

**28.03.96****Unterrichtung**  
durch die Bundesregierung

---

**Stellungnahme der Bundesregierung zu der EntschlieÙung des Bundesrates zur Verordnung zur Änderung düngemittelrechtlicher Vorschriften**

Das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten hat mit Schreiben vom 25. März 1996 - 312-3132/23 - nachstehende Stellungnahme zu der o. a. Vorlage übersandt:

Im Zusammenhang mit der Beschlußfassung über die Verordnung zur Änderung düngemittelrechtlicher Vorschriften (Drucksache 282/95 - Beschluß) hat der Bundesrat am 14.07.1995 eine EntschlieÙung gefaÙt und darin um einen Erfahrungsbericht der Bundesregierung über den Einsatz von Nitrifikationshemmern mit Blick auf die Vitalität der Bodenorganismen und die Freisetzung klimarelevanter Spurengase (N<sub>2</sub>O) sowie die unverzügliche Vorlage der Düngeverordnung gebeten.

Als Antwort der Bundesregierung übersende ich die beigelegte Stellungnahme des Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen. Dieser Beirat berät das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten auf der Grundlage der Verordnung über die Errichtung eines Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen vom 19. Dezember 1977 (BGBl. I S. 2855) in allen Düngungsfragen durch gutachtliche Stellungnahmen.

Die Stellungnahme ist innerhalb der Bundesregierung abgestimmt.

Die vom Bundesrat erbetene unverzügliche Vorlage der Düngeverordnung hat sich zwischenzeitlich erledigt. Die Verordnung ist in der vom Bundesrat geänderten Fassung am 6. Februar 1996 im Bundesgesetzblatt Teil I S. 118 verkündet worden.

## Wissenschaftlicher Beirat für Düngungsfragen

Berufen vom Bundesminister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

---

### Stellungnahme des Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen zur Entschließung des Bundesrates vom 14.07.1995 (Drucksache 282/95)

#### „Erfahrungen mit dem Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren bezüglich ihres möglichen Einflusses auf die Vitalität von Bodenorganismen und auf die Bildung klimawirksamer Spurengase wie $N_2O$ “

##### 1. Vorbemerkungen

Nitrifikationsinhibitoren sind Verbindungen, welche die mikrobiell vermittelte Umwandlung von Ammonium- zu Nitratstickstoff unterbinden bzw. hemmen. Ihre wirtschaftliche Bedeutung liegt in der Tatsache begründet, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, bei der Anwendung ammoniumhaltiger Stickstoffdünger folgende Prozesse bzw. Faktoren positiv zu beeinflussen (3):

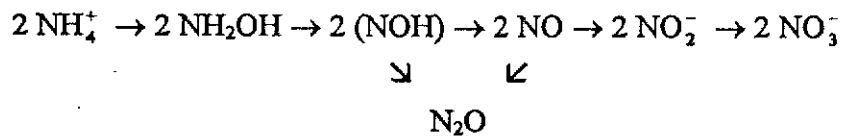
- Verringerung der Stickstoffverluste, insbesondere des Nitrataustrages in Grundwasser und Oberflächengewässer; dadurch
  - Verringerung der Nitratbelastung im Trinkwasser und
  - Schutz der Gewässer vor Eutrophierungsreaktionen.
- Reduzierung der Stickstoffgabe bei Ertragsgleichheit durch eine verbesserte Stickstoffausnutzung des durch Düngung der Kulturpflanze angebotenen N-Düngers.
- Vermeidung überhöhter Nitratgehalte in Gemüse- und Futterpflanzen.

Mit dem Wissen um diese potentiellen Vorteile, die aus landwirtschaftlicher Sicht interessant sind und dem Schutz der Umwelt dienen, setzten vor Jahren weltweit Entwicklungsarbeiten ein, die zur Einführung bzw. Anwendung von Nitrifikationsinhibitoren in die landwirtschaftliche Praxis führten. Dabei ist herauszustellen, daß in Deutschland vor der Zulassung derartiger Stoffe der wissenschaftliche Nachweis ihrer toxikologischen und ökotoxikologischen Unbedenklichkeit erbracht werden muß. Ein wesentliches Beurteilungskriterium ist dabei auch ihre Einflußnahme auf Mikroorganismen.

## 2. Nitrifikation und Denitrifikation

Nach Abeliovich (1) sind Umweltbelastungen durch anorganischen Stickstoff das Resultat eines Ungleichgewichtes zwischen dem Input von fixiertem Stickstoff (biotisch und abiotisch) und dessen Output, normalerweise in Form von molekularem Stickstoff ( $N_2$ ), der einzigen Stickstoffform, die als umweltsicher angesehen werden kann. Alle anderen anorganischen Stickstoffformen, die infolge eines unausgewogenen Gleichgewichtes innerhalb der Reaktionsabläufe von Nitrifikation und Denitrifikation akkumuliert werden, können zu Umweltbelastungen führen.

