

Umsetzung von Cyanamid, Harnstoff und Ammonsulfat in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchtigkeit

K. Vilsmeier und A. Amberger

Lehrstuhl für Pflanzenernährung der Technischen Universität München-Weihenstephan

Eingegangen: 2. 1. 1979

Angenommen: 14. 6. 1979

Zusammenfassung – Summary

Die Umsetzung von Cyanamid-, Harnstoff- und Ammonsulfatlösungen bis zum Nitrat wurde in einem sandigen schluffigen Lehm (pH 6.2) in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchtigkeit untersucht.

1. Cyanamid wurde innerhalb von 1–5 Tagen zu Harnstoff abgebaut. Steigende Temperaturen (2°–100°C) erhöhten, höhere Bodenfeuchtigkeit (120 % d.v.WK) verlangsamte die Umsetzung.

2. Die Hydrolyse von Harnstoff zu Ammoniak erfolgte noch bei 2°C innerhalb von 10 Tagen, unabhängig davon, ob Cyanamid oder Harnstoff vorgelegt worden war. Geringe Bodenfeuchtigkeit (40 % d.v.WK) und höhere Temperaturen (bis 70°C) beschleunigten den Abbau.

3. Nach Harnstoffvorlage (20 mg N) wurde vorübergehend bis zu 5 mal soviel Nitrit (0.5 mg NO₂-N) gebildet wie nach Cyanamid- bzw. Ammonsulfatvorgabe.

4. Im Hinblick auf die Nitrifikationsgeschwindigkeit ergaben sich deutliche Unterschiede: Harnstoff > Cyanamid und Ammonsulfat. Die Nitratbildung begann bei 2°C, das Optimum liegt zwischen 20° und 30°C. Unter den Bedingungen eines Wasserüberstaues (120 % d.v.WK) wurde bei niedrigen Temperaturen schwach nitrifiziert, bei höheren Temperaturen aber denitrifiziert.

Transformation of cyanamide, urea and ammonium sulfate as influenced by temperature and moisture of soil

The conversion of cyanamide, urea and ammonium sulfate solutions to nitrate was investigated in a sandy silt loam (pH 6.2) in relation to temperature and soil moisture conditions.

1. Cyanamide was transformed to urea within 1–5 days. Increasing temperature (2°–100°C) accelerated the breakdown, whereas high moisture conditions (120 % of total water capacity) decreased transformation.

2. The hydrolysis of urea to ammonia took place within 5–10 days even at 2°C regardless of whether cyanamide or urea was added. Low soil moisture (40 % of total water capacity) and high temperature (up to 50°) accelerated the breakdown.

3. Following urea application (20 mg N) there was a transient formation of up to five times more nitrite (0.5 mg NO₂-N) as compared with cyanamide or ammonium sulfate treatments.

4. Clear differences were observed in the rates of nitrification. The rate was greater for urea than for cyanamide and ammonium sulfate. The formation of nitrate began at 2°C, with an optimum between 20° and 30°C. Under flooded conditions (120 % of total water capacity) and low temperature the rate of nitrification was slow. At higher temperatures rapid denitrification took place.

Einleitung

Kalkstickstoff und Harnstoff (Ha) sind Amiddünger; ihr Umsetzungsweg im Boden ist zwar vom Harnstoff ab gleich ($\text{Ha} \rightarrow \text{NH}_4 \rightarrow \text{NO}_3$), die Umsatzrate der einzelnen Schritte kann aber doch sehr verschieden sein. Insbesondere unterscheidet sich die sehr langsame Nitrifikation des Perlkalkstickstoffs durch seinen Anteil an Dicyandiamid (DCD) (*Vilsmeier und Amberger, 1978*) vor allem deutlich von der raschen Nitratbildung aus Harnstoff (*Broadbent et al, 1958*). Cyanamid (Cy) und Dicyandiamid sind Nitrifikationshemmstoffe (*Rathsack, 1967 und 1978; Vilsmeier und Amberger, im Druck*); während das Cy relativ schnell zu Ammonium abgebaut wird und somit nur eine kurze nitrifikationshemmende Wirkung aufweist (*Amberger und Vilsmeier, 1979*), bleibt das DCD im Boden in der Regel über 60 Tage hinweg voll wirksam (*Vilsmeier und Amberger, 1978*).

