

Wirkung und Metabolismus des Nitrifikationshemmstoffs Dicyandiamid in Gefäßversuchen mit Spinat

Von H. MÜLLER*)

(Vortrag gehalten auf dem 94. VDLUFA-Kongreß 1982 in Münster)

Einleitung

Als Ergebnis der Umweltdiskussion über das Nitratproblem ist in den letzten Jahren die Forderung erhoben worden, die Nitratgehalte in Lebensmitteln und im Trinkwasser zu senken. Nicht das Nitrat, sondern das aus ihm durch mikrobielle Reduktion hervorgehende Nitrit ist toxisch. Die akute Toxizität besteht in der Auslösung der Methämoglobinämie mit Cyanose bei Säuglingen, eine chronische Toxizität wird im Zusammenhang mit der Bildung von Nitrosaminen angenommen, von denen sich einige als carcinogen erwiesen haben.

Obwohl die Verwendung von Spinat in der Säuglingsernährung sehr stark rückläufig ist, ist der Spinat auf den Speiseplänen des privaten Haushalts immer noch als ein beliebtes Gemüse vertreten. Seine Nitratgehalte müssen aber in Grenzen gehalten werden, was über eine optimale Stickstoffdüngung möglich sein soll (SCHUPHAN, 1970). Daß aber gelegentlich Spinat doch sehr hohe Nitratgehalte aufweist, ist auf Lichtmangel, niedrige Temperaturen und eine nicht ausreichende Wasserversorgung während der Vegetationszeit zurückzuführen. Ob sich nun Spinat mit niedrigen Nitratgehalten mit Hilfe des Nitrifikationshemmstoffs Dicyandiamid (DCD) (RATHSACK, 1978) erzeugen läßt, sollte in erneuten Versuchen geklärt werden, nachdem KICK (1973) schon über eine derartige positive Wirkung des DCD bei Spinat berichtet hat. Parallel zu den Gefäßversuchen, über deren Ergebnisse hier berichtet wird, liefen in der Außenstelle Geisenheim unserer Anstalt auch Freilandversuche, die aber noch nicht abgeschlossen sind.

Material und Methoden

Die beiden Gefäßversuche wurden 1981 und 1982 unter Freilandbedingungen mit der Aussaat Ende März und der Ernte Ende Mai durchgeführt. Als Versuchspflanze (25 Stück/Gefäß) diente Spinat der Sorte *Monopa*, der in 6-l-Mitscherlich-Gefäßen (4 Gefäße/Variante) kultiviert wurde. Der verwendete Lößboden (6 kg/Gefäß) wies einen pH-Wert von 7,15 auf und enthielt folgende Nährstoffgehalte/100 g Boden: 65,6 mg (1982 70,0 mg) Gesamt-N, 22,0 mg K₂O und 67,7 mg P₂O₅.

Die Düngung erfolgte in Anlehnung an die von entsprechenden Freilandversuchen. Gemäß dem Umrechnungsfaktor 320 kg/ha = 1 g/Gefäß wurden dem Boden zu Versuchsbeginn 0,6 g N (1982 1,2 g N) als (NH₄)₂SO₄, 0,44 g K₂O als K₂SO₄ und 0,19 g P₂O₅ als Na₂HPO₄ untergemischt. Während des Versuchs wurden die Gefäße mit deionisiertem Wasser auf 60% der maximalen Wasserkapazität gehalten. Die beiden Gefäßversuche unterschieden sich nicht nur in der Stickstoffgabe, sondern auch in den DCD-Applikationen. Die Versuchsvarianten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Probenahmen für die chemischen Untersuchungen und für die Isotopenanalyse erfolgten beim 1981 durchgeführten Versuch nur zu Versuchsende zum üblichen Erntezeitpunkt. Beim 1982 durchgeführten Versuch wurden dagegen noch 3 zusätzliche Proben in 8- bis 14tägigen Abständen vor der Ernte genommen.

*) Dr. H. MÜLLER, Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Zentrallaboratorium für Isotopentechnik, Engesserstraße 20, D-7500 Karlsruhe 1

Tab. 1
Versuchsvarianten 1981 und 1982
Variants of experiments in 1981 and 1982

1981	
Var. I:	ohne DCD, N-Düngung mit $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
Var. II:	20 mg/kg ^{15}N -DCD in oberer Bodenhälfte zu Versuchsbeginn (VB), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Dünger.
Var. III:	20 mg/kg ^{15}N -DCD als „Kopfdünger“ zu Versuchsmitte (VM), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Dünger.
Var. IV:	10 mg/kg DCD zu VB, $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Dünger.
Var. V:	20 mg/kg DCD zu VB, $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Dünger.
Var. VI:	10 mg/kg DCD zu VB u. 10 mg/kg zu VM als „Kopfdünger“, $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Dünger.
1982	
Var. I:	ohne DCD (Kontrolle)
Var. II-IV:	10, 20 bzw. 40 mg/kg ^{15}N -DCD zu VB.
Var. V-VII:	10, 20 bzw. 40 mg/kg ^{15}N -DCD zu VM.

