

Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Böden

A. Amberger und K. Vilsmeier*

Lehrstuhl für Pflanzenernährung der Technischen Universität München-Weihenstephan

*Prof. Dr. Anton Amberger und Dr. Klaus Vilsmeier, Lehrstuhl f. Pflanzenernährung der Technischen Universität München, 8050 Freising-Weihenstephan

Eingegangen: 23. 11. 1978

Angenommen: 13. 3. 1979

Zusammenfassung – Summary

Es wurden Versuche zum Abbau von Dicyandiamid in Gegenwart von Metalloxiden in Quarzsand und Böden unter verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen durchgeführt mit folgenden Ergebnissen:

1. Dicyandiamid blieb in Quarzsand ohne Metalloxidzusatz über 100 Tage hinweg unverändert.
2. In Gegenwart von amorphem Eisen(III)-hydroxid wurden nach 5 Tagen ca. 50 % und nach 40 Tagen ca. 90 % des vorgelegten Dicyandiamids in Guanlylharnstoff überführt. Die Umsatzrate war je nach Metalloxid unterschiedlich und bei relativ geringer Feuchtigkeit am höchsten. Weitere Metaboliten wurden nicht nachgewiesen.
3. In zwei verschiedenen Böden erfolgte der Dicyandiamidabbau ebenfalls zu Guanlylharnstoff, jedoch wesentlich langsamer und weitergehend bis zum Ammonium. Etwa 20–70 % der zugegebenen Menge war nach 100 Tagen abgebaut.
4. Je feuchter der Boden war, umso langsamer erfolgten der Abbau des Dicyandiamids, umso schneller aber der des Guanlylharnstoffs und die Bildung von Ammonium.
5. In Gegenwart von Dicyandiamid war keine Nitratbildung festzustellen.

Breakdown of Dicyandiamide in quartz sand and soils

Under different moisture conditions the breakdown of dicyandiamide (DCD) was investigated in quartz sand with metal oxides and in soils.

1. In quartz sand without metal oxides DCD did not change over 100 days.
2. In the presence of amorphous Fe(III)-hydroxide DCD was transformed to guanlylurea after 5 days to 50 % and after 40 days to 90 %. The transformation rate depended on the kind of metal oxides and increased with low humidity. Other metabolites were not detected in quartz sand medium.
3. In two soils (pH 6.5, 6.3; sandy silty loam and sand) the breakdown of DCD to guanlylurea followed the same pattern, but continued to ammonium. About 20 – 70 % of the added amount was transformed within 100 days.
4. With increasing soil moisture the transformation of DCD to guanlylurea was slower, but the further breakdown to ammonium increased.
5. As long as DCD was present the formation of nitrate was blocked.

Einleitung

In unseren Versuchen zum Abbau von Kalkstickstoff bzw. Cyanamid in Quarzsand und Böden (*Amberger* und *Vilsmeier*, 1978; *Vilsmeier* und *Amberger*, 1978b) waren große Mengen an Dicyandiamid (DCD) (bis zu 50 % der vorgegebenen Cyanamidmenge) aufgetreten.

Daraus ergaben sich für uns folgende Fragen:

1. Ist ein anorganisch-katalytischer Abbau von DCD möglich – analog dem Cyanamidabbau in Gegenwart von Metalloxiden?
2. Welche Metaboliten treten dabei auf in Abhängigkeit von Metalloxidart und Feuchtigkeit?
3. Wie verläuft der DCD-Abbau in natürlichen Böden in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit?

Nach dem von *Rathsack* (1955) aufgestellten Abbauschema soll Dicyandiamid über Guanylharnstoff (GuHa) und Guanidin (Gu) zu Harnstoff (Ha) und weiter zu Ammonium metabolisiert werden, jedoch liegen in der Literatur darüber bisher keinerlei Versuche vor, aus denen quantitative Angaben über diese postulierten Vorgänge zu entnehmen wären. Wohl weiß man, daß der Abbau von DCD insgesamt sehr langsam erfolgt (*Scheffer* u. *Hardt*, 1952; *Amberger* u. *Hofmann*, 1953; *Nömmik*, 1958; *Rathsack*, 1978). Die Frage einer anorganisch-katalytischen Umwandlung ist bisher nur spekulativ angedeutet worden (*Prasad* et al., 1971; *Schmalfuß*, 1938).

