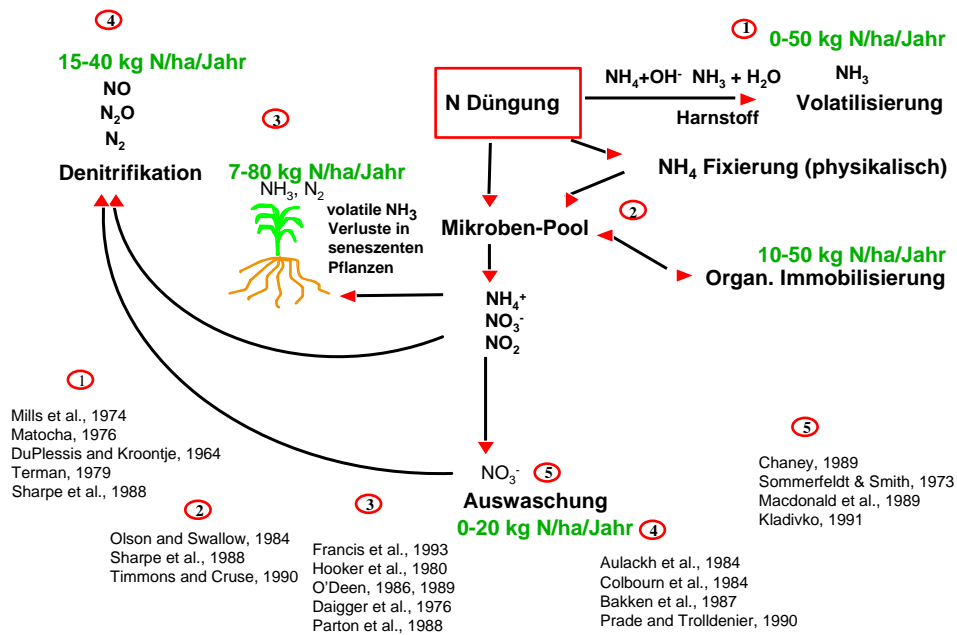
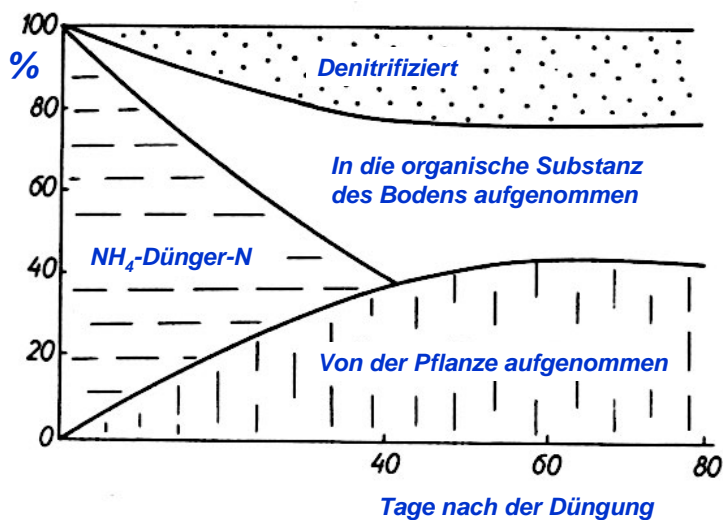


Quantifizierung der N Austräge



Resultat einer radioakt. (¹⁵NH₄)₂SO₄ Düngung

In den Boden eingebrachter Dünger-N reagiert mit belebten und unbelebten Bodenbestandteilen.



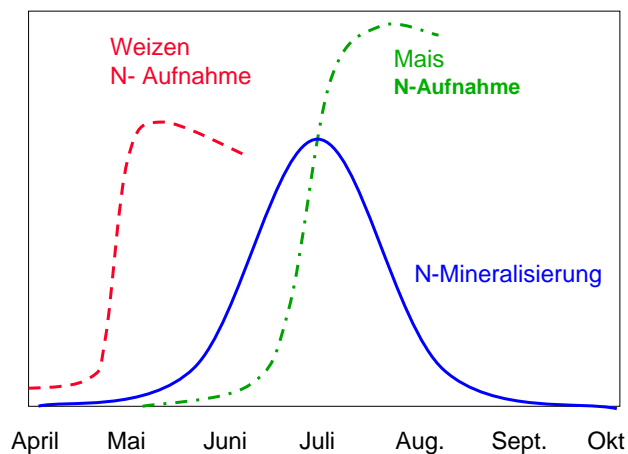
- Umsetzung von NH₄-Dünger-N,
- Haferbestand auf Schwarzerde (Zamyatina et al.)

Ergebnisse zusammengefaßt:

- mit fortschreitender Entwicklung des Pflanzenbestandes
 - nimmt N-Aufnahme der Pflanzen zu
 - und der Bestand an Mikroorganismen zu
- nach ca. 40 Tagen ist Dünger-N aufgebraucht
 - teilweise Verlust durch Denitrifikation.
- Der in die Mikroorganismen eingebaute Dünger-N wird durch Mineralisation wieder frei:
 - Großteil: Noch in der gleichen Vegetationsperiode
 - Geringerer Teil: In der folgenden Vegetationsperiode.
- → **Faustregel:**
- Auf gut versorgten Böden:
 - in der laufenden Vegetationsperiode wird nur ca. 50% des Dünger-N für die Ertragsbildung genutzt,
 - der restliche von den Pflanzen aufgenommene N war bereits vor der aktuellen Düngung im Boden vorhanden.