Der Zweck der folgenden Versuche war, die einzelnen Umsetzungsschritte, ausgehend von Cyanamid, Harnstoff bzw. Ammonsulfat (AS) über einen Zeitraum von 40 Tagen hinweg bis zum Nitrat zu verfolgen unter dem Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit des Bodens. Durch Verwendung von Düngerlösungen war ein gleichmäßiger Abbau gewährleistet und wurden Granulierungseffekte (zeitweilige Verzögerungen) ausgeschaltet.

Material – Methoden – Versuchsanstellung

Für diese Versuche wurde ein sandig-schluffiger Lehm (Boden Mühlfeld) verwendet mit folgenden Kenndaten: pH (CaCl₂) 6,2, C 1,09 %, N 0,13 %.

Analytische Bestimmungen:

Cyanamid photometrisch mit Ammoniumdinatriumpentacyanoaminferrat bei 530 nm (*Steller et al, 1965*)

Dicyandiamid photometrisch mit 1-Naphtol und Diacetyl bei 540 nm (*Vilsmeier, 1979*),

Harnstoff photometrisch mit Urease und Phenol-Hypochlorit bei 546 nm (*Bernt und Bergmeyer, 1970*),

Ammonium mit ionenselektiver Elektrode (Anonym, 1972),

Nitrit photometrisch mit Sulfanilamid und N- (1-Naphtol)-äthylendiamin bei 546 nm (Anonym, 1975),

Nitrat mit ionenselektiver Elektrode sowie photometrisch mit 2,4 Dimethylphenol bei 436 nm (*Balks und Reekers, 1960*).

Versuchsanstellung (einheitlich):

20 mg in Form einer Cyanamid-, Harnstoff- bzw. Ammonsulfatlösung wurden zu je 100 g Boden gegeben, die Ansätze auf 40, 80 bzw. 120 % der vollen Wasserkapazität (d.v.WK) eingestellt und bei 2°, 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°C bebrütet unter Berücksichtigung der Kontrollwerte aus parallelen Ansätzen.

In einigen zusätzlichen Versuchen wurden Temperaturen bis zu 100°C angewendet.

Ergebnisse

1. Abbau des Cyanamids

Der Abbau des Cyanamids erfolgt in wenigen Tagen (Abb. 1); mit ansteigender Temperatur (von 2° bis 50°C) wird er beschleunigt, mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit (40-120 % d.v.WK) dagegen verlangsamt (Tab. 1).

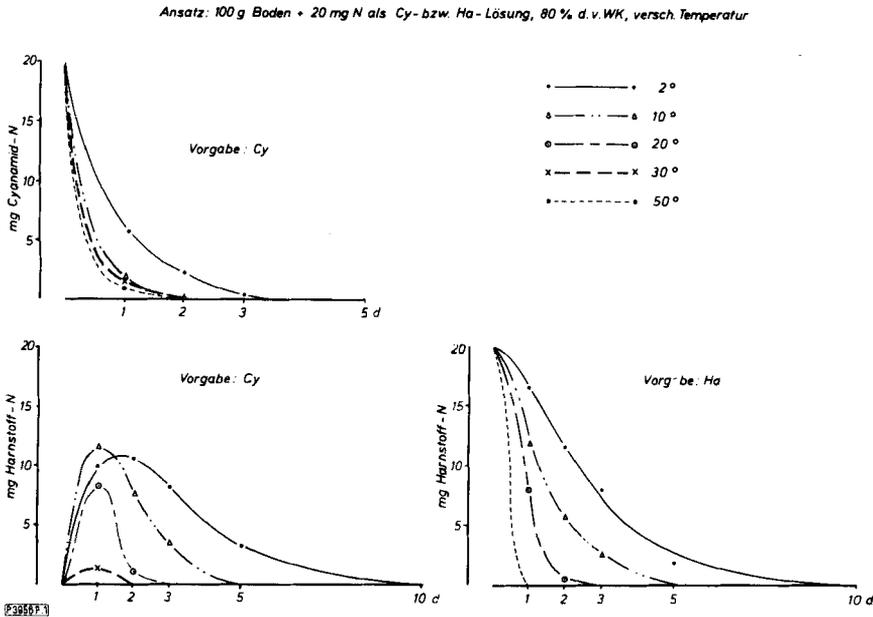


Abbildung 1: Abbau von Cyanamid und Harnstoff.
Figure 1: Transformation of cyanamide and urea.