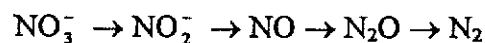
Unter **Nitrifikation** versteht man dabei die mikrobiell vermittelte Oxidation von Ammonium ( $NH_4^+$ , eigentliches Substrat ist jedoch Ammoniak) zu Nitrit ( $NO_2^-$ ) bzw. Nitrat ( $NO_3^-$ ) gemäß folgender schematisierter Reaktionssequenz (20)



Verantwortlich bis zur Umsetzungsstufe des Nitrits sind Bakterien der Art *Nitrosomonas* spp., während das entstandene Nitrit in der Regel sehr schnell durch *Nitrobacter* spp. weiter zu Nitrat oxidiert wird. Die Entstehung der umweltrelevanten Gase  $N_2O$  bzw.  $NO$  ist dabei aus chemischer Sicht mehr als „Nebenreaktion“ aufzufassen und hängt, wie der gesamte Nitrifikationsprozeß, von vielfältigen äußeren Einflußfaktoren ab (22).

Die Bildung von  $N_2O$  während der Nitrifikation konnte bereits 1980 durch den Arbeitskreis um Bremner (6) nachgewiesen werden. Untersuchungen von Kaplan et al. (13) belegen, daß der Anteil an  $NO$  den der  $N_2O$ -Bildung dabei bei weitem übersteigt.

Im Gegensatz zur Nitrifikation führt die Reduktion von Nitrat bzw. Nitrit - die **Denitrifikation** - entsprechend folgender Reaktionssequenz (28)



oxidierte Stickstoffformen zurück auf die Stufe des molekularen Stickstoffs und schließt somit den letzten Reaktionsschritt im Stickstoffkreislauf. Unter bestimmten Bedingungen kann die Denitrifikation auch bereits auf der Reaktionsstufe  $N_2O$  enden. Neben der durch Mikroorganismen bewerkstelligten Denitrifikation läuft im Boden unter entsprechenden Voraussetzungen

noch die **Chemodenitrifikation** ab, die auf der Reaktion von Nitrit mit reduzierten Stickstoffformen basiert und die gleichen Reaktionsprodukte wie die Denitrifikation zur Folge hat (28). Sie spielt aber im Vergleich zur biologischen Denitrifikation nur eine untergeordnete Rolle. Ausgangsstoff und damit limitierender Faktor der Denitrifikation ist das „Substrat“ Nitrat.

Festzuhalten ist, daß Nitrifikation und Denitrifikation in der Natur ubiquitäre Prozesse verkörpern und infolge ihrer engen Verknüpfung nicht als isolierte Vorgänge bewertet werden können. Für aerobe und anaerobe Lebensräume existieren Mikroorganismen, die diese Prozesse realisieren können (24).

### 3. Boden und Wasser als Ort von $N_2O$ -Emissionen

Schätzungen von Bouwman (7) haben ergeben, daß Böden zu über 50 % zur globalen  $N_2O$ -Emission und zu 8 bis 32 % zur  $NO$ -Emission beitragen,  $N_2O$  ist dabei zu ca. 5 % am globalen Treibhauseffekt beteiligt. Aus der Sicht des Umweltschutzes ist die Emission dieser Gase deshalb von Bedeutung, weil sie wichtige Prozesse in der Troposphäre und Stratosphäre auslösen. Dabei nimmt  $NO$  an Reaktionen teil, die zu einer Ozonbildung in der Troposphäre beitragen und in deren Folge Salpetersäure entsteht, die in Form des sauren Regens wieder das Erdreich erreicht.

Dagegen verhält sich  $N_2O$  nach Bouwman (7) in der Stratosphäre als äußerst inert, wobei sich neben dem dadurch bedingten Beitrag zum Treibhauseffekt der langsame  $N_2O$ -Abbau nur unter Beteiligung von Ozon vollzieht, das dabei abgebaut wird.

Obwohl Stickstoffmonoxid ( $NO$ ) und Distickstoffoxid ( $N_2O$ ) sowohl als Ergebnis der Nitrifikation als auch der Denitrifikation anfallen können, scheint es gesichert zu sein, daß die  $N_2O$ -Emissionen hauptsächlich aus der mikrobiellen Denitrifikation, in geringem Maße auch aus der Chemodenitrifikation, resultieren.  $NO$ -Emissionen sind dagegen mehr ein Nebenprodukt der Nitrifikation (10, 12).

Stellt man in Rechnung, daß unter ungünstigen Bedingungen bis zu 40 % des im Boden befindlichen reduzierten Stickstoffs, auch des durch Düngung zugeführten, nach seiner Umwandlung zu Nitrat allein durch die sich hieran potentiell anschließende Denitrifikation irgendwann verloren gehen können, sind die vielfachen Anstrengungen zur Lösung dieses Problems nur verständlich. So konnten Smith und Arah (28) nachweisen, daß - in Abhängigkeit von der Düngermenge - der überwiegende Teil der Stickstoffverluste bei mineralischer Düngung der

Denitrifikation zuzuordnen ist, wobei molekularer Stickstoff die Hauptverlustkomponente repräsentiert. Sie sehen deshalb im Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren eine wichtige Möglichkeit, durch Limitierung des Nitratangebotes dieser negativen Erscheinung entgegenzusteuern.