Mineralisierung

N Aufnahme
bzw.
Mineralisierung
in [kg/ha]



Verbleib des Dünger-N in Kulturpflanzen

- Lysimeterversuch mit Lehmboden:
- Die *Ausnutzung* des Dünger-N kann stark schwanken = ca. 50% (60% unter optimalen Bewirtschaftungsverhältnissen).

- Niedrige N-Ausnutzung bei:
 - hoher Auswaschung
 - hoher Denitrifikation
 - Wassermangel

	%-Anteil des Dünger-N im Verlauf von 3 Jahren
Aufnahme durch Pflanzen	58
im Boden gebunden	16
ausgewaschen	5
nicht nachweisbar	21

Ausbringungszeitpunkt = standortbedingt

- → N-Ausnutzung im gemäßigten Klima:
 - besser als unter semiariden Bedingungen.
- In **humiden Tropen** große Gefahr der N-Auswaschung,
 - → N zum Pflanzenbestand düngen,
 - nicht vor der Saat düngen,
 - selbst „Ummanteln“ z. B. von Harnstoff (**SCU** *) hilft hier wenig.
- Unter extremen Klimabedingungen:
 - **Z.B. Tropen:** Ausnutzung von Dünger-N (67 kg/ha) durch Mais in Abhängigkeit von:
 - Düngerform und
 - Ausbringungszeit:

	Kornertrag dt/ha	% Ausnutzung
Düngung vor der Saat	33	32
Düngung in Pflanzenbestand	40	60
Düngung vor Saat mit SCU	35	35

SCU = Sulfur Coated Urea

Definitionen zur Effizienz der N-Düngung

- **landwirtschaftliche Ausnutzung:**

$$\frac{\text{Kornertag}_f - \text{Kornertag}_c}{N - \text{Düngermenge}} = \text{kgKorn} / \text{kgDüngerN}$$

- **apparente Ausnutzung:**

$$\frac{N - \text{Aufnahme}_f - N - \text{Aufnahme}_c}{N - \text{Düngermenge}} \times 100 = \% \text{tuelleDüNAusnutzung}$$

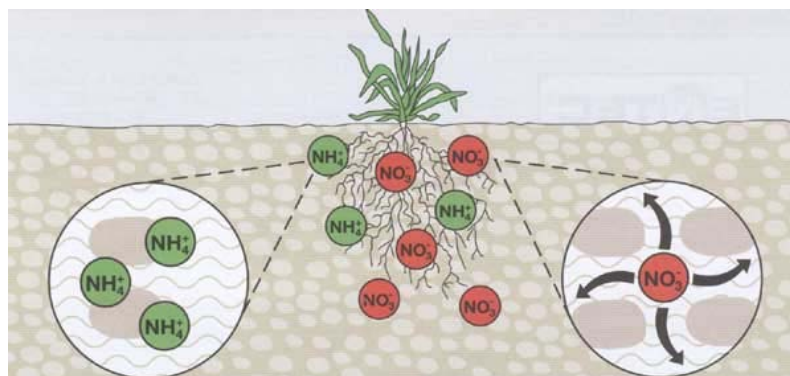
- **physiologische Ausnutzung:**

$$\frac{\text{Kornertag}_f - \text{Kornertag}_c}{N - \text{Aufnahme}_f - N - \text{Aufnahme}_c} = \text{kgKorn} / \text{kgaufgenommenenDüngerN}$$

f = fertilizer,
c = control.

NH₄⁺ und NO₃⁻ in der Rhizosphäre

- Welche Form ist unter welchen Umständen am effektivsten?



- Verhalten in der Bodenlösung:
 - Ammonium adsorbiert an Austauschkomplexen
 - Nitrat bleibt gelöst → Auswaschung

Nitrat als N Quelle

Vorteile Nitrat:

- NO_3^- Ion nicht-toxisch für Pflanzen (jedoch für Säuger)
- Absorption der (Makro-) Kationen: K, Ca und Mg erhöht durch NO_3^-
- NO_3^- erhöht die Pfl. Produktivität unter salinen Bedingungen

N-Form	Kationen				Anionen					
	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Org. S*	Σ
NO ₃ ⁻	99	85	28	212	44	18	11	2	137	212
NH ₄ ⁺	55	43	22	120	0	23	33	5	59	120

Einfluss der N Versorgung auf die Ionen-Bilanz
(meq pro 100 g Spross- TS, nach Kirkby 1986).
* Org.S = organ. Säuren

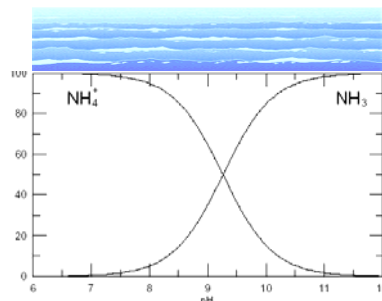
Nachteile Nitrat:

- Energie-aufwändiger Prozess: Reduktion → NH_4^+ vor Verbrauch
- Schnelle Auswaschung, da negativ geladen
- NO_3^- Absorption der Pflanze:
 - Energie-verbrauchender Prozess (NO_3^- Permeasen und GOGAT)
 - da die Aufnahme von NO_3^- ohne Ansäuerung der Rhizosphäre erfolgt, → kann dies Defizienzen bei Spurenelementen verursachen (Mikros: Metalle)

