von 50° bzw. 70°C kommt es nämlich zu einer Anreicherung an GuHa, d. h. der Abbau erfolgt langsamer als die anorganisch-katalytische Bildung aus dem DCD. Dieses Verhalten bestärkt uns in der

Tabelle 2: Dicyandiamidabbau in Abhängigkeit von der Temperatur; Ansatz: 100 g Boden + 0.67 bzw. 1.34 mg DCD-N als Lösung zugesetzt. 50 % d. v. WK

Table 2: Effect of temperature on the breakdown of dicyandiamide

Untersuchung nach Tagen	8°	14°	20°	8°	14°	20°
	Vorgabe: 0.67			Vorgabe: 1.34		
20	0.6	0.6	0.6	1.4	1.4	1.4
40	0.6	0.6	0.3	1.3	1.2	0.3
60	0.6	0.4	0.1	1.3	1.0	0.1
0	0.5	0.2	0	1.1	0.6	0

bereits früher ausgesprochenen Vermutung, daß GuHa überwiegend biologisch-enzymatisch weiter abgebaut wird (Amberger und Vilsmeier 1978). Auch der Abbau des von Rathsack bereits 1955 als Zwischenprodukt postulierten, von uns erstmalig nachgewiesenen Guanidin wird durch höhere Temperaturen verlangsamt. Allerdings ist die Trennung im Chromatogramm derzeit noch nicht vollständig gelungen. Zwischen 10° und 40°C verläuft dagegen der Umsatz von Guanidylharnstoff über Guanidin zu Ammonium vermutlich so schnell, daß Guanidin analytisch nicht erfaßt werden kann. Bei höheren Temperaturen (50° und 70°C) kommt es dagegen zu einer bis jetzt nur qualitativ nachgewiesenen Guanidinanhäufung. Diese Beeinträchtigung der Abbaugeschwindigkeit des Guanidin durch höhere Temperaturen dürfte ebenfalls auf einen vorwiegend biologischen Umsatz hinweisen.



P 3974 P. 3

Abbildung 3: Dicyandiamidabbau im Boden

Figure 3: Breakdown of dicyandiamide in the soil

Der Abbau des Dicyandiamids bis zum Guanidin (Abb. 3) konnte demnach tatsächlich entsprechend den Vorstellungen von *Rathsack* (1955) experimentell aufgeklärt werden. Harnstoff, als mögliches Zwischenprodukt, konnte in keinem Fall nachgewiesen werden, wohl wegen der ubiquitär hohen Ureaseaktivität, die den vom Guanidin relativ langsam angelieferten Harnstoff sofort zu Ammonium umsetzt.

Dagegen scheidet eine GuHa- bzw. Gu-Bildung aus Cyanamid und Harnstoff bzw. Ammonium nach unseren Versuchen aus. Die bei 50° und 70°C wiedergefundenen Mengen von 60–80 % des vorgegebenen DCD dürften sich durch ebenfalls vorhandenes Guanidin noch erhöhen.

Mit zunehmender Temperatur vermindert sich die Dauer der Nitrifikationshemmung durch den beschleunigten Abbau von DCD im Boden. Auf der Basis tatsächlich möglicher DCD-Konzentrationen von 0.67 bzw. 1.34 mg DCD-N/100 g Boden ($\hat{=}$ 15–30 kg DCD/ha) ist demnach eine nitrifikationshemmende Wirkung bei 8°C über 80 Tage, bei 20°C jedoch nur über 20–40 Tage hinweg zu erwarten (eine gleichmäßige Verteilung von gelöstem DCD vorausgesetzt). Für den Umsatz von DCD konnten wir aber auch unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten in verschiedenen Böden feststellen (erste Andeutung *Amberger* und *Vilsmeier* 1979b), was auf den Einfluß auch noch anderer Faktoren hinweist.

Literatur

- Amberger, A. u. R. Gutser* (1978): Umsatz und Wirkung von Harnstoff-Dicyandiamid- sowie Ammonsulfat-Dicyandiamid-Produkten zu Weidelgras und Reis. Z. Pflanzenernähr., Bodenkd., **141**, 553–566.
- Amberger, A. u. R. Gutser* (1979): Zur N-Wirkung von Rindergülle mit Dicyandiamidzusatz zu Weidelgras. Z. Acker- und Pflanzenbau, **148**, 198–204.
- Amberger, A., u. K. Vilsmeier* (1978): Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand I. Mechanismus des Cyanamidabbaues unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit. Z. Pflanzenernähr., Bodenkd., **141**, 665–676.
- Amberger, A., u. K. Vilsmeier* (1979a): Hemmung der Nitrifikation des Güllestickstoffs durch Dicyandiamid. Z. Acker- und Pflanzenbau, **148**, 239–246.
- Amberger, A., u. K. Vilsmeier* (1979b): Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Böden. Z. Pflanzenernähr., Bodenkd. **142**, 778–785.
- Hofmann, Ed., u. A. Wunsch* (1958): Die Verwendung von Nitroprussidreagenz in der Papierchromatographie. Naturwiss., **45**, 338.
- Rathsack, K.* (1955): Über Umsetzungsprodukte des Cyanamids im Boden. Landw. Forschung **7**, SH 6, 116–123.
- Rathsack, K.* (1967): Vortrag auf der Jahreshauptversammlung der Kalkstickstoffherzeuger. Frankfurt/Main-Höchst.
- Rathsack, K.* (1978): Die nitrifizierende Wirkung des Dicyandiamids. Landw. Forschung **31**, 34–358.
- SKW (1974): Produktstudie Dicyandiamid
- Vilsmeier, K.* (1979): Kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Böden. Z. Pflanzenernähr., Bodenkd. **142**, 792–798.
- Vilsmeier, K., u. A. Amberger* (1978): Modellversuche zum Umsatz von gemahlenem Kalkstickstoff und Perlkalkstickstoff in Abhängigkeit von Bodenfeuchtigkeit und Applikationsform. Z. Acker- und Pflanzenbau **147**, 68–77.