Folgende Analysenmethoden gelangten zur Anwendung:

- a) Die Trockensubstanz wurde durch Gefriertrocknung bestimmt.
- b) Der Gesamt-N-Gehalt wurde im gefriergetrockneten Material mit dem nach dem Dumas-Prinzip arbeitenden automatischen Stickstoff-Analysator ANA Modell 1400 der Fa. Carlo Erba Strumentazione bestimmt.
- c) Der Eiweiß-N-Gehalt wurde nach b) im durch Trichloressigsäure-Fällung und Gefriertrocknung gewonnenen Material ermittelt.
- d) Die freien Aminosäuren wurden nach Abtrennung durch Ionenaustausch mit einer Dowex 50WX8-Säule in Na^+ -Form über den N-Gehalt bestimmt.
- e) Die ^{15}N -Bestimmungen erfolgten gemeinsam mit den Gesamt-N-Bestimmungen mit einer von uns (MÜLLER, 1981) realisierten Koppelung des automatischen N-Analysators mit dem emissionspektrometrischen ^{15}N -Analysator Modell NIA-1 der Fa. Jasco (Japan). Bei allen ^{15}N -Gehaltsangaben in den Tabellen ist der natürliche ^{15}N -Gehalt von 0,365 Atom-% vom tatsächlichen ^{15}N -Gehalt abgezogen.
- f) Der Nitratgehalt in den Pflanzen wurde mit der mehrfach modifizierten „Xylenol-Methode“ (BALKS und REEKERS, 1960) bestimmt, der des Bodens mit der UV-spektroskopischen N_{min} -Methode bzw. mit der Methode nach KÖNIG (1955). Zur ^{15}N -Analyse des Nitrats mußte dieses zuvor isoliert werden. Wir benutzten dazu den Anionenaustauscher Dowex 1X8 in der Cl^- -Form und eluierten das Nitrat nach SEN und LEE (1979) mit 5 %iger NaCl -Lösung. Das Nitrat wurde anschließend als Nitron-Komplex nach BUSCH (1967) gefällt und gravimetrisch bestimmt.
- g) Das Dicyandiamid wurde photometrisch nach Farbreaktion mit Diacetyl und 1-Naphthol (VILSMEIER, 1979) bestimmt. Für Bodenanalysen sind einfache wäßrige Extrakte verwendbar. Für die Pflanzenanalyse ist aber eine Abtrennung des DCD von die Bestimmung störenden Pflanzeninhaltsstoffen notwendig, was Abbildung 1 zu entnehmen ist. Das DCD absorbiert nur im UV, der rote DCD-Farbkomplex hat sein Absorptionsmaximum bei 540–545 nm. Über den gesamten Wellenlängenbereich weist aber der wäßrige Spinat-Extrakt eine sehr starke Lichtabsorption auf. Mit Hilfe des Kationenaustauschers Dowex 50WX8 in der Na^+ -Form läßt sich das DCD abtrennen, wenn man bei der von uns gewählten Säulengröße 10–25 ml Extrakt (= 5 g Spinat) aufträgt.

Wie Abbildung 2 zeigt, ist die Fraktion zwar noch durch bei 400 nm absorbierende Inhaltsstoffe verunreinigt, die Verunreinigung stört aber die DCD-Bestimmung über den Farbkomplex bei 545 nm nur geringfügig. Diese Verunreinigung entspricht einer Extinktion von 0,004. Sie wird bei