Tabelle 1: Cyanamidabbau (Rest-Cy-N in mg) in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchtigkeit.

Table 1: Breakdown of cyanamide as influenced by temperature and soil moisture.

Untersuchung nach Tagen	Temperatur in °C								
	2			50			70		
	% der vollen Wasserkapazität								
	40	80	120	40	80	120	40	80	120
1	3.8	5.6	6.7	0.5	0.9	1.3	0.1	0.2	0.5
2	1.1	2.2	1.6	0	0	0	0	0	0

Schon nach einem Tag sind selbst bei 2°C und 40 % d.v.WK bereits 81 %, bei 80 % d.v.WK 72 % und bei 120 % d.v.WK 67 % der vorgegebenen Cy-Menge umgesetzt. Je höher die Temperatur (bis zu 70°C), umso geringer ist der verzögernde Einfluß der Feuchtigkeit. Auch eine Temperatursteigerung auf 100°C führt (in einem Zusatzversuch) noch zu einer weiteren Zunahme der Abbaugeschwindigkeit des Cyanamids (bereits nach 3 h sind 97 % des eingesetzten Cy abgebaut). Aber selbst unter sehr ungünstigen Bedingungen (2°C, 120 % d.v.WK) ist nach 5 Tagen das gesamte Cyanamid umgesetzt, wozu bei optimaler Temperatur und Feuchtigkeit kaum zwei Tage notwendig sind.

2. Abbau des Harnstoffs aus vorgelegtem Cyanamid bzw. von Harnstoff

Aus dem vorgegebenen Cyanamid kann bei 2° bis 20°C die größte Harnstoffbildung innerhalb von einem Tag nachgewiesen werden; bei höheren Temperaturen (30°–50°C) verläuft die Umsetzung des Cyanamids zum Ammonium aber so schnell, daß bereits nach einem Tag nahezu der gesamte Ha abgebaut ist (Abb. 1). Ähnlich verhält sich unmittelbar dem Boden zugesetzter Harnstoff. Der Einfluß der Feuchtigkeit äußert sich in gleicher Weise, wie vorher für Cyanamid festgestellt worden ist, d. h. je höher die Bodenfeuchtigkeit ist, umso langsamer wird Harnstoff umgesetzt (bei 2°C und 40 % d.v.WK innerhalb von 5 Tagen, bei 80 % bzw. 120 % d.v.WK innerhalb von 10 Tagen, Tab. 2).

Tabelle 2: Harnstoffabbau bei 2°C in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit.

Table 2: Breakdown of urea as influenced by soil moisture (at 2°C).

Untersuchung nach Tagen	Rest Ha-N in mg nach Vorgabe von 20 mg N als					
	Cyanamid			Harnstoff		
	% der vollen Wasserkapazität					
	40	80	120	40	80	120
2	7.1	10.5	11.1	9.7	11.6	12.7
5	0	3.2	4.4	0	1.9	4.1
10	0	0	0	0	0	0

Aber selbst unter unnatürlichen Bedingungen (70°C) wird der aus dem vorgegebenen Cyanamid gebildete bzw. direkt zugegebene Ha noch metabolisiert (Tab. 3). Eine Temperatur von 100°C unterbindet allerdings erwartungsgemäß jeden Abbau.

Tabelle 3: Harnstoffabbau (Rest Ha-N in mg) bei 40 % d.v.WK in Abhängigkeit von der Temperatur.

Table 3: Breakdown of urea as influenced by temperature (at 40 % of total water capacity).

