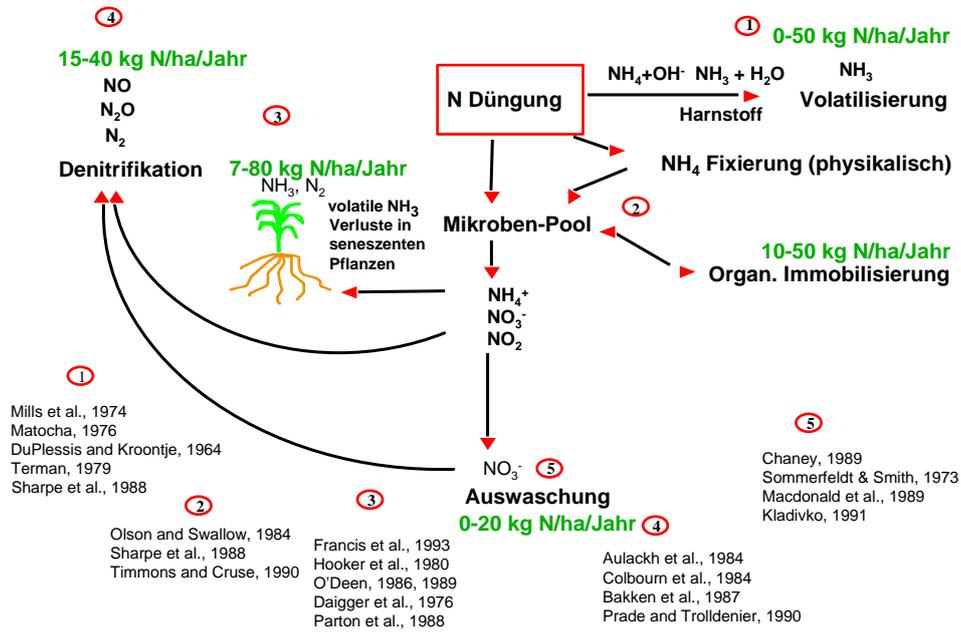
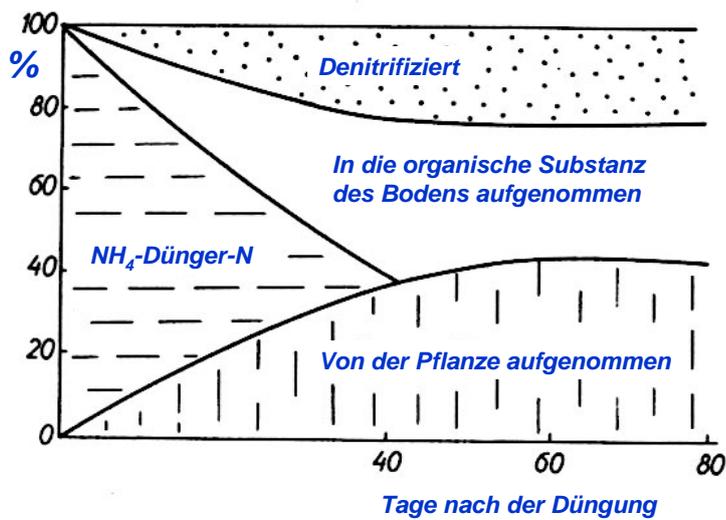


## Quantifizierung der N Austräge



## Resultat einer radioakt. (<sup>15</sup>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Düngung

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



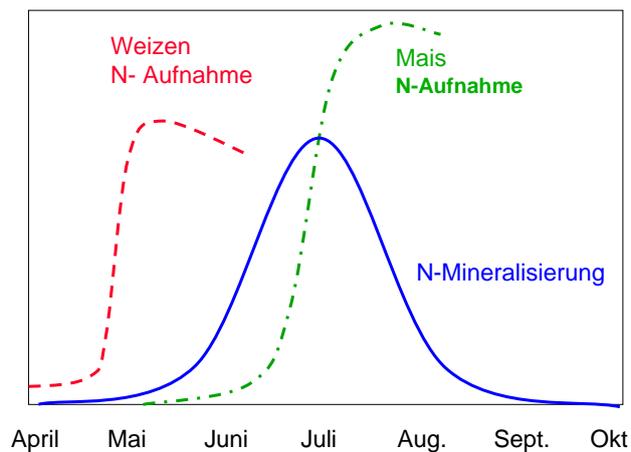
- Umsetzung von NH<sub>4</sub>-Dünger-N,
- Haferbestand auf Schwarzerde (Zamyatina et al.)