In Versuchen mit Quarzsand haben wir daher die Möglichkeit einer anorganisch-katalytischen Umsetzung von DCD in Gegenwart von Metalloxiden geprüft (analog *Amberger* u. *Vilsmeier*, 1978) und dabei von vornherein biologische Einflüsse ausgeschaltet. In den später folgenden Versuchen mit natürlichen Böden war eine Unterscheidung zwischen anorganisch-katalytischen und biologisch-enzymatischen Umsetzungen dagegen nicht möglich.

Material – Methodik – Versuchsanstellung

Material, Methodik und Versuchsanstellung entsprechen im wesentlichen den bereits beschriebenen Abbauversuchen mit Cyanamid bzw. Kalkstickstoff (*Amberger* u. *Vilsmeier*, 1978 u. 1979; *Vilsmeier* u. *Amberger*, 1978 a u. b). Anstelle von Kalkstickstoff bzw. Cyanamid wurden in den folgenden Modellversuchen 20 mg Dicyandiamid-N zu Quarzsand als Lösung gegeben bzw. zum Boden in fester Form zugesetzt und eingemischt. Es wurden die Böden Mühlfeld und Kreithof (Kenndaten dazu: s. *Amberger* u. *Vilsmeier*, 1979) verwendet.

Die Methodik wurde folgendermaßen erweitert:

Bestimmung von Dicyandiamid: photometrisch mit 1-Naphtol und Diacetyl bei 540 nm nach *Vilsmeier* (1979)

Ergebnisse**1. Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Dicyandiamid an Metalloxiden in Quarzsand in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit**

Im Kontrollversuch ohne Metalloxid ergibt sich während der gesamten Versuchsdauer von 100 Tagen keine Veränderung des Dicyandiamids bei unterschiedlichem Wasseranteil (Tab. 1).

Tabelle 1: Dicyandiamidabbau in Gegenwart von Ocker bzw. Rost während 100 Tagen

Ansatz: 100 g Quarzsand + 0.5 g MeO + 20 mg DCD-N, 18°C

Table 1: Breakdown of dicyandiamide in presence of ochre resp. rust after 100 days

Wassergabe in % d. v. WK	ohne Metalloxid	Ocker	Rost
	mg DCD-N/Ansatz		
5	20.0	19.3	18.6
50	19.9	19.7	19.9
150	20.1	19.9	20.2

In Gegenwart von amorphem Eisen(III)-hydroxid und geringen Wassermengen (5 % der vollen Wasserkapazität (d. v. WK)) im Reaktionsmedium sind nach 5 Tagen bereits 53 %, nach 40 Tagen 89 % des vorgelegten Dicyandiamids abgebaut und quantitativ in Guanylarnstoff überführt (Abb. 1). Eine weitere Veränderung des verbliebenen Dicyandiamids findet im Zeitraum von 100 Tagen nicht mehr statt. Nach etwa 40 Tagen läßt das Eisen(III)-hydroxid eine Farbänderung (von braun nach rot) erkennen, mit der offenbar auch ein Aktivitätsverlust verbunden ist. Durch größeren Wasserzusatz (50 % bzw. 150 % d. v. WK) wird der Umsatz erheblich verzögert. Analog der Wasseranlagerung an das Cyanamid unter Bildung von Harnstoff erfolgt also auch eine Wasseranlagerung an das Dicyandiamid unter Bildung von GuHa. Weitere Metaboliten wie Guanidin, Harnstoff und Ammonium (entsprechend dem von *Rathsack* (1955) postulierten Schema) sind unter den gewählten Versuchsbedingungen innerhalb von 100 Tagen nicht festzustellen, wie dünn-schichtchromatographische Untersuchungen gezeigt haben. Die pH-Werte liegen anfangs bei 6.0 und steigen mit zunehmender Bildung von Guanylarnstoff bis auf 7.4 an. Eine schon früher für den Cyanamidabbau festgestellte geringe katalytische Aktivität von Ocker bzw. Rost (*Amberger u. Vilsmeier*, 1978) führt im Falle des Dicyandiamids nur zu sehr geringen Veränderungen. In 100 Tagen werden bei geringer Feuchtigkeit (5 % d. v. WK) maximal nur 7.5 % des vorgelegten Dicyandiamids in Guanylarnstoff überführt; bei höherem Wasseranteil kommt der DCD-Abbau dagegen nahezu völlig zum Stillstand (Tab. 1). Diese Aussagen konnten durch zusätzliche dünn-schichtchromatographische Untersuchungen belegt werden. Die pH-Werte ändern sich nicht wesentlich (6.0–6.5).