Untersuchung nach	Temperatur in °C			
	70		100	
	Cy	Ha	Cy	Ha
3 Stunden	9.7	19.9	18.7	18.5
1 Tag	0	0	18.5	18.6

3. Bildung und Umsatz des Ammonium aus vorgelegtem Cyanamid, Harnstoff bzw. Ammonsulfat

Der aus Cyanamid gebildete bzw. zugesetzte Harnstoff wird quantitativ in Ammonium überführt. Der Umsatz des gebildeten bzw. applizierten NH_4 ist in hohem Maße temperaturabhängig (Abb. 2).

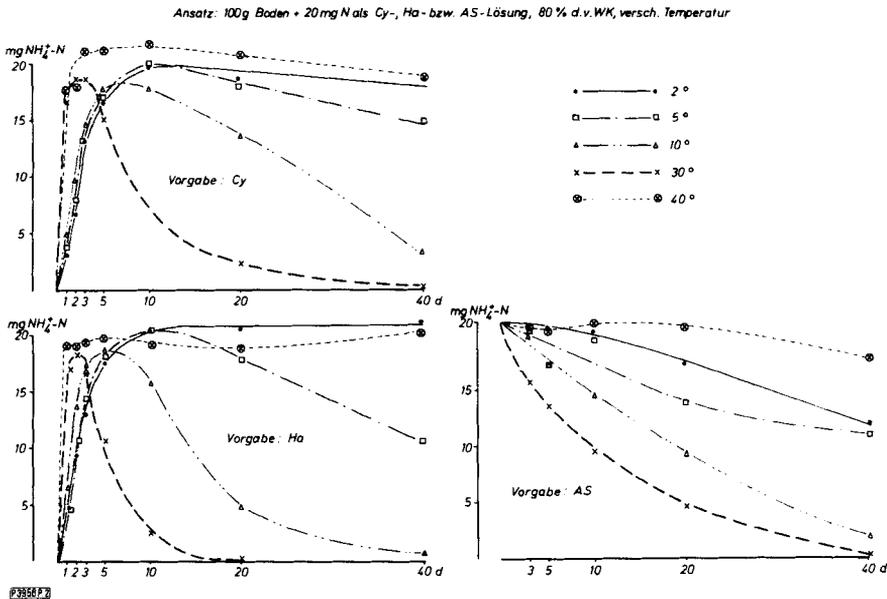


Abbildung 2: Bildung und Umsetzung von Ammonium aus Cyanamid, Harnstoff und Ammonsulfat.
Figure 2: Formation and transformation of ammonium from cyanamide, urea and ammonium sulfate.

Die Umsatzrate ist am größten zwischen 20° und 30°C (in der Abb. 2 sind nicht alle Werte aufgeführt!). Bei 40°C findet eine recht uneinheitliche Freisetzung von Ammonium statt (Anstieg der Kontrollwerte auf über 5 mg $\text{NH}_4\text{-N}$). Bei Temperaturen zwischen 10° und 30°C wird das aus dem Harnstoff gebildete NH_4 sehr schnell, das aus dem Cyanamid bzw. Ammonsulfat stammende NH_4 dagegen wesentlich langsamer abgebaut. Bei 2°C erfolgt der Ammonsulfatabbau am schnellsten (Abb. 2).

Neben der Temperatur hat auch die Bodenfeuchtigkeit einen wesentlichen Einfluß auf den NH_4 -Abbau. Im aeroben Bereich (40 und 80 % d.v.WK) sind die Unterschiede zwar gering (z. T. wird die Umsetzung des Ammonium durch den höheren Wassergehalt sogar begünstigt), aber selbst bei leichtem Wasserüberstau reicht der im Wasser gelöste Sauerstoff für die Nitrifikation noch teilweise aus (s. später). Daneben entstehen besonders bei höheren Temperaturen (30°C) und pH-Werten zwischen 7 und 8 auch Verluste durch Ammoniakentbindung (nach 40 Tagen 66, 99 bzw. 72 % der jeweils vorgegebenen Cy-, Ha- bzw. AS-Menge).