NH₄ als N Quelle

Vorteile NH₄⁺

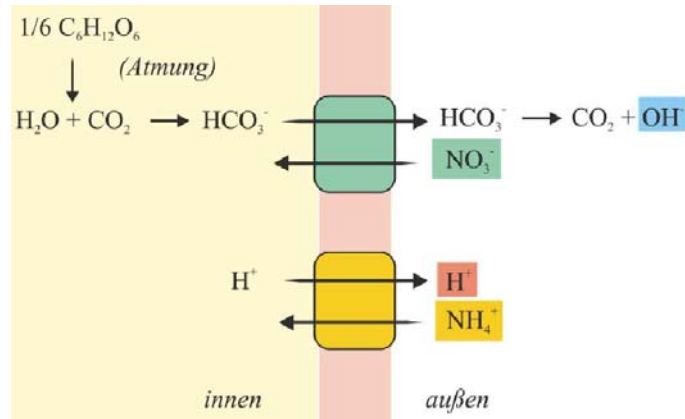
- NH_4^+ muß nicht reduziert werden (vor Einbau in Aminosäuren)
- Erhöhte Absorption von Anionen (H_2PO_4^- und HPO_4^{2-})
- NH_4^+ Absorptionssystem:
 - passiv und
 - aktiv
- Positive Ladung
 - Kaum Auswaschung aus dem Boden



Nachteile NH₄⁺

- NH_3 = hoch toxisch
- Hohe Mengen an Kohlehydraten (KH) binden NH_4^+
- Antagonismus: NH_4^+ reduziert die Aufnahme der Kationen K^+ , Ca^{++} und Mg^{++}

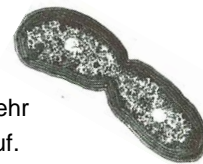
NO₃ vs. NH₄



- Saure und alkalische Wirkung von NO₃⁻ und NH₄⁺ in der unmittelbaren Rhizosphäre während der Aufnahme

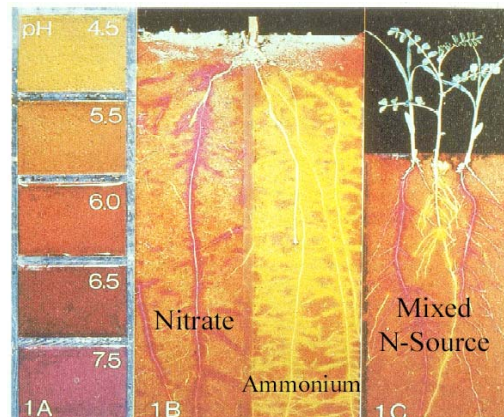
NO₃ vs. NH₄

- NO₃⁻ als Anion von Bodenkolloiden nicht gebunden
 - → raschere Wirkung als NH₄⁺
- Auf sauren Böden mit pH-Wert < 4,1 gilt:
 - kaum mehr Nitrifikation, Bakterien produzieren kein NO₃⁻ mehr
 - → Pflanzen nehmen dann stattdessen vorwiegend NH₄⁺ auf.
- Einzelne Pflanzenarten reagieren unterschiedlich auf verschiedene N-Formen.
 - Pflanzen die auch bei niedrigen pH-Werten gut gedeihen:
 - Kartoffel, Roggen, Mais, Hafer, Reis und Tee
 - → diese reagieren besser auf NH₄⁺-Düngemittel
- Alkalische Böden: NH₃ - Verluste nach NH₄⁺ Düngermanwendung.



N-Aufnahme verändert die Rhizosphäre

- Links, 1A: pH-Werte
- Mitte, 1B: Veränderter pH in Rhizosphäre durch Nährstoff-Aufnahme:
 - NO_3^- → Alkalisierung
 - NH_4^+ → Versauerung
- Rechts, 1C: Species-spezifische Variabilität in der pH-Veränderung



Marschner 1995

Boden-pH Veränderung kann verursacht sein durch:

- N-Quelle oder
- Eisenmangel (Pflanzen mussten org. Säuren abgeben)

Einfluß anderer Nährstoffe auf die N Aufnahme

- **Si**: steigert Blattstabilität
neutralisiert negative Effekte hoher N Gaben
- **P**: N Fixierung der **Rhizobien** benötigt adäquate P Versorgung (→ hoher ATP Bedarf)
- **Mo**: Komponente der NitratReduktase, **Rhizobien**: Komponente der Nitrogenase, → Ursache von **N** Mangel in Leguminosen
- **Fe**: Notwendig für **Rhizobien** zur Herstellung von:
 - Nitrogenase
 - Ferredoxin
 - Leg-Hämoglobin
 → Fe-Mangel reduziert die Knöllchenmasse