#### **4. Auswirkungen des Einsatzes von Nitrifikationsinhibitoren auf klimaverändernde Gasemissionen**

Wie bereits dargestellt, war die Arbeitshypothese bei der Suche und Entwicklung von Nitrifikationsinhibitoren für die landwirtschaftliche Praxis darauf gerichtet, die Umwandlung reduzierter Stickstoffformen ( $\text{NH}_4^+$ ) über einen längeren Zeitraum (4-8 Wochen) zu verlangsamen, damit die Pflanzen die Möglichkeit haben, Nitrat entsprechend seiner Bildungsgeschwindigkeit als Nährstoff neben Ammonium aufzunehmen. Gleichzeitig wird damit einer unerwünschten Nitratanreicherung in der Umwelt entgegengewirkt (12, 23, 26).

Unter diesen und anderen Aspekten sind weltweit eine Reihe von Nitrifikationsinhibitoren bekanntgeworden. Davon haben in der Landwirtschaft allerdings nur wenige Verbindungen Bedeutung gewonnen. Zu nennen sind besonders das Nitrapyrin in den USA, das Dicyandiamid (DCD) in Deutschland und Westeuropa sowie das 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol (CMP) und dessen Hauptmetabolit 3-Methylpyrazol (MP). Währenddessen CMP in der ehemaligen DDR zugelassen war und in Osteuropa verbreitet im Einsatz sein soll (29), ist das MP Bestandteil einer im Jahr 1995 in Deutschland als Bestandteil stickstoffhaltiger Düngemittel zugelassenen Nitrifikationsinhibitoren-Wirkstoffkombination auf Basis DCD+MP im Mischungsverhältnis 15:1.

Unter Einbeziehung einer Reihe von Nitrifikationsinhibitoren wie Nitrapyrin, DCD aber auch Acetylen wurde der Frage nachgegangen, inwieweit durch ihre spezifische Wirkung auf die Nitrifikation auch die Emissionsraten von NO, N<sub>2</sub>O aber auch Methan (CH<sub>4</sub>) verändert werden können. So untersuchten Skiba et al. (27) die Emission von NO und N<sub>2</sub>O in einem sandigen Lehm, der mit Zusatz von Ammoniumsulfat bzw. Kaliumnitrat mit und ohne DCD gedüngt war. Generell wurde gefunden, daß die Anwesenheit der beiden Dünger zu einer Emissionserhöhung beitrug. Bei der Kombination Ammoniumsulfat mit DCD konnte dieser Emissionsanstieg bei NO um bis zu 92 %, bei N<sub>2</sub>O um bis zu 40 %, gesenkt werden.

Wie relativ diese Befunde zu werten sind, geht eindeutig aus Arbeiten von Davidson (10) hervor. Er wies in Abhängigkeit von der Bodendurchfeuchtung (Wassergehalt oberhalb und unterhalb der Feldkapazität) nach, daß die N<sub>2</sub>O-Bildung um ca. 90 % durch den Nitrifikationshemmstoff Acetylen gehemmt wird, solange aerobe Bedingungen für die Realisierung des Ni-

trifikationsprozesses gegeben sind. Die Wirkung dieses Nitrifikationsinhibitors auf die  $N_2O$ -Emission tritt jedoch nicht mehr ein, sobald die Denitrifikation allein für die  $N_2O$ -Bildung verantwortlich zeichnet, da dann auf bereits vorhandenes Nitrat zurückgegriffen wird, auf das der Zusatz eines Nitrifikationsinhibitors bei vorangegangener Nitratakkumulation keinen Einfluß mehr hat.

Diese Aussagen unterstützen Untersuchungen von Mandal et al. (17), die unabhängig davon eine eindeutige Abhängigkeit der gasförmigen N-Gesamtverluste vom Nitratanteil im Düngemittel nachweisen konnten.

$N_2O$ -Emissionen können nur dann erfolgreich eingedämmt werden, wenn eine Nitratanreicherung im Boden, aber auch in Gewässern, vermieden wird. Nitratanreicherungen sind das Ergebnis landwirtschaftlicher Aktivitäten überhaupt und nicht ausschließlich von Düngungsmaßnahmen.

Das Verhältnis von  $N_2:N_2O$ , die beide während des Denitrifikationsprozesses entstehen, ist standortspezifisch und von dem Substratgehalt sowie von den ökologischen Bedingungen abhängig. Nach Untersuchungen von Mosier et al. (5) beträgt es 94:6. Interessant in diesen Versuchen war, daß nur 5 % der im Verlaufe einer Vegetationsperiode freigesetzten  $N_2$ - und  $N_2O$ -Mengen aus der mit dem Düngemittel applizierten Stickstoffmenge (hier in Form von Harnstoff) selbst stammten, der größte Teil demnach aus Stickstoffvorräten des Bodens freigesetzt wurde.