4. Nitrit- und Nitratbildung aus Cyanamid, Harnstoff bzw. Ammonsulfat

Die Nitritgehalte nach Cyanamid- bzw. Ammonsulfatvorgabe sind in allen Fällen sehr niedrig und kaum voneinander verschieden (maximal 0.1 mg $\text{NO}_2\text{-N}$). Dagegen treten nach Ha-Vorgabe im Laufe von 40 Tagen bis zu 0.5 mg $\text{NO}_2\text{-N}$ /Ansatz auf. Höhere Bodenfeuchtigkeit (80 % bzw. 120 % d.v.WK) läßt keinen wesentlichen Einfluß auf die $\text{NO}_2\text{-N}$ -Werte erkennen.

Das Nitrat stellt die Endstufe dieser Vorgänge in aeroben Böden dar; die Nitrifikationsgeschwindigkeit entspricht unter aeroben Bedingungen dem vorher dargelegten Ammoniumabbau mit kleinen Abweichungen (Abb. 3).

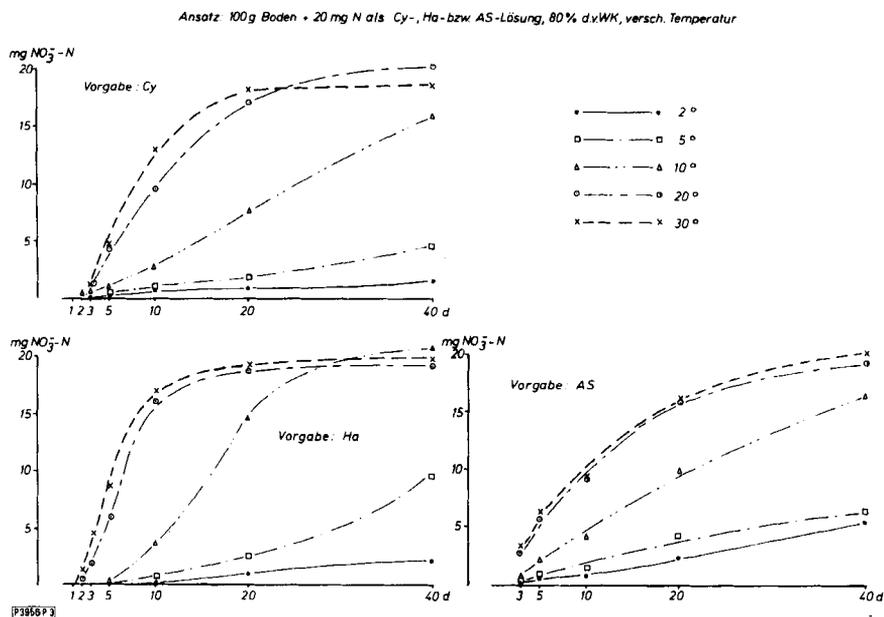


Abbildung 3: Bildung von Nitrat aus Cyanamid, Harnstoff und Ammonsulfat.

Figure 3: Nitrification of cyanamide, urea and ammonium sulfate.

Am schnellsten wird Harnstoff abgebaut; bei 20° bis 30°C und günstiger Feuchtigkeit sind nach 10 Tagen bereits ca. 83 % der vorgegebenen Ha-Menge zu Nitrat umgesetzt, verglichen mit 55 % im Falle des Cy und 45 % nach Vorgabe von Ammonsulfat. Unter diesen Temperaturen verläuft die Nitrifikation des Ammonsulfates im Vergleich zu den anderen N-Formen langsamer, bei 2°C dagegen rascher. Unter staunassen Bedingungen und niedrigen Temperaturen treten nach 40 Tagen nur sehr geringe $\text{NO}_3\text{-N}$ -Mengen auf (1,2–2,2 mg $\text{NO}_3\text{-N}$); bei höheren Temperaturen und hohem Wassergehalt (120 % d.v.WK) wird das im Boden enthaltene bzw. zu Beginn kurzzeitig gebildete Nitrat weitgehend denitrifiziert (maximal 5 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ als Denitrifikationsverlust bei 20° und 30°C).

Diskussion

Zweck dieser Versuche war es, wichtige Einflußgrößen auf den Abbau verschiedener Stickstoffdünger-Formen im Boden herauszuarbeiten.