## 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:**

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

- **apparente Ausnutzung:**

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

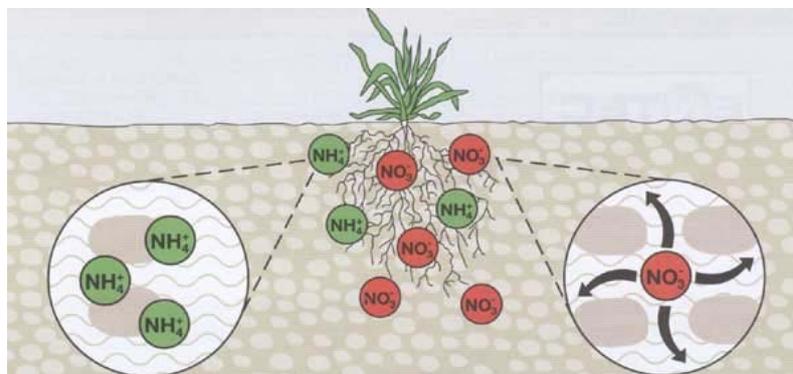
- **physiologische Ausnutzung:**

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

*f* = fertilizer,  
*c* = control.

## NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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:**
- $\text{NO}_3^-$  Ion nicht-toxisch für Pflanzen (jedoch für Säuger)
- Absorption der (Makro-) Kationen: K, Ca und Mg erhöht durch  $\text{NO}_3^-$
- $\text{NO}_3^-$  erhöht die Pfl. Produktivität unter salinen Bedingungen

N-Form	Kationen				Anionen					
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Σ	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Org. S*	Σ
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99	85	28	212	44	18	11	2	137	212
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	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

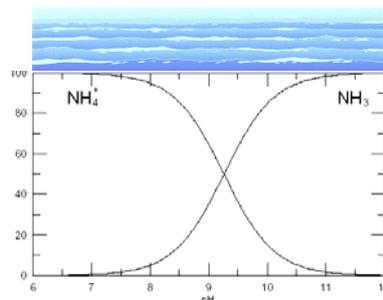
### Nachteile Nitrat:

- Energie-aufwändiger Prozess: Reduktion →  $\text{NH}_4^+$  vor Verbrauch
- Schnelle Auswaschung, da negativ geladen
- $\text{NO}_3^-$  Absorption der Pflanze:
  - Energie-verbrauchender Prozess (  $\text{NO}_3^-$  Permeasen und GOGAT )
  - da die Aufnahme von  $\text{NO}_3^-$  ohne Ansäuerung der Rhizosphäre erfolgt, → kann dies Defizienzen bei Spurenelementen verursachen (Mikros: Metalle)

## NH<sub>4</sub> als N Quelle

### ■ Vorteile NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

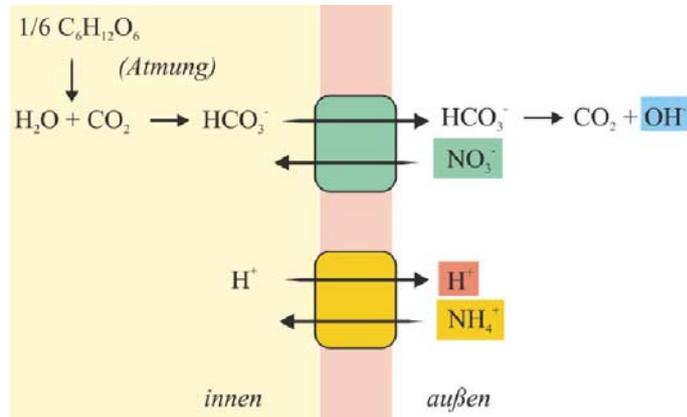
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> muß nicht reduziert werden (vor Einbau in Aminosäuren)
- Erhöhte Absorption von Anionen (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> und HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Absorptionssystem:
  - passiv und
  - aktiv
- Positive Ladung
  - Kaum Auswaschung aus dem Boden