Die Arbeitshypothese, daß der Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren eine Verminderung der  $N_2O$ -Emission einleitet, wurde durch Arbeiten von Mc Taggart et al. (18), Al-Kanani et al. (2), Keerthisughe et al. (14), Lindau et al. (16), Skiba et al. (27) und de Klein et al. (11) verifiziert. Demzufolge wurden durch den Einsatz von Nitrifikationshemmern die Verluste an gasförmigen N-Verbindungen in Abhängigkeit von den Standortverhältnissen (Boden, Witterung usw.) und Versuchsbedingungen (Fruchtart, Düngemittel, Nitrifikationshemmer, Konzentration des Nitrifikationshemmers usw.) um 30 - 75 % gegenüber der Nichtanwendung von Nitrifikationshemmern vermindert (vgl. Tab. 1). Aufgrund stark unterschiedlicher Standort- und Versuchsbedingungen können vereinzelt auch Werte unter 30 % bzw. über 75 % auftreten. Daß diese Effekte nicht nur auf mineralische Dünger begrenzt sind, sondern gleichermaßen auch auf organische Dünger wie Gülle zutreffen, konnte Pain (21) nachweisen, der gegenüber der Kontrolle für DCD eine Verringerung der  $N_2O$ -Emission um über 50 % ermitteln konnte. In Versuchen wurden Einsparungen von 20 bis 40 kg N/ha ermittelt.

Andere Autoren (4, 9) kommen zu analogen Ergebnissen. Auch sie empfehlen die Anwendung von Nitrifikationsinhibitoren, um über eine gezielte Steuerung der Ammoniakoxidation zu Nitrat die  $N_2O$ -Emissionsraten zu vermindern.

Interessant sind Ergebnisse von Bronson et al. (12) sowie Lindau et al. (16), wonach es gelingt, über den Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren wie Calciumcarbid (als Quelle der Wirkkomponente Acetylen, wenn es in Konzentrationen von  $< 0,1$  ppm vorliegt) und DCD auch die Methangasemissionen bis zu einem gewissen Grade zu reduzieren. Die Minderung betrug bei Calciumcarbid nach Harnstoffdüngung ca. 90 % (8), für DCD etwa 14-35 % (20).

Unabhängig von der nachgewiesenen Verringerung der Emission klimarelevanter Spurengase durch den Zusatz von Nitrifikationsinhibitoren ist eine potentielle Entlastung der Umwelt allein schon dadurch gegeben, daß bei Anwendung dieser Stoffe eine Reduzierung der Stickstoffdüngung möglich ist.

#### **5. Untersuchungsergebnisse zur Beeinflussung der Mikroorganismen durch DCD und CMP resp. MP**

Eine der Grundforderungen nach einem gut wirksamen Nitrifikationshemmstoff ist dessen selektive Wirkungsweise im System Boden. Es gehört zu den Zulassungsanforderungen für Nitrifikationsinhibitoren, daß die Beeinflussung der Mikrobenpopulation durch derartige Stoffe zu untersuchen ist. Für DCD liegen hierzu inzwischen eine Reihe von Publikationen vor, währenddessen das als internes Schriftgut der SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH vorliegende, umfangreiche Material zu den Wirkstoffen CMP bzw. MP noch nicht veröffentlicht wurde (15, 19).

Zacherl (31) und Zacherl et al. (32) untersuchten die Wirkung ausgewählter Nitrifikationsinhibitoren wie DCD, Nitrapyrin und Thioharnstoff auf das Wachstum und den Stoffwechsel von *Nitrosomonas europaea* unter Laborbedingungen. Dabei wurde für DCD eine ca. 83 %ige Wachstumshemmung von *Nitrosomonas europaea* in Zellkultur bei 300 ppm beobachtet, gleichzeitig wurden die Nitratbildung sowie die Atmung zu 73 % gehemmt. Diese Hemmung erwies sich jedoch als reversibel, d. h. sie entfällt, sobald der Wirkstoff aus der Lösung entfernt wird. Nitrapyrin und Thioharnstoff zeigen dagegen ein viel drastischeres Hemmverhalten. Im Ergebnis ihrer Untersuchungen wird für DCD eine bakteriostatische - also keine bakterizide - Wirkung gegenüber *Nitrosomonas* angenommen. Um Aussagen zur Selektivität der bakteriostatischen Wirkung von DCD zu erhalten, wurden die Untersuchungen auf weitere Organismengruppen wie die der stickstofffixierenden Bakterien *Rhizobium leguminosarum* und Azo-

tobacter chronococcum ausgedehnt. Während Nitrapyrin das Wachstum beider Bakterienarten leicht bis mäßig und Thioharnstoff ausgesprochen gering beeinflussten, hatte DCD keine Auswirkungen auf das Zellwachstum der Suspensionskulturen (33).

Bestätigt wurden diese Untersuchungsergebnisse durch Rodgers et al. (25), die für DCD gleichfalls eine bakteriostatische Wirkung auf die Nitrifikanten beobachteten, währenddessen Nitrapyrin und speziell Etradiazol, beide sind in den USA zugelassene Nitrifikationshemmstoffe, die Nitrifikantenpopulationen unter Suspensionskulturbedingungen drastisch beeinflussten. Mit Aufwandmengen von 1,5 kg/ha unter Freilandbedingungen ließen sich jedoch diese negativen Effekte in keinem Fall bestätigen. Die Wirkung wird somit für alle untersuchten Verbindungen als bakteriostatisch eingeschätzt.