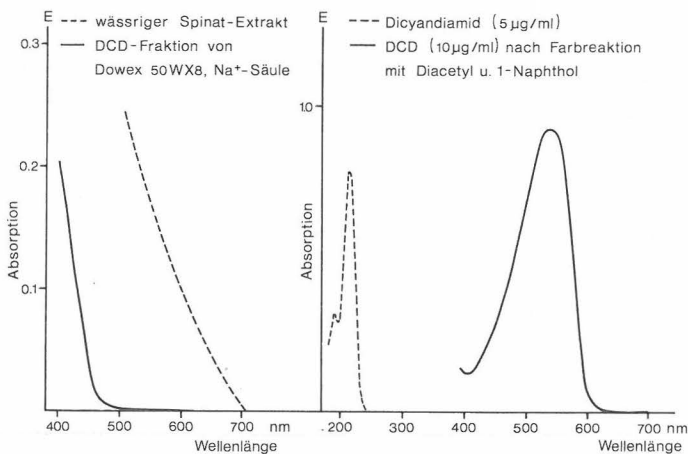


Abb. 1
UV-VIS-Spektren
UV and VIS spectra

der quantitativen DCD-Bestimmung nach Abbildung 3 durch Abzug von der gemessenen Extinktion eliminiert. Die dadurch erreichte Nachweisgrenze für das DCD liegt bei 0,2 mg/kg. Zur Kontrolle wurde bei jeder DCD-Bestimmung mit dem Beckman Spectrophotometer UV 5230 das Spektrum zwischen 700 und 400 nm aufgezeichnet. Nur knapp über der Nachweisgrenze vorhandenes DCD gibt sich durch einen Wendepunkt bei 545–540 nm zu erkennen und ist somit eindeutig von Störsubstanzen zu unterscheiden.

- = Messung des Eluats bei 545 bzw. 400 nm
 - * = Messung bei 545 nm nach Farbreaktion mit Diacetyl u. 1-Naphthol
- Säule: d = 2 cm, h = 16 cm; Elutionsgeschwindigkeit: 30 ml/h

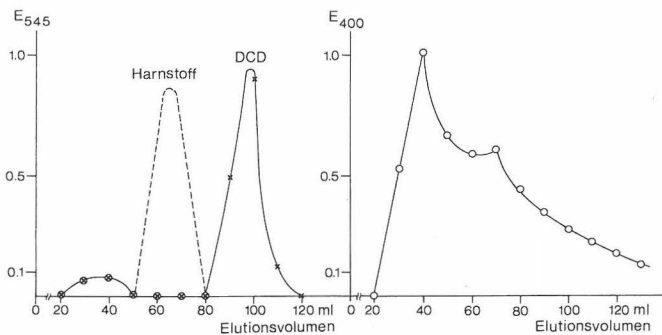


Abb. 2
Ionenaustauschchromatographie mit Dowex 50WX8, Na⁺-Form
Ion exchange chromatography with Dowex 50WX8, Na⁺-form

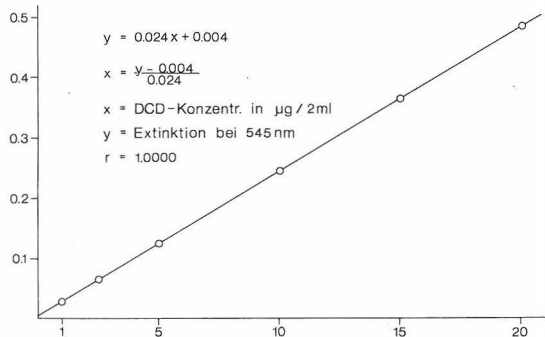


Abb. 3
Eichgerade für die DCD-Bestimmung über den Farbkomplex mit Diacetyl und 1-Naphthol
Calibration line for the determination of DCD by means of the colour complex with diacetyl and 1-naphthol

h) Für den dünn-schichtchromatographischen Nachweis von DCD-Metaboliten wurden Kieselgel 60-Fertigplatten (Merck), spezielle Anfärbereagenzien und verschiedene Fließmittelgemische eingesetzt (FLACHOWSKY und MÜLLER, 1970).

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabellen 2 und 3 sind die wesentlichen Versuchsergebnisse zusammengefaßt. Der niedrige Ertrag bei Variante III in Tabelle 2 war von sehr starken Blattnekrosen begleitet, die schon bei DCD-Kopfdüngungskonzentrationen von 20 mg/kg Boden auftraten. Im Versuchsjahr 1982 wurden diese Blattschäden jedoch nur schwach ausgeprägt beobachtet.

Tab. 2
Ergebnisse vom Gefäßversuch 1981
Results of pot experiment in 1981

Var.	Ertrag g/Gefäß	TS* %	Gesamt-N % der FS**	Eiweiß-N % der FS	freie Amino- säuren mg/100 g FS	NO ₃ ⁻ -Geh. mg/100 g FS
I	134,5	12,47	0,370	0,228	148	11,1
II	138,8	12,39	0,391	0,258	122	19,6
III	120,7	12,55	0,423	0,283	140	17,0
IV	130,5	12,79	0,371	0,241	103	12,8
V	137,7	12,96	0,383	0,251	157	10,8
VI	132,3	12,94	0,376	0,262	99	13,0