### ■ Nachteile NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- NH<sub>3</sub> = hoch toxisch
- Hohe Mengen an Kohlehydraten (KH) binden NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
- Antagonismus: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reduziert die Aufnahme der Kationen K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> und Mg<sup>++</sup>

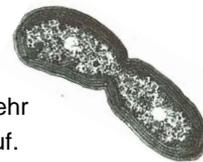
## NO<sub>3</sub> vs. NH<sub>4</sub>



- Saure und alkalische Wirkung von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  in der unmittelbaren Rhizosphäre während der Aufnahme

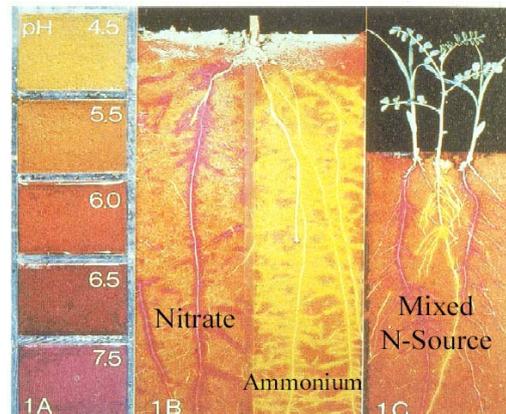
## NO<sub>3</sub> vs. NH<sub>4</sub>

- $\text{NO}_3^-$  als Anion von Bodenkolloiden nicht gebunden
  - → raschere Wirkung als  $\text{NH}_4^+$
- Auf sauren Böden mit pH-Wert < 4,1 gilt:
  - kaum mehr Nitrifikation, Bakterien produzieren kein  $\text{NO}_3^-$  mehr
  - → Pflanzen nehmen dann stattdessen vorwiegend  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{NH}_4^+$ -Düngemittel
- Alkalische Böden:  $\text{NH}_3$  - Verluste nach  $\text{NH}_4^+$  Düngenanwendung.



## N-Aufnahme verändert die Rhizosphäre

- Links, 1A: pH-Werte
- Mitte, 1B: Veränderter pH in Rhizosphäre durch Nährstoff-Aufnahme:
  - $\text{NO}_3^-$  → Alkalisierung
  - $\text{NH}_4^+$  → 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

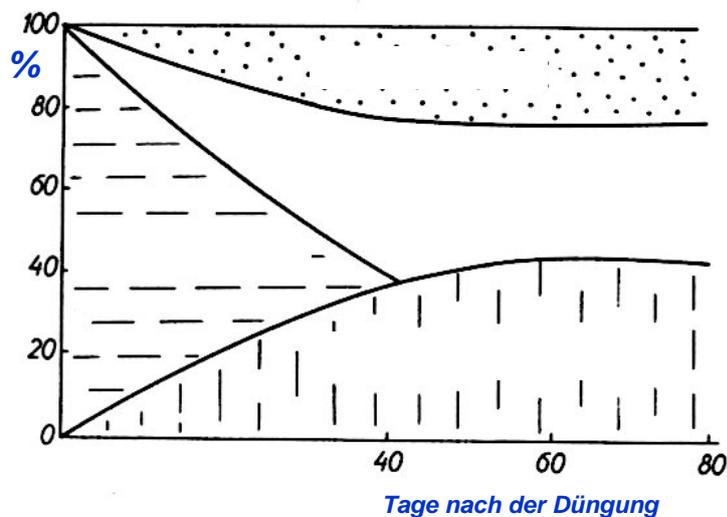


## Einfluß auf den N Verlust

- 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  $\text{NH}_3$  Verluste durch
    - Hohen pH
    - und Temperatur