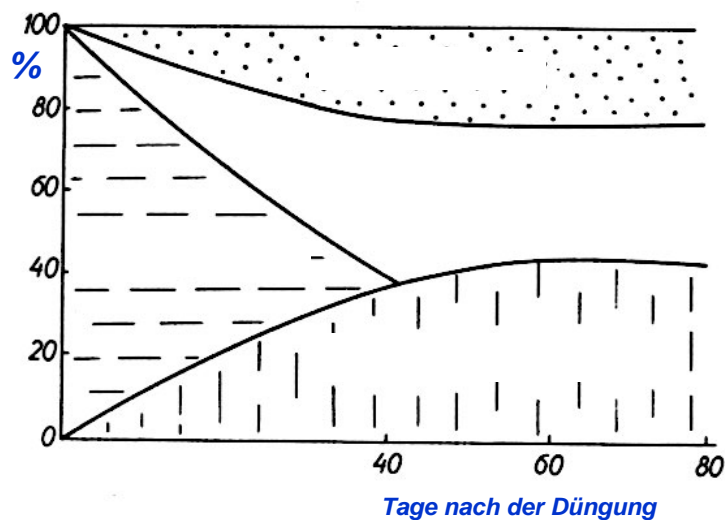
Einfluß auf den N Verlust

- Urease-Aktivität (höher bei hohem org.C)
- Luft-Austausch (anaerobe Denitrifikation)
- Temperatur (Aktivität der MOs)
- N Quelle (s.o.)
- Kationenaustauschkapazität (KAK)
- Ausbringungsmethode (z.B. vol. Verluste)
- H Puffer-Kapazität des Bodens
- Erntereste
- Boden-Wassergehalt

- **Acidität:**
 - $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$
 - Hohe NH_3 Verluste durch
 - Hohen pH
 - und Temperatur

Selbsttest zum Ausfüllen:

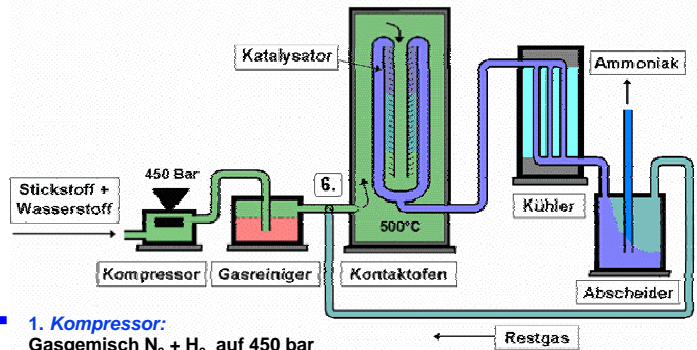
In den Boden eingebrachter NH_4 -Dünger reagiert mit belebten und unbelebten Bodenbestandteilen:



- Umsetzung von NH_4 -Dünger-N,
- Haferbestand auf Schwarzerde (Zamyatina et al.)

Technische N Fixierungsverfahren

Die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren



Fritz Haber

- **1. Kompressor:**
Gasgemisch $N_2 + H_2$ auf 450 bar
- **2. Gasreiniger:**
Abtrennung von Schwefelverbindungen und CO
- **3. Im Kontaktofen:**
Erhitzung bei 450 Bar auf 500°C
 - Katalysator besteht aus einem Gemisch von Eisenoxid und Aluminiumoxid.
 - Beschichtete Fläche $\rightarrow NH_3$.
- **4. Kühler** Ammoniakgas kühlt ab
- **5. Abscheider** Trennung des NH_3 von nicht umgesetzten H_2 und N_2

Die globale N Fixierung in modernen Haber-Bosch-Anlagen verbraucht pro Tag 72 Millionen Liter Erdgas und produziert 1350 Tonnen NH_3 [Quelle: Christen, Chemie: 12. Auflage 1984]

Nitrat



Hochebene von Chile:
Lagerstätten KNO_3 und NatriumNitrat

Caliche:
abbaufähiges Nitrat

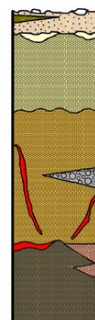
\rightarrow bis zu 5m mächtig

\rightarrow Nitratgehalte: 5- 15 %

Chuca
0.1-0.2 m
Costra
0.5-2 m

Caliche
1-5 m

Coba,
Conjelo



- Siliziklastika mit Salzlinsen, teils mit Sulfatknollen
- Thenardit, Ulexit
- klastisches, von Salz schwach zementiertes Material
- grobklastisches Material
- klastisches, von Salz zementiertes Material
- klastisches, von Salz fest zementiertes Material
- klastisches Material
- Nitronatritlagen und -gänge

N-Dünger

ART	HANDELSNAME	FORMEL	GESAMT GEHALT % N (% Neben- bestandteile)	HERSTELLUNG
NH ₄ Dünger	Ammoniak (Gas)	NH ₃	82	Haber-Bosch- Verfahren
	Schwefelsaures Ammoniak (Ammoniumsulfat)	(NH ₄) ₂ SO ₄	21 +24 % S	Sättigungsverfahren / Kohledestillation
Nitrat (Salpeterdünger)	Kalksalpeter (Calciumnitrat)	Ca(NO ₃) ₂ (mit 5 % NH ₄ NO ₃)	16 +20 % Ca	HNO ₃
	Natronsalpeter (Natriumnitrat)	NaNO ₃	16 +26 % Na	Rohsalpeter
Ammon nitrat	Ammonnitrat (Ammoniumnitrat)	NH ₄ NO ₃	35	NH ₃ -Verbrennung
	NitrAmonCal = KalkAmmonSalpeter	NH ₄ NO ₃ (74 %) + CaCO ₃ (26 %)	26 10 % Ca	Komponenten- Mischung
	Ammonsulfatsalpeter	NH ₄ NO ₃ *(NH ₄) ₂ SO ₄	26 +15 % S	Komponenten- Mischung
Amide	Harnstoff	CO(NH ₂) ₂	46	CO ₂ + NH ₃ (200at, 170 °C)
	Kalkstickstoff	CaCN ₂ (60 %) + CaO, C, etc.	22 +20 % CaO	CaC ₂ + N ₂ (1000 °C)