Die katalytische Aktivität der Metalloxide, im Hinblick auf die Wasseranlagerung an das Dicyandiamid, ist unterschiedlich (Tab. 2). Die für den Cyanamidabbau (*Vilsmeier u.*

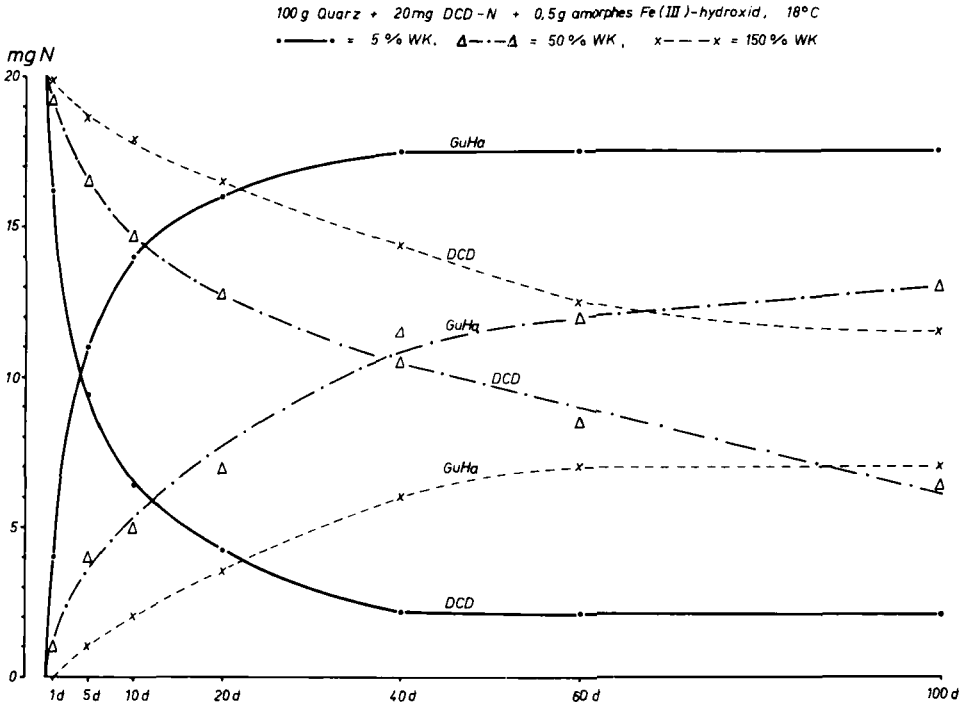


Abbildung 1: Dicyandiamid-Abbau in Quarzsand in Gegenwart von amorphem Fe(III)-hydroxid
 100 g Quarz + 20 mg DCD-N + 0,5 g amorphes Fe(III)-hydroxid, 18°C

Figure 1: Breakdown of dicyandiamide in quartz sand with amorphous Fe(III)-hydroxide

Tabelle 2: Dicyandiamidabbau in Gegenwart von Metalloxiden nach 10 Tagen
 Ansatz: 100 g Quarzsand + 0.5 g MeO + 20 mg DCD-N, 5 % d. v. WK, 18°C

Table 2: Breakdown of dicyandiamide in presence of metal oxides after 10 days

Metalloxid	DCD	GuHa	Ha	NH ₄ ⁺
		mg N/Ansatz		
amorphes Fe(III)-hydroxid	6.4	14.0	0.0	0.1
MnO(OH) ₂	9.9	10.0	0.0	0.0
Cu(OH) ₂	13.3	6.0	0.0	0.0
Zn(OH) ₂	18.0	2.0	0.0	0.0
Rost	19.9	0.0	0.0	0.0
Ocker	20.0	0.0	0.0	0.1
Mn(OH) ₂	20.1	0.0	0.0	0.1

Amberger, 1978a) als sehr aktiv festgestellten Hydroxide $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ erweisen sich für den DCD-Abbau dem amorphen Eisen(III)-hydroxid gegenüber als deutlich unterlegen. Dagegen ist $\text{MnO}(\text{OH})_2$ sehr wirksam.

Diese Versuche beweisen somit, daß in einem biologisch inerten Medium der erste Schritt des Dicyandiamidumsatzes analog dem des Cyanamids verläuft, nämlich über eine durch Metalloxide katalysierte Wasseranlagerung unter Bildung von Guanylharnstoff.