Zu gleichlautenden Aussagen kommen unabhängig davon Verona et al. (30), die sowohl unter Labor- als auch Freilandbedingungen nachweisen konnten, daß DCD keine nachteiligen Auswirkungen auf die am meist verbreiteten Bodenmikroorganismen ausübt. Auch sie beschreiben die Wirkungsweise von DCD als selektiv und bakteriostatisch gegenüber Nitrosomonas spp.

Entsprechende Arbeiten zur Aufklärung des Verhaltens von MP gegenüber Bodenorganismen wurden durch das Institut für Bodenkunde und Mikrobiologie der Martin-Luther-Universität Halle im Auftrag von - heute - SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH durchgeführt (15, 19). Eingesetzt wurde in diesen Versuchen das in der ehemaligen DDR zugelassene CMP, das in Abhängigkeit vom Bodentyp bereits nach 24-48 Stunden zu 50 % in das MP umgewandelt wird. In diesen Versuchen wird MP damit eindeutig als nitrifikationshemmender Hauptmetabolit charakterisiert, der auch Bestandteil der zugelassenen Wirkstoffkombination DCD+MP/15:1 ist.

In Labormodelluntersuchungen wurden typische Bodenmikroorganismen unter dem Einfluß von 8 ppm CMP = 5,25 ppm MP, das entspricht einer Aufwandmenge von 15,75 kg MP/ha bezogen auf einen Bodenhorizont von 0-20 cm, bei 20°C und 24 h Einwirkungszeit untersucht, wobei die Mikroorganismen entsprechend der üblichen fraktionierten Verdünnungsverfahren aus der Bodensuspension bestimmt wurden.

Weder für Bakterien (getrennt betrachtet nach Proteolyten, Cellulolyten, Nitrifikanten, freilebende N-Fixierer und symbiontische N-Fixierer) noch für Pilze (Aspergillus, Fusarien, Penicillien und Mucoraceen) konnte gegenüber der unbehandelten Kontrolle eine Schädigung festgestellt werden. Das Gleiche gilt für Collembolen und Milben, die unter Einbeziehung unterschiedlicher Böden durch CMP resp. MP nicht beeinflusst wurden.



Bestätigung fanden diese Ergebnisse in entsprechenden Feldversuchen. Auch hier konnten weder vom Standort, von der Art des Düngers noch vom Düngezeitpunkt her Abhängigkeiten von CMP resp. MP auf die Abundanz der Pilze, Bakterien, Collembolen, Milben und Nitrifikanten beobachtet werden. Vielmehr erbrachte die daraufhin durchgeführte zusammengefaßte statistische Auswertung aller 96 Versuche, daß die Düngung im Vergleich zur ungedüngten Variante einen signifikanten Anstieg der Pilz-, Bakterien-, Collembolen- und Milbenabundanz bewirkte. Diese war unabhängig davon, ob es sich um Gülle oder beispielsweise Harnstoff handelte und die Düngung im Herbst oder Frühjahr erfolgte. Auch nach sechsjährigen Versuchen der mit CMP resp. MP behandelten Variante weicht die Populationsdichte selbst bei stark überhöhten Dosen nicht von der Düngervariante ohne CMP ab. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Nitrifikanten. Auch hier fördert eine Ammonium- bzw. Amid-N-Düngung die Populationsdichte der Nitrifikanten, jedoch wird durch die Anwendung von MP bzw. CMP diese Förderung kompensiert, was für eine temporäre bakteriostatische Wirkung spricht.

Zu deren Abklärung wurde der Verlauf der Nitrifikationsaktivität sowohl bei Frühjahrs- als auch Herbstapplikation von jeweils 2, 4 und 8 kg CMP/ha verfolgt. Dabei erwies sich die durch den Einsatz höherer Dosen induzierte Nitrifikationshemmung bei Frühjahrsanwendung zum Probenahmetermin „nach der Ernte“ als noch schwach vorhanden, während bei Herbstapplikation die Nitrifikationsaktivität problemlos wieder ihr Ausgangsniveau erreicht hatte.

Somit kann aus den vorliegenden Ergebnissen über einen Untersuchungszeitraum (Dauerversuche N 21-24) von 6 bzw. 12 Jahren (N 5) eindeutig geschlußfolgert werden, daß

- Adaptations- oder Resistenzerscheinungen nicht feststellbar waren,
- es durch den Einsatz von MP zu keinen negativen Auswirkungen auf die Abundanzen der Bodenmikroorganismen kommt und
- die Nitrifikationsaktivität und Nitrifikantenabundanz die selektive bakteriostatische Wirkung von CMP bzw. MP belegen.