N Dünger

	Wirksamer Inhaltsstoff	N- Gehalt in %	Einsatz
Kalkammonsalpeter Ammoniumnitrat	NH ₄ , NO ₃	27	Schnell und mittelfristig wirkend
Schwefelsaures Ammoniak Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	21	Mittelfristig wirkend, physiologisch sauer
Kalksalpeter Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂	15,5	Schnell wirksam, physiologisch alkalisch
Harnstoff (Urea, Carbamid)	CO(NH ₂) ₂	46	Wirkt über den Boden langsam, über das Blatt rasch. Auf alkalischen Böden: möglichst rasche Einarbeitung, sonst Stickstoffverluste
Kalkstickstoff	Ca CN ₂	20-22	Sehr langsam wirkend, herbizide Wirkung
NO ₃ + NH ₄ + Nitrifikations- hemmer, z. B. Entec 26	7,5% Nitrat +18,5 % NH ₄	26 %	Mäßige Anfangswirkung Gleichmäßige Dauerwirkung
AHL-Lösung (flüssig)	Ammonnitrat + Harnstoff	28%	7 % Nitrat-N, 7 % Ammonium-N, 14 % Amid-N ist zur Flüssigdüngung auf u. in den Boden geeignet (Tiefendüngung). Korrodierende Wirkung auf Metalle

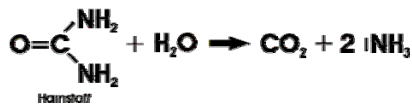
Gängige N Dünger

■ NitrAmmonCal (NAC) (=KalkAmmonSalpeter = KAS) 27 %N

- Z.Z. in der landwirtschaftlichen Praxis meist verbreiteter N-Dünger

■ Harnstoff

- = Carbamid
- = Urea
- = Kohlensäurediamid



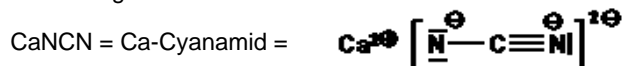
■ Kalkstickstoff CaNCN = Ca-Cyanamid

physiologisch alkalisch

- **Toxische Wirkung des Cyanamids**
- **Ätzwirkung des Branntkalks (CaO = beigemengter Bestandteil)**
- = **Herbizid + Fungizid**
- **keine Rückstandsprobleme**
 - je nach Umweltbedingungen in wenigen Tagen abgebaut

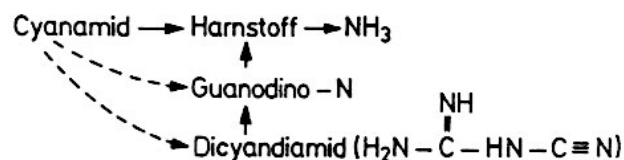
Kalkstickstoff

- Umsetzung des Kalkstickstoff:

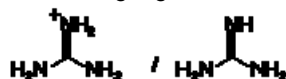


entsprechend folgendem Schema:

- Direkter Weg über Harnstoff



- Auch „Umwege“: 5 – 25 % des Gesamtumsatzes
 - abhängig von Reaktionsbedingungen im Boden
 - Guanidino-N:



- Zwischenprodukte entfalten ‚*phytosanitäre*‘ Wirkungen
- Dicyandiamid → Nitrifikationshemmer.

Düngung mit Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

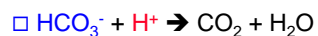
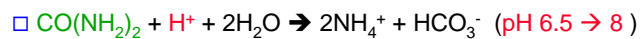
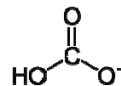
- Für Blatt- aber auch Bodendüngung.
- AHL Ammonnitrat-Harnstoff-Lösung
 - relativ hoher N-Gehalt
- Auskristallisationstemperatur:
Lösungskälte: → je nach Anteil der Mischungspartner um 0° C oder tiefer
- Auskristallisationstemperatur von N-Düngerlösungen:

N-Gehalt in %	% - Anteil an			Auskristal- lisation bei ° C
	NH_4NO_3	Harnstoff	Wasser	
32	44,3	35,4	20,3	0
30	42,2	32,7	25,1	-10
28	38,8	31,0	30,2	-18

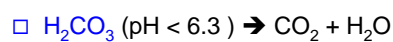
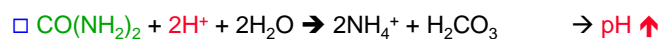
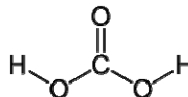
pH Anhebung bei der Harnstoff-Hydrolyse $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

- Entzug von H^+ aus der Bodenlösung:

- Bei Entstehung von HydrogenCarbonat:

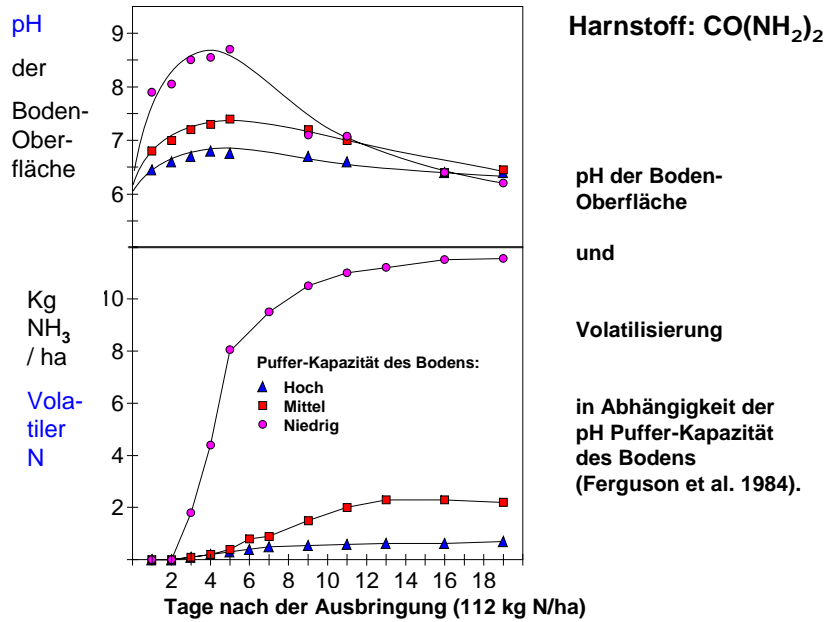


- Bei Entstehung von DihydrogenCarbonat:



CO_2 -Verbrauch durch Einbau in Biomasse
und Ausgasung

Harnstoff-Applikation → Problematik pH und NH₃



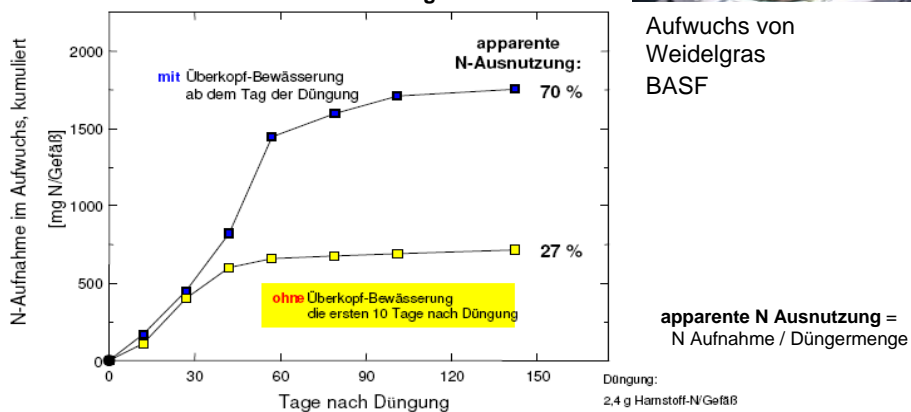
Einwaschung von Harnstoff

- Mangelnde Einwaschung des Harnstoffs in den Boden führt zu geringerer Ausnutzung:

- Simuliert durch 'Unterfuß-Bewässerung'
- für die ersten 10 Tage nach der Düngung nachhaltiger Effekt: → →



- N-Aufnahme nach Düngung mit Harnstoff bei unterschiedlicher Bewässerung:



N Dünger-Lösungen



Wasserfreies Ammoniak (82 % N): Problem:

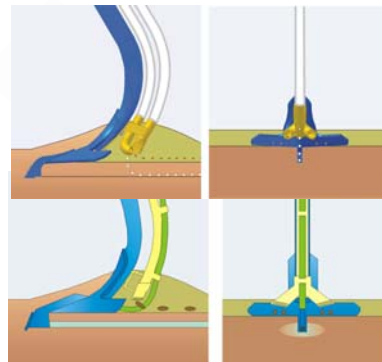
- hoher technischer Aufwand: 15 – 20 cm tief in Boden einbringen, Unterfuß-Düngung
- Im Drillstrang **Anstieg des pH-Wertes um 2 Einheiten**
- Anorganische N-Düngersalze leicht wasserlöslich →
- erhöhen rasch N-Gehalt der Bodenlösung → **ungünstige Stoßwirkung**

Abhilfe:

- Geteilte Gaben
- langsam wirkende organische N-Dünger
- Dünger auf Basis von Harnstoff und Aldehyden

Z.B.: **Ureaform** → Gemisch aus

- Monomethylen-di-Harnstoff
 - Dimethylen-triharnstoff und
 - Trimethylen-tetraharnstoff
- N-Gehalt etwas über 40 %



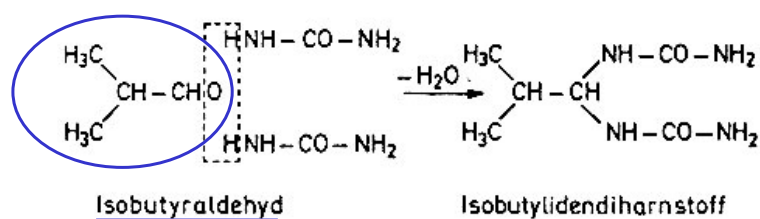
Harnstoff-Aldehyd-Dünger

Generell: wenig wasserlöslich, aber mikrobiologisch schneller Abbau

- Hydrolytische Spaltung abh. von
 - Bodenfeuchte
 - Bodentemperatur
 - parallel zum Pflanzenwachstum
- Ausserdem geringere Stosswirkung → Vorteil
- hoher Preis → Nachteil.
- Einsatz Zierpflanzenbau (Containerpflanzen), Rasen.