2. Dicyandiamidabbau in Böden in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit

Ähnlich den früheren Versuchen zum Kalkstickstoffabbau (*Amberger u. Vilsmeier, 1979*) haben wir den Abbau von DCD in zwei Böden unter verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen untersucht.

Boden Mühlfeld (suL, pH 6.5)

In diesem biologisch tätigen Boden von schwach saurer Reaktion verläuft der Abbau des DCD insgesamt gesehen sehr langsam mit relativ geringen Unterschieden entsprechend der Bodenfeuchtigkeit (Abb. 2). Innerhalb der ersten 60 Tage ergibt sich ein dem

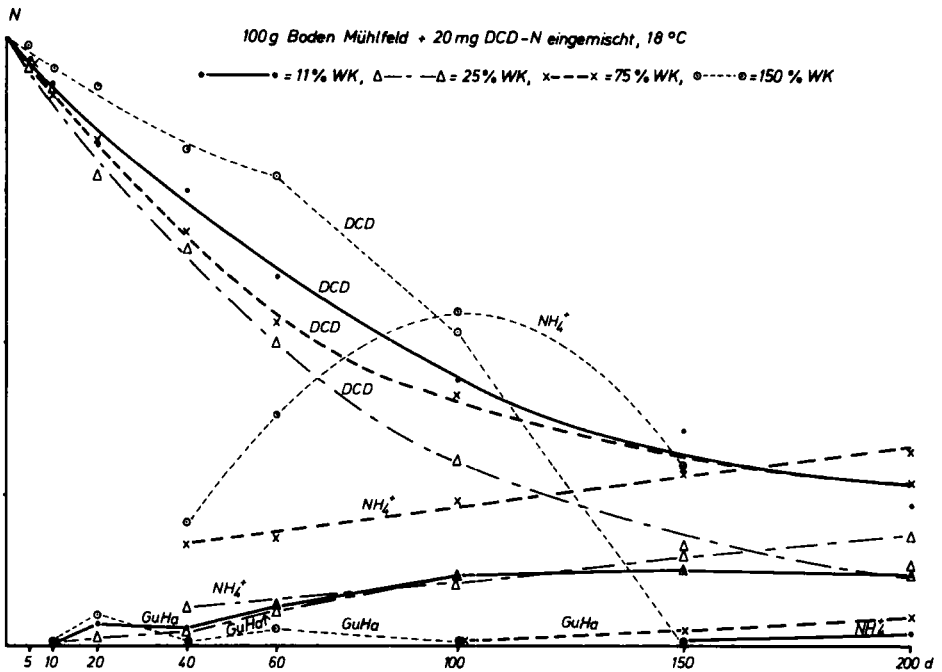


Abbildung 2: Dicyandiamid-Abbau im Boden in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit
100 g Boden Mühlfeld + 20 mg DCD-N eingemischt, 18 °C

Figure 2: Breakdown of dicyandiamide depending on soil moisture

Cyanamidabbau ähnliches Bild (Amberger u. Vilsmeier, 1978 u. 1979; Vilsmeier u. Amberger, 1978; d. h. je feuchter der Boden ist, um so langsamer verläuft die Umwandlung des DCD. Bei 25 % d. v. WK geht diese Umsetzung am schnellsten, im lufttrockenen Boden (11 % d. v. WK) ist sie dagegen verzögert. Nach 60 Tagen sind somit in der Regel 40 – 50 %, unter staunassen Bedingungen aber nur 22 % des vorgegebenen Dicyandiamids abgebaut. Eine dann folgende starke Beschleunigung mit dem Ergebnis eines vollständigen Dicyandiamidabbaues nach 150 Tagen ist derzeit noch nicht zu erklären. In den übrigen Versuchsvarianten verbleiben nämlich selbst nach 200 Tagen noch 13 – 27 % der ursprünglich zugegebenen Dicyandiamidmenge. Aus dünnschichtchromatographischen Untersuchungen geht hervor, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in diesem Zeitraum ausschließlich GuHa nachgewiesen werden konnte. Im Wasserextrakt werden allerdings nach unseren Untersuchungen nur ca. 20 % des im Boden vorhandenen Guanylharnstoffs erfaßt. Je feuchter das Reaktionsmedium ist (75 % bzw. 150 % d. v. WK), um so schneller wird GuHa weiter abgebaut. Guanidin, Harnstoff oder andere Metaboliten treten nicht auf. Die Ammoniumentwicklung haben wir erst vom 40. Tage an verfolgt. Sie steigt bei mäßiger Feuchtigkeit (25 bis 75 % d. v. WK) langsam an und erreicht nach 200 Tagen 3.6 bzw. 6.4 mg NH_4^+ -N. Im lufttrockenen Boden (11 % d. v. WK) wird nur sehr wenig (0.4 mg NH_4^+ -N), im staunassen Boden dagegen am meisten und zwar schon früh gebildet (nach 100 Tagen bereits 11 mg NH_4^+ -N). Eine Nitrifikation des Ammoniums kann wegen der stark nitrifikationshemmenden Wirkung des DCD nicht erwartet werden. Die pH-Werte steigen in dem Maße, in dem Guanylharnstoff bzw. Ammonium gebildet werden geringfügig an (auf 7.2 bzw. maximal 7.8).