## 6. Schlußfolgerungen

Neben der ackerbaulichen Bewertung zur düngungsverbessernden Wirkung wurden die in Deutschland zugelassenen Nitrifikationsinhibitoren entsprechend den Zulassungsanforderungen sowohl hinsichtlich ihres toxikologischen als auch ökotoxikologischen Verhaltens umfassend untersucht und bewertet. Bezüglich ihres Einflusses auf Mikrobenpopulationen im Boden sowie ihres Eingriffs in Nitrifikations- und in dessen Resultat auch Denitrifikationsverläufe, ver-

bunden mit möglichen Veränderungen hinsichtlich der Emission klimawirksamer Spurengase, wie beispielsweise  $N_2O$ , können folgende Feststellungen getroffen werden:

- Sowohl Labor- als auch Freilanduntersuchungen für die Wirkstoffe - DCD und MP - haben ergeben, daß weder pilzliche noch bakterielle Bodenmikroorganismen, auch nach langjähriger kontinuierlicher Anwendung, durch den Einsatz dieser Nitrifikationshemmstoffe in ihrer natürlichen Lebensweise beeinträchtigt werden.
- Vielmehr konnte nachgewiesen werden, daß diese Verbindungen eine streng selektive bakteriostatische Wirkung auf die Nitrifikanten (*Nitrosomonas* spp.) ausüben, d. h., die Organismen werden spezifisch in ihrem Populationsverhalten reversibel gehemmt, nicht aber abgetötet.
- Entsprechend ihrer Zielfunktion beeinflussen sie die Nitrifikationsaktivität, d. h., sie verzögern zeitlich begrenzt die ansonsten sehr schnell verlaufende mikrobielle Oxidation von Ammonium zu Nitrat. Infolge des biologischen Abbaus dieser Verbindungen erreicht die Nitrifikationsaktivität stets ihren Ausgangswert. Andere untersuchte Enzymaktivitäten, die Ausdruck der Bodenfruchtbarkeit sind, wurden nicht beeinflußt (nur für DCD untersucht).
- Es erfolgt keine Beeinflussung der Collembolen- und Milbenabundanz bei MP-Applikation bis zur höchsten geprüften und völlig überhöhten Dosis von 5,25 kg MP/ha.
- Die gewonnenen positiven Erkenntnisse zur Abklärung des Verhaltens dieser Nitrifikationsinhibitoren auf die Aktivität und Vitalität von Bodenorganismen resultieren aus Dauerversuchen mit einer Mindestlaufzeit von 6 Jahren (Summe der ausgewerteten Versuche = 96). Ein weiterer Versuch über einen Applikationszeitraum von 11 Jahren bestätigte oben genannte Aussagen eindrucksvoll.
- Nitrifikation und Denitrifikation sind zentrale Prozesse im globalen Stickstoffkreislauf der Erde. Während die Nitrifikation den einzigen biologisch effektiven Weg der Oxidation von Ammonium bzw. Ammoniak über das Nitrit zum Nitrat verkörpert, gelingt es über die mikrobiell katalysierte Umwandlung von Nitrat zu Stickstoff - die Denitrifikation -, aber auch durch rein chemische Vorgänge - die Chemodenitrifikation -, den Stickstoffkreislauf zu schließen und im Boden und im Wasser befindliches Nitrat in die biologisch inaktive Form des molekularen Stickstoffs, das Substrat der mikrobiellen Stickstofffixierung, zu überführen.

- Beide Prozesse - Nitrifikation und Denitrifikation - sind in der Regel als ein komplexes System zu betrachten, da die nitrifikationsbedingte Bildung von Nitrat Basis der Denitrifikation ist.
- Nitrifikation und Denitrifikation sind diejenigen Prozesse, in deren Verlauf sowohl das  $N_2O$  als auch das mehr zum sauren Regen beitragende Gas  $NO$  gebildet werden. Hauptsächlich aus der Denitrifikation, der Quelle des Hauptanteils an  $N_2O$ , stammende Emissionen sind vom potentiellen Nitratpool abhängig. Nitrat dient jedoch gleichermaßen als Energiequelle für im Boden zur Methanfreisetzung führender mikrobieller Prozesse. Damit kommt der Regulierung des Umsatzes von Ammonium zu Nitrat, zumindest auf bewirtschafteten Flächen, eine Schlüsselrolle zu.
- Vielfältige Untersuchungen zur Beeinflussung der  $N_2O$ -Emission durch Nitrifikationsinhibitoren, hauptsächlich unter Einsatz von DCD aber auch von Acetylen (in Gefäßversuchen) und Nitrapyrin durchgeführt, zeigen eindeutig, daß durch Nitrifikationsinhibitoren die Emissionen von klimaverändernden Gasen wie  $N_2O$  um bis zu 50 %, bei Methan um bis zu 35 % gesenkt werden können. Primär vorhandene Nitratmengen (auch Nitrat aus Düngemitteln) und damit verbundene  $N_2O$ -Emissionen durch Denitrifikation sind durch Nitrifikationshemmstoffe nicht beeinflussbar bzw. hinsichtlich ihres „Emissionsanteils“ nicht erfassbar. Für  $NO$ , einem zur Bodenversauerung beitragenden Emissionsprodukt, das bei der Nitrifikation freigesetzt werden kann, liegt die Senkung der Emissionsrate für DCD sogar bei 92 %.
- Stellt man in Rechnung, daß Nitrifikation und Denitrifikation auch ohne Einsatz von Düngemitteln in der Natur kontinuierlich ablaufen, die Böden zumindest in den hochindustrialisierten Ländern außerordentlich gut mit Stickstoff versorgt sind, so eröffnet der Einsatz von Nitrifikationshemmstoffen im Falle des Einsatzes von ammoniumhaltigen organischen und mineralischen Düngemitteln die Chance, neben der dadurch möglich gewordenen verbesserten Ausnutzung des Stickstoffs in landwirtschaftlichen Kulturen und Weideland auch die Emission unerwünschter klimabeeinflussender Spurengase zu begrenzen.