## Selbsttest zum Ausfüllen:

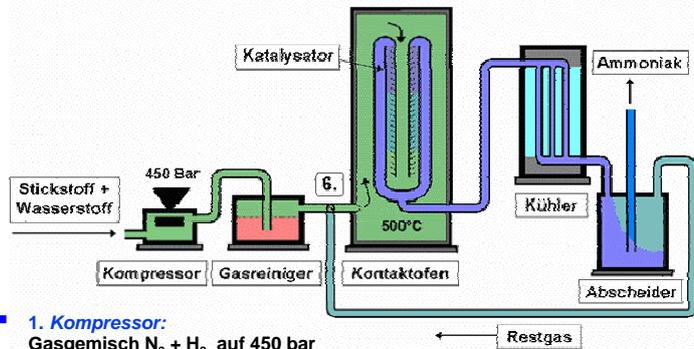
In den Boden eingebrachter  $\text{NH}_4$ -Dünger reagiert mit belebten und unbelebten Bodenbestandteilen:



- Umsetzung von  $\text{NH}_4$ -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 Kontaktfofen:**  
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 <sub>4</sub> Dünger	Ammoniak (Gas)	NH <sub>3</sub>	82	Haber-Bosch- Verfahren
	Schwefelsaures Ammoniak (Ammoniumsulfat)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21 +24 % S	Sättigungsverfahren / Kohledestillation
Nitrat (Salpeterdünger)	Kalksalpeter (Calciumnitrat)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mit 5 % NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	16 +20 % Ca	HNO <sub>3</sub>
	Natronsalpeter (Natriumnitrat)	NaNO <sub>3</sub>	16 +26 % Na	Rohsalpeter
Ammon nitrat	Ammonnitrat (Ammoniumnitrat)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	35	NH <sub>3</sub> -Verbrennung
	NitrAmonCal = KalkAmmonSalpeter	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (74 %) + CaCO <sub>3</sub> (26 %)	26 10 % Ca	Komponenten- Mischung
	Ammonsulfatsalpeter	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> *(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26 +15 % S	Komponenten- Mischung
Amide	Harnstoff	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	46	CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> (200at, 170 °C)
	Kalkstickstoff	CaCN <sub>2</sub> (60 %) + CaO, C, etc.	22 +20 % CaO	CaC <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (1000 °C)

## N Dünger

	Wirksamer Inhaltsstoff	N- Gehalt in %	Einsatz
Kalkammonsalpeter Ammoniumnitrat	NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub>	27	Schnell und mittelfristig wirkend
Schwefelsaures Ammoniak Ammoniumsulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21	Mittelfristig wirkend, physiologisch sauer
Kalksalpeter Calciumnitrat	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15,5	Schnell wirksam, physiologisch alkalisch
Harnstoff (Urea, Carbamid)	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	46	Wirkt über den Boden langsam, über das Blatt rasch. Auf alkalischen Böden: möglichst rasche Einarbeitung, sonst Stickstoffverluste
Kalkstickstoff	Ca CN <sub>2</sub>	20-22	Sehr langsam wirkend, herbizide Wirkung
NO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> + Nitrifikations- hemmer, z. B. Entec 26	7,5% Nitrat +18,5 % NH <sub>4</sub>	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). Korrodiierende Wirkung auf Metalle

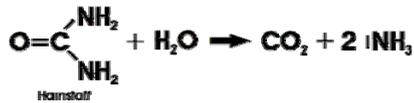
## Gängige N Dünger

- **NitrAmmonCal (NAC)** (=KalkAmmonSalpeter = KAS) 27 %N

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

- **Harnstoff**

- = Carbamid
- = Urea
- = Kohlensäurediamid



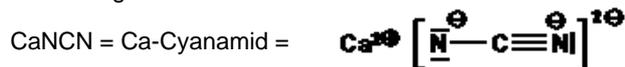
- **Kalkstickstoff** CaNCN = Ca-Cyanamid

physiologisch alkalisch

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

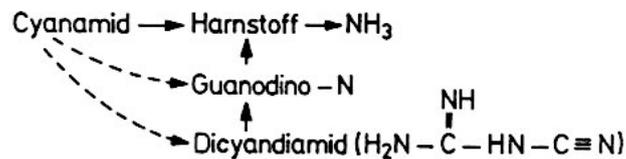
## Kalkstickstoff

- Umsetzung des Kalkstickstoff:

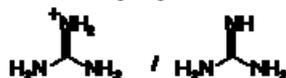


entsprechend folgendem Schema:

- 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 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

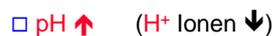
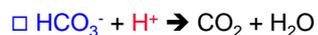
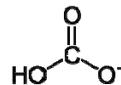
- Für Blatt- aber auch Bodendüngung.
- AHL Ammonnitrat-Harnstoff-Lösung
  - relativ hoher N-Gehalt
- Auskristallisationstemperatur:  
Lösungskälte: → je nach Anteil der Mischungspartner um 0° C oder tiefer
- Auskristallisationstemperatur von N-Düngerlösungen:

N-Gehalt in %	% - Anteil an			Auskristal- lisation bei ° C
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	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

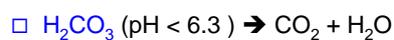
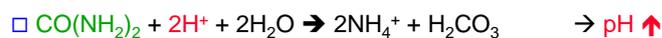
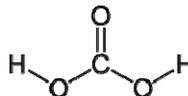
## pH Anhebung bei der Harnstoff-Hydrolyse $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

- Entzug von  $\text{H}^+$  aus der Bodenlösung:

- Bei Entstehung von HydrogenCarbonat:

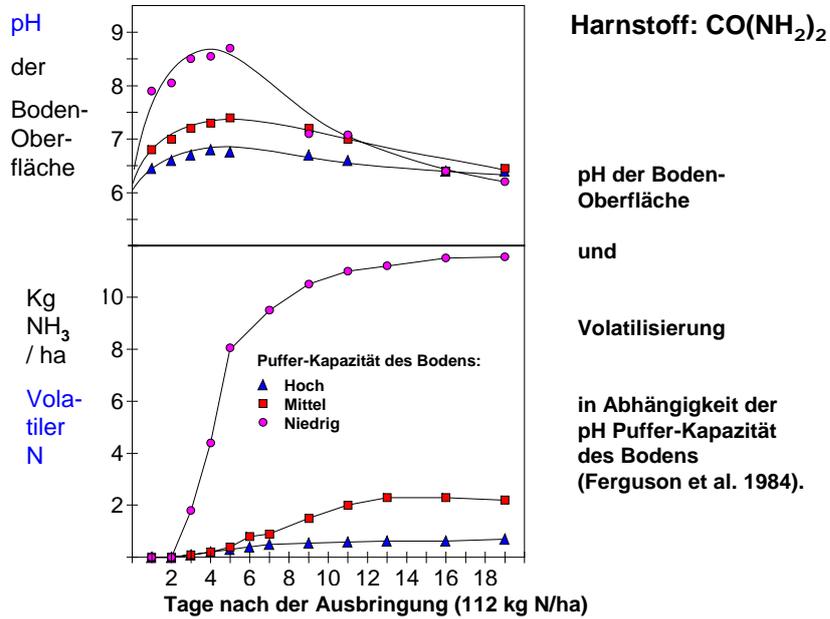


- Bei Entstehung von DihydrogenCarbonat:



$\text{CO}_2$ -Verbrauch durch Einbau in Biomasse  
und Ausgasung

## Harnstoff-Applikation → Problematik pH und NH<sub>3</sub>



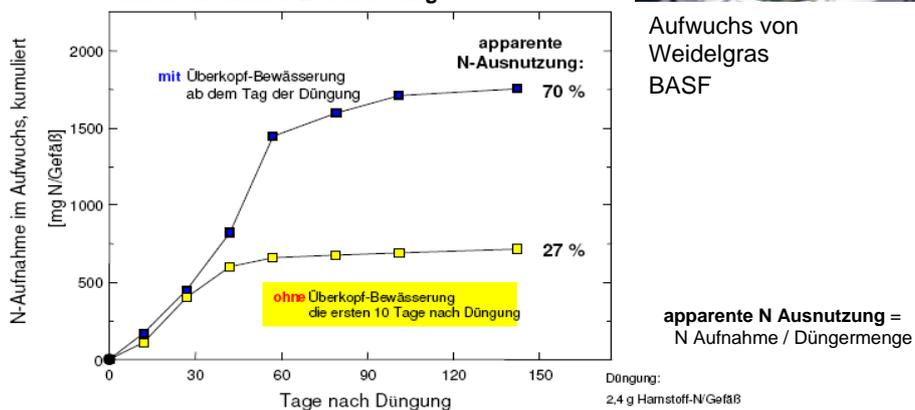
## Einwaschung von Harnstoff

- 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:

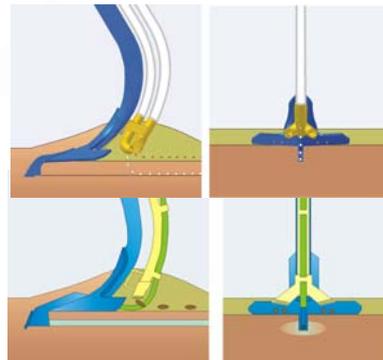
- hoher technischer Aufwand: 15 – 20 cm tief in Boden einbringen, Unterfuß-Düngung
- Im Drillstrang **Anstieg des pH-Wertes um 2 Einheiten**
- Anorganische N-Düngersalze leicht wasserlöslich →
- erhöhen rasch N-Gehalt der Bodenlösung → **ungünstige Stoßwirkung**

### 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 %



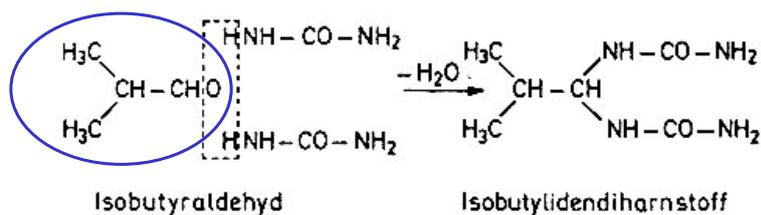
## Harnstoff-Aldehyd-Dünger

### 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.

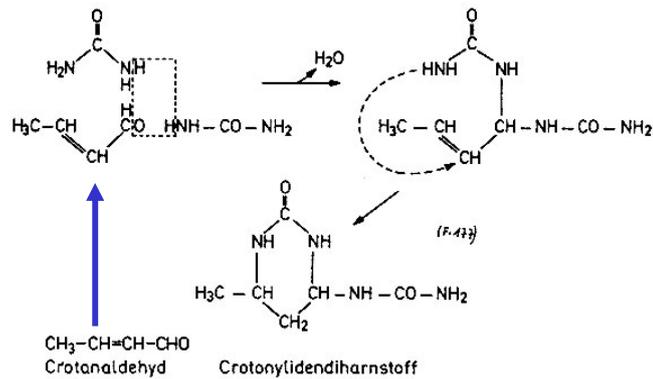
### **IsobutylidenDiharnstoff: Isobutyraldehyd und 2 x Harnstoff: 32 % N**

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



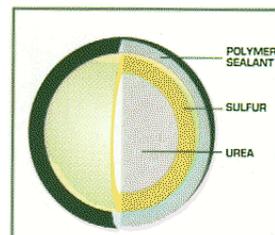
## CrotonylidenDiHarnstoff

- 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)