Boden Kreithof (S, pH 6.3)

In diesem sandigen Boden nimmt die Umsetzung des Dicyandiamids in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit einen ähnlichen Verlauf (Abb. 3) wie im Boden Mühlfeld, d. h. je weniger feucht der Boden ist, um so schneller erfolgt der Dicyandiamidabbau (Ausnahme wiederum 11 % d. v. WK = lufttrocken). Insgesamt verläuft allerdings die Umwandlung noch wesentlich langsamer. Nach 200 Tagen sind erst 40 – 54 % des vorgegebenen DCD umgesetzt. Die Menge an festgestelltem Guanylharnstoff ist mit maximal 2.5 mg N ebenfalls geringer als im Boden Mühlfeld; die tatsächlichen Werte dürften aber weit höher liegen, bedingt durch starke Sorption. Auch in diesem Versuch bestätigt sich der raschere Umsatz des GuHa speziell unter feuchteren Bedingungen (75 % und 150 % d. v. WK). Diese Tatsache kommt auch in einer entsprechenden Ammoniumentwicklung (bis zu 200 Tagen) zum Ausdruck. Nitrat ist wiederum während der gesamten Versuchsdauer nicht aufgetreten. Die pH-Werte steigen etwas stärker an, bedingt durch die geringere Pufferkapazität dieses Bodens, nämlich von pH 6.3 auf pH 7.8. Außer Guanylharnstoff waren keine weiteren Metaboliten dünnschichtchromatographisch nachzuweisen.

Diskussion

In den Versuchen mit Quarzsand erfolgt in Gegenwart von Metalloxiden bzw. -hydroxiden eine Wasseranlagerung an das Dicyandiamid unter Bildung von Guanylharn-

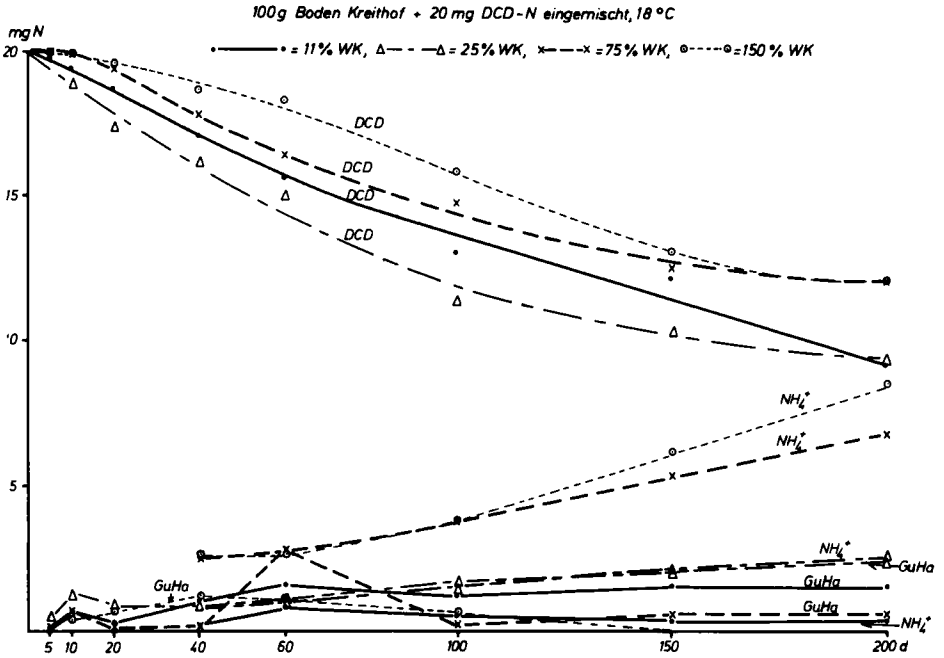


Abbildung 3: Dicyandiamid-Abbau im Boden in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit
Figure 3: Breakdown of dicyandiamide depending on soil moisture

stoff. Die Umsatzrate verläuft metalloxidspezifisch, wobei sicherlich auch die Oberfläche der Oxide eine Rolle spielt. Höchste Abbauraten werden erzielt durch amorphes Eisen(III)-hydroxid bei geringer Feuchtigkeit. Andere Reaktionsprodukte treten nicht auf. Der weitere Abbau des GuHa erfolgt vermutlich auf biologischem Wege.