Der Umsetzungsschritt Cyanamid → Harnstoff verläuft nach *Amberger* und *Vilsmeier* (1978) vorwiegend anorganisch-katalytisch und führt je nach den gegebenen Bedingungen schon innerhalb von wenigen Stunden bzw. Tagen zu Harnstoff. Die Umsatzrate nimmt mit steigender Temperatur (in diesen Versuchen selbst bis zu 100°C) zu; ein höherer Wasseranteil im Boden wirkt verzögernd (s. auch *Amberger* und *Vilsmeier*, 1979). Aber selbst unter ungünstigen Bedingungen (2°C und 120 % d.v.WK) ist das als Lösung zugegebene Cyanamid sehr schnell (innerhalb von 5 Tagen) in Harnstoff überführt, während Cyanamid aus Kalkstickstoff bei 18°C und 150 % d.v.WK unter vergleichbaren Bedingungen erst nach 40 Tagen umgesetzt ist (*Vilsmeier* und *Amberger*, 1979). Die Diffusion des Cyanamids aus dem Düngerkorn verläuft demnach sehr viel langsamer als die Umsetzung zu Harnstoff. Dicyandiamid tritt nur in Spuren auf.

Die Umsetzung von Harnstoff zu NH_4 wird unter aeroben Bedingungen (40 % d.v.WK) schon bei 2°C in ca. 5 Tagen erreicht; höhere Bodenfeuchtigkeit verzögert die Umsetzung auf maximal 10 Tage. Die für diesen Umsetzungsschritt verantwortliche Urease wird nach *Zantua* und *Bremner* (1975) selbst durch Abkühlen auf -20°C nicht geschädigt. Bei Temperaturen bis zu 70°C wird der vorgelegte Harnstoff in etwa 1 Tag zu 100 % abgebaut. Zwischen dem aus Cyanamid gebildeten bzw. direkt applizierten Harnstoff besteht hinsichtlich der Abbaugeschwindigkeit kaum ein Unterschied.

Die Nitrifikation von gebildetem bzw. zugegebenem Ammonium ist im Gegensatz zum Abbau von Cyanamid bzw. Harnstoff sehr viel stärker abhängig von Temperatur und Bodenfeuchtigkeit. Zwar beginnt die Nitratbildung bereits bei 2°C, aber erst über 10°C erfolgt ein steiler Anstieg (Abb. 3). Bei 30°C ist die NO_3 -Bildung nur geringfügig höher als bei 20°C, während bei 40°C nicht mehr nitrifiziert wird. Nach *Bartholomew* und *Clark* (1965) liegt das Optimum der Nitratbildung zwischen 30° und 35°C, auf tropischen Böden noch über 40°C (*Myers*, 1975).

Was das Auftreten von Nitrit betrifft, so ergibt sich folgendes Bild: nach Ha-Düngung sind bis zu fünfmal höhere Nitritmengen nachzuweisen gegenüber einer Cyanamid- bzw. Ammonsulfatvorlage. Nach *Morrill* und *Dawson* (1967) wird die Oxidation von Nitrit durch NH_3 gehemmt. Aufgrund eines raschen Harnstoffabbaues und eines damit auftretenden hohen Ammoniakdruckes wird der zum Nitrat führende zweite Reaktionsschritt gehemmt und damit Nitrit akkumuliert (Lit. bei *Court* et al, 1964).

Nach Cy-Düngung kommt es zwar ebenfalls zeitweilig schnell zu einer hohen NH_3 -Konzentration (schneller Abbau zu NH_4 und hoher pH ca. 7.0–8.0 in H_2O), jedoch hemmt das Cyanamid die Aktivität von *Nitrosomonas* und führt damit nur zu einer geringen NO_2 -Bildung.

Der Befund, daß eine geringe Nitratbildung auch noch bei 120 % d.v.WK und niedrigen Temperaturen auftritt, beweist, daß offensichtlich in kleineren Bodenkompartimenten bzw. auch im Bodenwasser selbst noch ausreichend Sauerstoff vorhanden ist für eine begrenzte Nitrifikation.