* TS = Trockensubstanz

** FS = Frischsubstanz

Tab. 3
Ergebnisse vom Gefäßversuch 1982
Results of pot experiment in 1982

Var.	Ertrag g/Gefäß	TS* %	Gesamt-N % der FS**	Eiweiß-N % der FS	NO ₃ ⁻ -Geh. mg/100g FS
Probenahme 10. 5. 82					
I	89,0	8,42	0,425	0,262	224,8
II	107,4	7,58	0,416	0,254	294,8
III	124,4	7,67	0,431	0,258	335,6
IV	96,7	6,94	0,448	0,286	413,3

Probenahme 27. 5. 82

I	198,4	12,36	0,307	0,212	45,5
II	214,2	11,78	0,337	0,231	46,5
III	248,9	10,70	0,332	0,202	118,5
IV	211,1	10,64	0,388	0,232	173,1
V	220,9	11,45	0,350	0,219	93,3
VI	179,4	11,69	0,307	0,203	26,1
VII	227,1	10,76	0,369	0,215	123,8

* TS = Trockensubstanz

** FS = Frischsubstanz

War 1981 der Trockensubstanzgehalt bei durchweg niedrigeren Erträgen als 1982 bei allen Varianten etwa gleich groß, so zeigte sich beim 1982 durchgeführten Versuch eine Trockensubstanzabnahme mit steigenden DCD-Aufwandmengen. Der relative Eiweißgehalt des Spinats der Kontrollgruppe wies gegenüber den DCD-Varianten 1981 ein Minimum, 1982 dagegen ein Maximum auf.

Die Nitratgehalte waren beim 1981 durchgeführten Versuch insgesamt sehr niedrig. Eine Abhängigkeit der Nitratgehalte von der DCD-Applikationsmenge und -Applikationsweise ist kaum zu erkennen, es ist eher eine steigende Tendenz anzunehmen. Der Gefäßversuch 1982 bestätigte dann, was sich 1981 abgezeichnet hatte. Die Nitratgehalte im Spinat werden durch das DCD nicht reduziert, vielmehr können sie bei hoher Stickstoffgabe in Abhängigkeit von der DCD-Aufwandmenge sogar ansteigen. Lediglich bei der Variante VI mit nur einem Gefäß zu Versuchsende zeigte sich eine Verminderung des Nitratgehaltes gegenüber dem der Kontrollgruppe, wofür es keine Erklärung gibt. Dieses Ergebnis ist aber insofern ohne Bedeutung, da eine DCD-Kopfdüngung oder eine gestaffelte DCD-Gabe nicht empfohlen werden kann, weil sie zu hohen DCD-Einlagerungen führen.

Positiv ist dagegen der Einfluß des DCD auf die Boden-Nitrat-Gehalte zu bewerten. Bodenanalysen 4 Wochen nach Versuchsbeginn zeigten eine den DCD-Aufwandmengen proportionale Nitrifikationshemmung an; 9 und 18 Tage nach der DCD-Kopfdüngung war eine solche ebenso nachzuweisen. Bei den Varianten, denen das DCD vor der Aussaat appliziert wurde, ging aber nach 4–5 Wochen mit dem Abbau des DCD die nitrifikationshemmende Wirkung verloren. Das DCD selbst wird nach seinem hydrolytischen Abbau im Boden nitrifiziert, wodurch die Boden-Nitrat-Gehalte im Vergleich zur Kontrollgruppe ansteigen können, wie Bodenanalysen 40 Tage nach der DCD-Applikation ergaben. Zu Versuchsende wiesen dann aber alle DCD-Varianten des 1982 durchgeführten Versuchs bis zu 50 % geringere Boden-Nitrat-Gehalte auf als die Kontrollgruppe. Beim 1981 durchgeführten Versuch wurden die Boden-Nitrat-Gehalte nur zu Versuchsende bestimmt. Die Nitratgehalte der DCD-Varianten betragen zu diesem Zeitpunkt $\frac{1}{3}$ bis zu $\frac{1}{9}$ von dem der Kontrollgruppe.

Der relativ rasche Abbau des DCD im Boden zeigte sich auch nach der Applikation als Kopfdüngung. Nach 17 Tagen war bei den Varianten mit 10 und 20 mg/kg kein DCD mehr im Boden nachweisbar, bei der Variante mit 40 mg/kg ein Rest von 1,3 % der Aufwandmenge. Nach 9 Tagen waren dagegen bei diesen Varianten noch 30,5, 56,2 bzw. 100 % des applizierten DCD im Boden vorhanden. Anscheinend ist eine Aktivierungszeit für den DCD-Abbau im Boden erforderlich, der nach AMBERGER und VILSMEIER (1979) katalytisch-hydrolytischer Natur sein soll und nach RATHSACK (1955) über Guanylharnstoff, Guanidin und Harnstoff zum Ammoniumion führt, das dann der Nitrifizierung unterliegt.