Im Boden zeigt die Umsetzung von DCD zu GuHa keine erkennbaren Unterschiede. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist von Feuchtigkeit und Bodeneigenschaften abhängig. Die höchsten Abbauraten werden mit 25 % d. v. WK erreicht, was ca. 5 % d. v. WK in Quarzsand wegen der dort nahezu fehlenden Wasserbindung entspricht. Der Guanlylharnstoff wird im Boden weiter und unter anaeroben Bedingungen bedeutend schneller abgebaut, womit die Ergebnisse der International Rice Commission 1966 ref. bei Prasad et al. (1979) bestätigt werden. Nömmik (1958) hat unter vergleichbaren Bedingungen von einer, gegenüber Guanlylharnstoff, schnelleren Ammonifikation des Guanidins berichtet, was mit ein Grund dafür sein könnte, daß in unseren Versuchen kein Guanidin, wohl aber Ammonium aufgetreten ist. Der Weg vom GuHa – eventuell über Guanidin und Harnstoff bis zum Ammonium – bedarf aber noch eingehender Aufklärung.

Die nach 100 bzw. 200 Tagen bisher ermittelten N-Fractionen weisen vor allem im Boden Mühlfeld große Fehlbeträge zum Gesamt-N auf (bis zu ca. 60 % des eingesetzten DCD-N). Der Grund dafür liegt zum einen in der sehr schlechten Recoveryquote von GuHa aufgrund dessen starker Sorption und zum anderen sicher in Immobilisierungsvorgängen.

Literatur

- Amberger, A., und Hofmann, Ed.* (1953): Zur Frage der Wirkung von Dicyandiamid auf den Pflanzenertrag. *Z. Acker- u. Pflanzenbau* **97**, 221–230
- Amberger, A. und Vilsmeier, K.* (1978): Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. I. Mechanismus des Cyanamidabbaues unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit. *Z. Pflanzenern., Bodenkd.* **141**, 665–676
- Amberger, A. und Vilsmeier, K.* (1979): Umsetzungen von Kalkstickstoff in Quarzsand und verschiedenen Böden. *Z. Acker- u. Pflanzenbau* **148**, 1–12
- Nömmik, H.* (1958): On Decomposition of Calcium Cyanamide and Dicyandiamide in the Soil. *Acta Agric. Scand.* **8**, 404–440
- Prasad, R., Rajale, G. B., and Lakhdive, B. A.* (1971): Nitrification Retarders and Slow-Release Nitrogen Fertilizers. *Adv. Agron.* **23**, 337–383
- Rathsack, K.* (1955): Über Umsetzungsprodukte des Cyanamids im Boden. *Landw. Forsch.* **7**, Sh. 6, 116–123
- Rathsack, K.* (1978): Die nitrifizide Wirkung des Dicyandiamids. *Landw. Forsch.* **31**, 347–358
- Scheffer, F. und Hardt, H. K.* (1952): Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Kalkstickstoffformen und des Dicyandiamids auf den Pflanzenertrag. *Z. Pflanzenern., Bodenkd.* **101**, 9–21
- Schmalfuß, K.* (1938): Der Abbau des Cyanamids. *Bodenkd. u. Pflanzenern.* **54/55**, 273–305
- Vilsmeier, K.* (1979): Kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Böden. *Z. Pflanzenern., Bodenkd.* **142**, 792–798
- Vilsmeier, K. und Amberger, A.* (1978 a): Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. II. Cyanamidabbau unter dem Einfluß von Metalloxiden und Temperatur. *Z. Pflanzenern., Bodenkd.* **141**, 677–685
- Vilsmeier, K. und Amberger, A.* (1978 b): Modellversuche zum Umsatz von gemahltem Kalkstickstoff und Perlkalkstickstoff in Abhängigkeit von Bodenfeuchtigkeit und Applikationsform. *Z. Acker- u. Pflanzenbau* **147**, 68–77