Harnstoff wird deutlich rascher nitrifiziert als Cyanamid und Ammonsulfat. Im Verlauf der NH_4 -Bildung aus Ha steigt der pH-Wert (in Wasser gemessen) auf ca. 7.0–8.0 an, dagegen verändert sich die Reaktion im Falle von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht. Die schnelle Nitrifikation des Ha erklärt sich aus der Tatsache, daß das Optimum der Ammoniumoxidation nach *Bartholomew und Clark* (1965) im schwach alkalischen Bereich liegt. Nach dem Umsatz des Cyanamids zu Ammonium ergeben sich etwa gleich hohe pH-Werte wie nach Ha-Vorlage. Die Nitrifikation des Cyanamids verläuft allerdings um wenige Tage langsamer als die von Harnstoff aufgrund seiner zeitweilig nitrifikationshemmenden Wirkung.

Literatur

- Amberger, A., und 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. f. Pflanzenernähr. und Bodenkd.* **141**, 665–676.
- Amberger, A., und K. Vilsmeier* (1979): Umsetzungen von Kalkstickstoff in Quarzsand und verschiedenen Böden. *Z. Acker- und Pflanzenbau* **148**, 1–12.
- Anonym (1972): Instruction manual ammonia electrode. Orion Research.
- Anonym (1975): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. Verlag Chemie Weinheim, 3. Auflage.
- Balks, R., und J. Reekers* (1960): Nitratbestimmung in Pflanzensubstanz mit 1,2,4-Xylenol. *Landw. Forsch.* **13**, 134–136.
- Bartholomew, W. V., and F. E. Clark* (1965): Soil Nitrogen. Amer. Soc. of Agron. Madison, Wisconsin USA.
- Bernt, E., und H. U. Bermeyer* (1979): Methoden der enzymatischen Analyse. Bd. II, Verlag Chemie Weinheim.
- Broadbent, F. E., G. N. Hill, and K. B. Tyler* (1958): Transformation and movement of urea in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **22**, 303–307.
- Campbell, N. E. R., und H. Lees* in *A. D. McLaren und G. H. Peterson* (1967): Soil Biochem., Marcel Dekker, Inc. New York.
- Court, M. N., R. C. Stephen, and J. S. Waid* (1964): Toxicity as a cause of the inefficiency of urea as a fertilizer. I. Review. *J. Soil Sci.* **15**, 42–48.
- Morrill, L. G., and J. E. Dawson* (1967): Patterns observed for the oxidation of ammonium to nitrate by soil organism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**, 757–760.
- Myers, R. J. K.* (1975): Temperature effects on ammonification and nitrification in topical soil. *Soil Biol. Biochem.* **7**, 83–86.
- Rathsack, K.* (1967): Das Wesen der langanhaltenden Wirkung des Kalkstickstoffs. Vortrag Jahreshauptversammlung d. Forschungsgem. d. Kalkstickstoffherzeuger 22. 9. 1967 in Frankfurt.
- Rathsack, K.* (1978): Die nitrifizierende Wirkung des Dicyandiamids. *Landw. Forsch.* **31**, 347–358.
- Steller, W. A., I. B. Frederik, and P. W. Morgan* (1965): Determination of cyanamide residues. *J. Agric. Food Chem.* **13**, 329–330.
- Vilsmeier, K., und A. Amberger* (1978): Modellversuche zum Umsatz von gemahlenem Kalkstickstoff und Perlkalkstickstoff in Abhängigkeit von Bodenfeuchtigkeit und Applikationsform. *Z. Acker- und Pflanzenbau* **147**, 68–77.
- Vilsmeier, K.* (1979): Kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Böden. *Z. f. Pflanzenernähr. und Bodenkd.*
- Vilsmeier, K., und A. Amberger*: Modell- und Gefäßversuche zur nitrifikationshemmenden Wirkung von Dicyandiamid. *Landw. Forsch.* (im Druck).
- Zantua, M. M., and J. M. Bremner* (1975): Preservation of soil samples for assay of urea activity. *Soil Biol. Biochem.* **7**, 297–299.