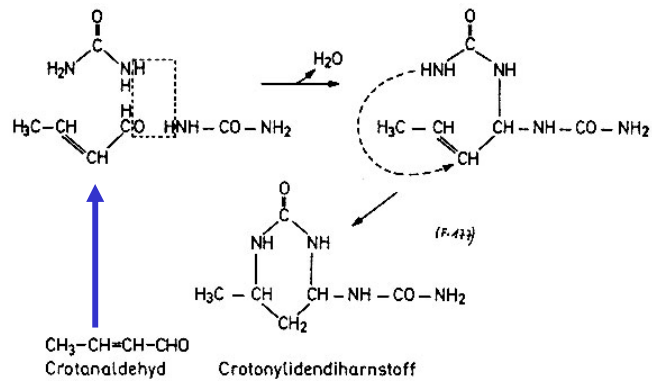
IsobutylidenDiharnstoff: Isobutyraldehyd und 2 x Harnstoff: 32 % N

- Vorteil: N wird über ca. 3-4 Monate freigesetzt:



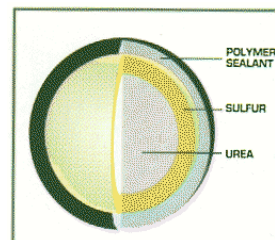
CrotonylidenDiHarnstoff

- aus Crotonaldehyd und Harnstoff (32,5 % N).
- **Vorteil: N** wird über ca. 3-4 Monate freigesetzt
- 2 Moleküle Harnstoff
+ 1 Molekül Crotonaldehyd
= zyklisches Molekül:



Langsamwirkende N-Dünger

- **SCU = S ummantelte Dünger**
(meist Harnstoff)



und

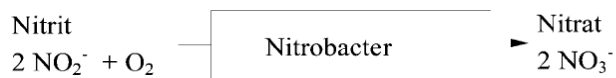
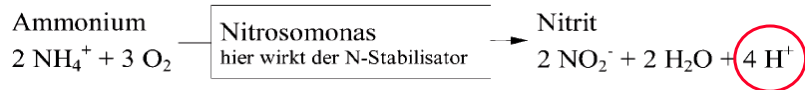
- **Osmocots** = Düngerkorn mit Kunststoff ummantelt



Verzögerung der N-Düngewirkung

- **Urease-Inhibitoren: Z.B.:**
 - NBPT [N-(n-Butyl) Thio-Phosphor-Triamid]
 - Phosphorsäure-Diamide
 - verhindern Harnstoff-hydrolyse → → NH₄ ↑ ↑

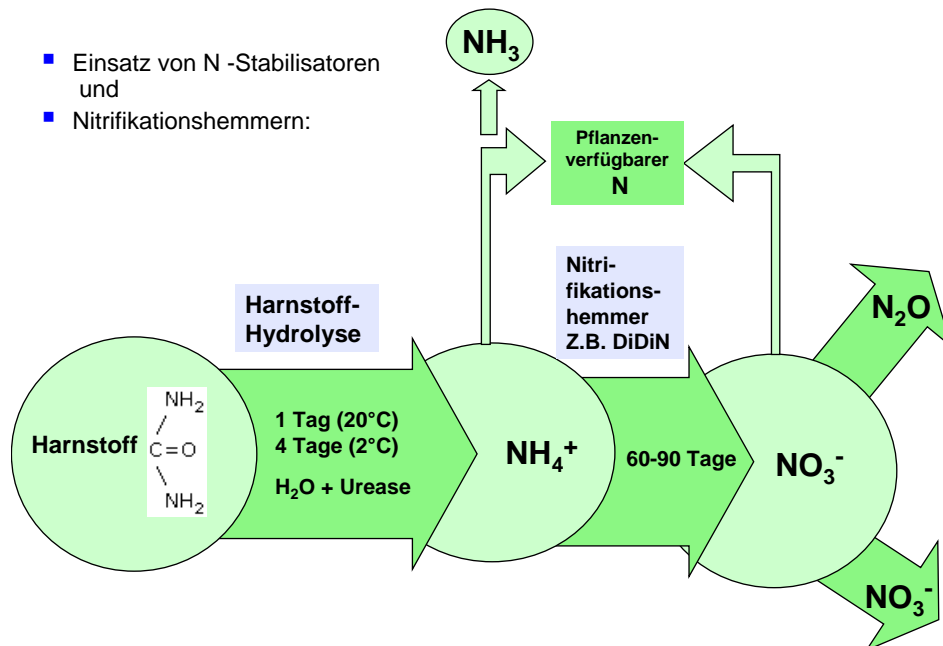
- **N -Stabilisatoren und Nitrifikationshemmer**
hemmen für gewisse Zeit die Umwandlung von NH₄ in NO₃ im Boden



- **Z.B.:**
 - DCD (Dicyandiamid = „Didin“)
 - DCD+Ammoniumthiosulfat
 - DCD+3-Methylpyrazol bzw.
 - 3,4-Dimethylpyrazolphosphat