### Literaturverzeichnis

- (1) Abeliovich, A.  
Transformation of ammonia and the environmental impact of nitrifying bacteria *Biodegradation* 3 (1992), S. 255-264
- (2) Al-Kanani, T.; Mackenzie, A.F.; Blenkhorn, H.  
The influence of formula modifications and additives on ammonia losses from surface-applied urea-ammonium nitrate solutions  
*Fertilizer Research*, 5 a (10, 90), S. 40-59
- (3) Amberger, A.  
Wirkung und Einsatzmöglichkeiten des Nitrifikationshemmstoffs Dicyandiamid  
Symposium Nitrifikationsinhibitoren, Verband Deutscher Landw. Untersuchungsanstalten, Schriftenreihe, Heft 11 (1983), S. 22-42
- (4) Aulakh, M. S.; Rennie, D. A.; Paul, E. A.  
Acetylen und N-Serve effects upon  $N_2O$ -emissions from  $NH_4^+$  and  $NO_3^-$  heated soils under aerobic and anaerobic conditions  
*Soil Biol. Biochem.* 16 (1984), S. 351-356
- (5) Bahdrachalm, A.; Chakravorti, S. P.; Banerjee, N. K.; Mohanty, S. K.; Mosier, A. R.  
Denitrification in intermittently flooded rice fields and nitrogen-gas transport through rice plants  
*Ecol. Bull.* 142 (1992), S. 183-187
- (6) Blackmer, A. M.; Bremner, J. M.; Schmidt, E. L.  
Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic microorganism in soil  
*Appl. Environ. Microbiol.* 40 (1980), S. 1060-1064
- (7) Bouwmann, A. F.  
Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere.  
In: Bouwmann, A. F. (Hrsg.) *Soils and the Greenhouse Effect*. Wiley, Chichester (1990).
- (8) Bronson, K. F.; Mosier, A. R.  
Effect of encapsulated calcium carbide on dinitrogen, nitrous oxide, methane and carbon dioxide emissions from flooded rice  
*Biol. Fert. Soils* 11 (1991), S. 116-120
- (9) Bronson, K. F.; Mosier, A. R.; Bishnoi, S. R.  
Nitrous oxide emissions in irrigated corn as affected by nitrification inhibitors  
*Soil Sci. Soc. Amer. J.* 56 (1992), S. 161-165
- (10) Davidson, E. A.  
Sources of Nitric Oxide and Nitrous Oxide following Wetting of dry Soil  
*Soil sci. Soc. Amer. J.* 56 (1992), S. 95-102
- (11) de Klein, C. A. M.; van Logtestijn, R. S. P.  
Denitrification and  $N_2O$  emission from urine-affected Grassland soil  
*Plant and soil*, 163 (1994), S. 235-242
- (12) Freney, J. R.; Smith, C. J.; Mosier, A. R.  
Effect of a new nitrification inhibitor (wax coated calcium carbide) on transformations and recovery of fertilizer nitrogen by irrigated wheat  
*Fert. Res.* 32 (1992), S. 1-11
- (13) Kaplan, W. A.; Wofsy, S. C.; Keller, M.; Decosta, J. M.  
Emission of  $NO$  and deposition of  $O_3$  in a tropical forest system  
*J. Geophys. Res.* 93 (1988), S. 1389-1395