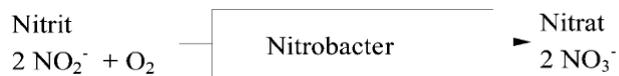
und

- **Osmocots** = Düngerkorn  
mit Kunststoff  
ummantelt



## Verzögerung der N-Düngewirkung

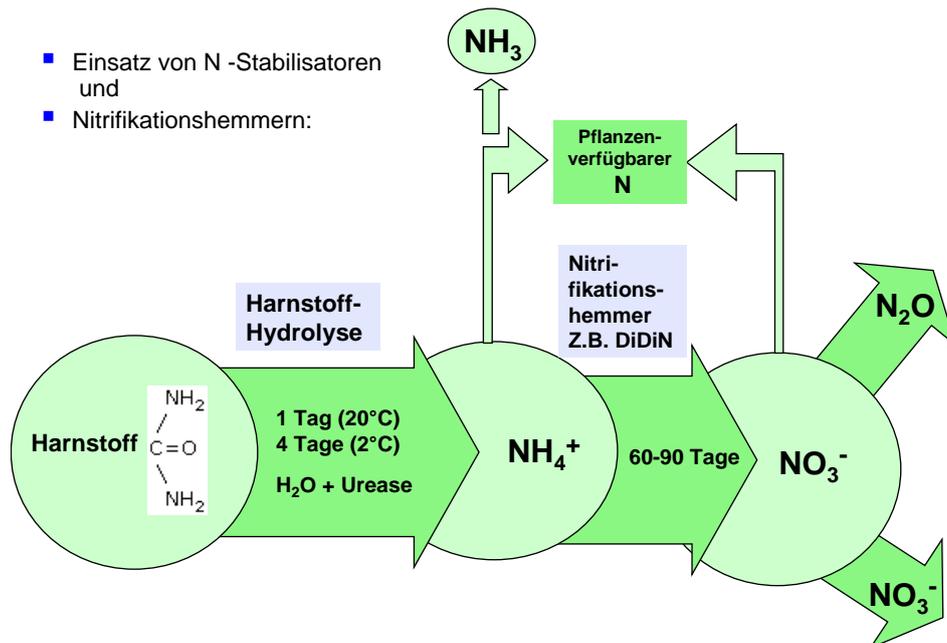
- **Urease-Inhibitoren: Z.B.:**
  - NBPT [N-(n-Butyl) Thio-Phosphor-Triamid]
  - Phosphorsäure-Diamide
  - verhindern Harnstoff-hydrolyse → → NH<sub>4</sub> ↑ ↑
  
- **N -Stabilisatoren und Nitrifikationshemmer**  
hemmen für gewisse Zeit die Umwandlung von NH<sub>4</sub> in NO<sub>3</sub> im Boden



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

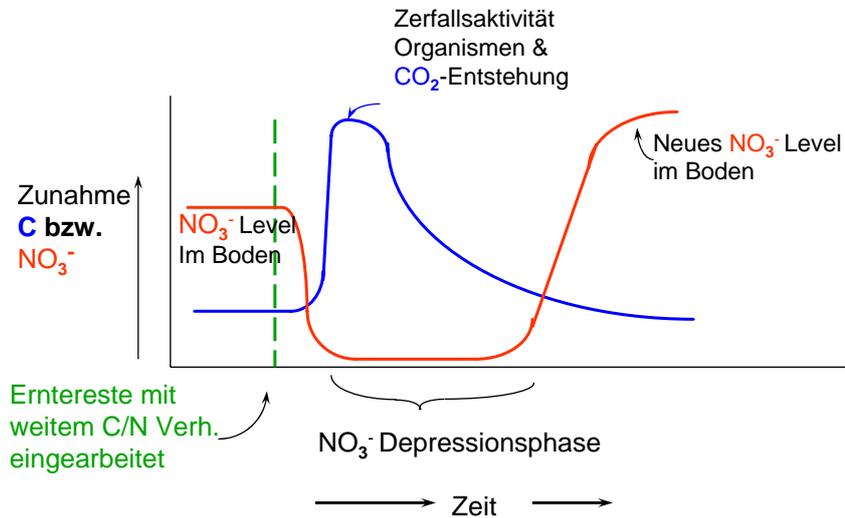
## Ammonium-stabilisierte Dünger

- 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	-9,0	-1,3	+7,7	+23,4

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Level Im Boden

(BARBIER und BOISCHOT 1948)

Nährstofftrag von Silomais bei Strohdüngung

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Aufnahme		K <sub>2</sub> 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

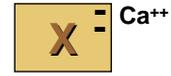
(Rauha und Hesse, 1960)

## 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



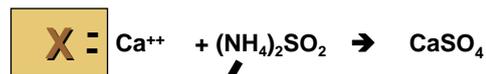
- H<sub>2</sub>X**: Säuren (z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

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

- Von Betrachtung ausgeklammert: Verluste von N als NH<sub>3</sub>

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

## Saure Wirkung von N Düngern



□ H<sub>2</sub>X = 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gerechnet wurden)

## Versauernde Wirkung

### 4. Entwässertes Ammoniak



### 5. Wässiger Ammoniak



### 6. Ammonium-Phosphat



Reaktion von N Düngemitteln im Boden (Westerman, 1985)