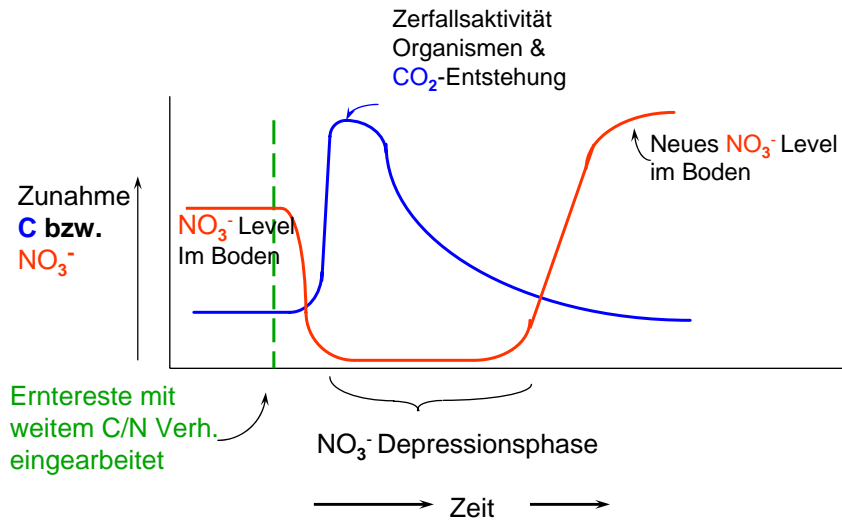
Ammonium-stabilisierte Dünger

- Einsatz von N -Stabilisatoren und
- Nitrifikationshemmern:



C : N Verhältnis = in Böden relativ konstant

- in bewirtschaft. Böden 10:1 bis 12:1
- in Pflanzenmaterial Leguminosen 20:1
- Stroh 90:1



C:N Ratio und Stroh

- in bewirtschaft. Böden 10:1 bis 12:1
- in Pflanzenmaterial Leguminosen 20:1
- Stroh 90:1

Stickstoffmengen im Sickerwasser von Lysimetern bei jährlicher Strohdüngung in kg/ha

	1. Jahr	2. Jahr	3. Jahr	4. Jahr
mit Stroh	125,7	263,4	118,1	183,9
ohne Stroh	134,7	264,7	110,4	160,5
Differenz	<u>-9,0</u>	<u>-1,3</u>	<u>+7,7</u>	<u>+23,4</u>

NO₃⁻ Level Im Boden

(BARBIER und BOISCHOT 1948)

Nährstofftrag von Silomais bei Strohdüngung

	P ₂ O ₅ -Aufnahme		K ₂ O-Aufnahme	
	kg/ha	relativ	kg/ha	relativ
Ohne Stroh	41,3	100	65,4	100
Alle 2 Jahre 45 dt/ha Stroh	47,2	115	77,4	119

(Rauha und Hesse, 1960)

Saure Wirkung von N Düngern

- MODELL:

- CaX**: allg. adsorbierende Komplexe im Boden mit austauschbaren Basen

- X Unlösliche Anionen in Kombination mit austauschbarer Form
- Def.: X kann nur mit 1 Ca kombinieren



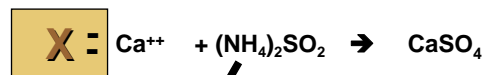
- H₂X**: Säuren (z.B. H₂SO₄)

- Dissoziation $H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow 2 H^+ + SO_4^{2-}$
- $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4^+$ zum Austauschkomplex
- SO₄= kombiniert mit Base vom Austauschkomplex

- Von Betrachtung ausgeklammert: Verluste von N als NH₃

- reduzieren theoretisch die Nitrifikation → auch: H⁺ Konz. ↓
- N Verluste via Denitrifikation hinterlassen einen alkalischen Rest (↑ OH⁻)

Saure Wirkung von N Düngern



□ H₂X = Z.B.:



Versauernde Wirkung

Reaktion von N Düngemitteln im Boden (Westerman, 1985)

1. Ammonium-Sulfat



2. Ammonium-Nitrat



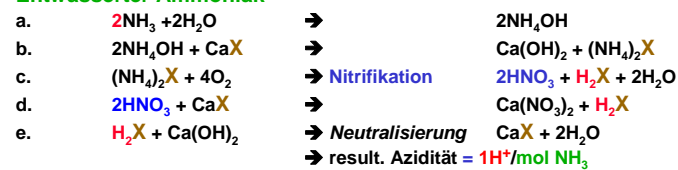
3. Harnstoff



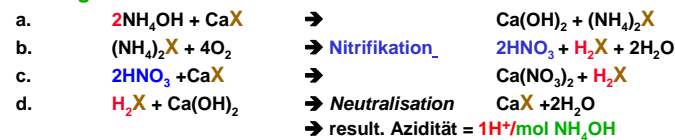
(2. Ammonium-Nitrat: resultierende Acidität = $4 / 2 = 2$, da mit 2 Mol NH_4NO_3 gerechnet wurden)

Versauernde Wirkung

4. Entwässertes Ammoniak



5. Wässiges Ammoniak



6. Ammonium-Phosphat



Reaktion von N Düngemitteln im Boden (Westerman, 1985)