- (14) Keerthisughe, D. G.; Freney, J. R.; Mosier, A. R.  
Effect of wax-coated calcium carbide and nitrapyrin on nitrogen loss and methane emission from dry-seeded flooded rice  
*Biol. Fertil. Soils*, 16 (1993), S. 71-75
- (15) Lang, S.  
Bericht über die N-Stabilisatorenversuche N 21 - N 24 (1984...1989)  
Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, Zentralstelle für Anwendungsforschung, Cunnersdorf (1990)
- (16) Lindau, C. W.; Bollich, P. K.; Delaune, R. D.; Mosier, A. R.; Bronson, K. F.  
Methane mitigation in flooded Louisiana rice fields  
*Biol. Fert. Soils* 15 (1993), S. 174-178
- (17) Mandal, S. R.; Datta, N. P.  
Loss of nitrogen (study with nitrogen-15) as gaseous oxides under submerged paddy conditions  
*Indian J. Agric. Chem.* 20 (1987), S. 101-104
- (18) Mc Taggart, J.; Clayton, H.; Smith, K.  
Nitrous oxide flux from fertilised grassland: Strategies for reducing emission  
Proceedings of the Symposium on Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases, Maastricht (1993)
- (19) Michel, H.-J.  
Zwischenbericht zum Dauerversuch N 5 (1979...1989)  
Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, Zentralstelle für Anwendungsforschung, Cunnersdorf (1990)
- (20) Mosier, A. R.; Schimel, D. S.  
Kap. 7 „Nitrification and Denitrification“ in „Nitrogen Isot. Techn.“  
ed. by R. Knowles; Academic: San Diego Calif. (1993), S. 181-208
- (21) Pain, B. F.  
Results of experiments with the nitrification inhibitor, LIQUID, DIDIN  
Abschlußbericht im Rahmen der Auftragsforschung des AFRC Institute for Grassland and Animal Production Hurley, Maidenhead, Berkshire for SKW Trostberg AG
- (22) Poth, M.; Focht, P. D.  
<sup>15</sup>N-Kinetic analysis of N<sub>2</sub>O production by *Nitrosomonas europaea*: An examination of nitrifier denitrification  
*Appl. Environ. Microbiol.* 49 (1985), S. 1134-1141
- (23) Rajendra, P.; Power, J. F.  
Nitrification Inhibitor for Agriculture, Health, and the Environment  
*Advances in Agronomy* (1995), Volume 54, S. 263-269
- (24) Robertson, L. A.; Kuenen, J. G.  
Physical and ecological aspects of aerobic denitrification, a link with heterotrophic nitrification?  
In: Revsbech, N. P.; Sorensen, J.; (Eds.) *Denitrification in Soil and Sediment*, Plenum Press, New York a. London (1990), S. 91-104
- (25) Rodgers, G. A.; Ashforth, J.  
Bayteriostatic action of nitrification inhibitors  
*Can. J. Microbiol.* 28 (1980), S. 1093-110
- (26) Sahrawat, K. L.  
Effects of nitrification inhibitors on nitrogen transformation, other than nitrification, in soils  
*Adv. Agron.* 42 (1989), S. 279-309

- (27) Skiba, U.; Smith, A.; Fowler, D.  
Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil  
Soil Biol. Biochem. 25 (1993), S. 1527-1536
- (28) Smith, K. A.; Arah, J. R. M.  
Losses of Nitrogen by Denitrification and Emission of Nitrogen Oxides from Soils  
The Fertilizer Society London, Proceedings Nr. 299 (1990)
- (29) Sturm, H.; Buchner, A.; Zerulla, W.  
Gezielter Düngen  
Verlags Union Agrar, DLG Verlag Frankfurt/M. (1994), S. 89-91
- (30) Verona, O.; Cheraducci, V.  
Wirkung von Dicyandiamid (DCD) und zwei DCD-haltigen N-Düngern auf die Mikroorganismen des Bodens  
Forschungsbericht 16/1980, Institut für Landwirtschaftliche Mikrobiologie, Universität Pisa (1980) (im Besitz von SKW Trostberg AG)
- (31) Zacherl, B.  
Mikrobiologische Untersuchungen zur Wirkung von Nitrifikationshemmstoffen auf ausgewählte Bakterien des Stickstoffwechsels  
Dissertationsschrift, TU München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau (1985)
- (32) Zacherl, B.; Amberger, A.  
Effect of the nitrification inhibitors dicyandiamide, nitrapyrine and thiourea on *Nitrosomonas europaea*  
Fert. Res. 22 (1990), S. 37-44
- (33) Zacherl, B.; Amberger, A.  
Effect of nitrification inhibitors on N-fixing bacteria *Rhizobium leguminosarum* and *Azotobacter chroococcum*  
Fert. Res. 22 (1990), S. 137-139

Tabelle 1

Nitrifikationshemmer	Dünger	Reduktion der gasförmigen N-Verluste im Vergleich zu Dünger ohne NI in %	Reduktion der CH <sub>4</sub> -Emissionen im Vergleich zu Dünger ohne NI in %	Autoren
Ammoniumthiosulfat	AHL	8 - 54	-	Al-Kanani et al., 1990
Kalziumcarbid	Harnstoff	74	82 <sup>1)</sup>	Keerthisinghe et al., 1993
Nitrapyrin (N-Serve®)	Harnstoff	0	62 <sup>1)</sup>	Keerthisinghe et al., 1993
Kalziumcarbid	Harnstoff	-	36 <sup>1)</sup>	Lindau et al., 1993
DCD (Didin®)	Harnstoff	-	14 <sup>1)</sup>	Lindau et al., 1993
DCD (Didin®)	schwefels. Ammoniak	48	-	McTaggart et al., 1993
DCD (Didin®)	Harnstoff	60	-	McTaggart et al., 1993
DCD (Didin®)	Ammonnitrat	32	-	McTaggart et al., 1993
Nitrapyrin (N-Serve®)	schwefels. Ammoniak	52	-	McTaggart et al., 1993
Nitrapyrin (N-Serve®)	Harnstoff	45	-	McTaggart et al., 1993
DCD (Didin®)	Ammoniumsulfat	> 92	-	Skiba et al., 1993
DCD (Didin®)	Kaliumnitrat	> 92	-	Skiba et al., 1993
DCD (Didin®)	Jauche	50 - 88	-	de Klein und van Logtestijn, 1994

1) = Bewässerungsreisanbau