Die von uns nachgewiesene stets gleiche ^{15}N -Häufigkeit in der Gesamt-N-Fraktion, im Eiweiß und im Nitrat nach ^{15}N -DCD-Anwendung lieferte den Beweis, daß der DCD-Stickstoff nicht über eines der genannten Hydrolyseprodukte von der Spinatpflanze aufgenommen wird, sondern nur oder vorwiegend als Nitrat.

DCD-Applikation als Kopfdüngung führt zu hohen DCD-Einlagerungen im Spinat. Diese Einlagerungen steigen in etwa proportional mit den Aufwandmengen an, wie Tabelle 4 zu entnehmen ist. Der Unterschied bei der 20 mg/kg-Variante in den beiden Versuchsjahren resultiert aus den unterschiedlichen Erträgen. Die größere Pflanzenmasse führt infolge Verdünnung zu niedrigeren DCD-Konzentrationen. Die beiden letzten Spalten in Tabelle 4 liefern den Beweis, daß die Spinatpflanze nach der massiven DCD-Aufnahme dieses nicht zu metabolisieren vermag. Die Differenz von Gesamt-N- und Eiweiß-N-Gehalt entspricht der löslichen N-Fraktion, die nach diesen Untersuchungsergebnissen nur DCD und keine Metaboliten enthalten kann.

Tab. 4
DCD-Einlagerungen im erntereifen Spinat nach DCD-Kopfdüngung
Content of DCD in harvest-ripe spinach after DCD application as top-dressing

appliz. DCD mg/kg Boden (mg/Gefäß)	µg DCD/g Spinat	von der Spinatpflanze inkorporierte DCD-Menge in % des Angebots,	
		berechnet aus den DCD-Rückständen	berechnet aus ¹⁵ N-Differenz Gesamt-N – Eiweiß-N (mg)
Versuch 1981 20 (60)	177,9	36,6	37,6
Versuch 1982 10 (30)	28,7	21,1	20,2
20 (60)	63,8	19,1	13,9
40 (120)	130,4	24,7	20,6

Wird das DCD dagegen vor der Aussaat in den Boden gebracht, liegen die DCD-Einlagerungen in der Regel bei 1 mg/kg Spinat oder darunter. Der gemessene Höchstgehalt betrug 4,1 mg/kg nach einer Aufwandmenge von 20 mg/kg Boden. Nach dieser Applikationsweise erfolgt auch ein Abbau in der Spinatpflanze nach Aufnahme des DCD, die bei bzw. unter 1 % der applizierten Menge liegt. Nachweisbar ist der Abbau aber nur indirekt über Rückstandsanalysen bei Pflanzen der verschiedenen Entwicklungsstadien (Abb. 4). Metaboliten des DCD waren aber nach dieser Applikationsweise mit chromatographischen Methoden ebenso nicht eindeutig nachweisbar wie nach der Kopfdüngung. Guanylharnstoff und Harnstoff traten gelegentlich in gerade noch nachweisbaren Konzentrationen auf. Tabelle 5 gibt Auskunft über den Bodenentzug und die Verwertung des Ammonsulfat- und DCD-N durch die Spinatpflanze. Danach wird der Ammonsulfat-N zu 54–60 % dem Boden entzogen, obwohl der 0,6 g N-Gabe 3,94 g bodeneigener Gesamt-N/Gefäß gegenüberstehen.

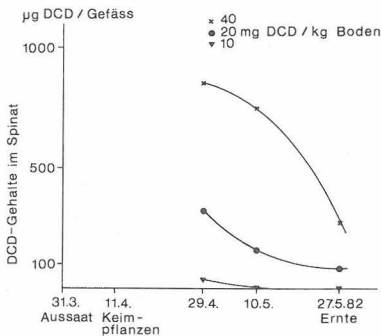


Abb. 4
Dicyandiamid-Abbau im Spinat
Breakdown of dicyandiamide in spinach

Wie Variante II zeigt, sind knapp 50 % des DCD-N nach Applikation zu Versuchsbeginn in der Gesamt-N-Fraktion zu finden, 32,5 % jedoch in der Eiweiß-Fraktion. Applikation zu Versuchsmitte (Var. III) führt zu 38,8 % des DCD-N in der Gesamt-N-Fraktion und zu nur 1,2 % in der Eiweiß-Fraktion. Die Differenz entspricht genau dem schon in Tabelle 4 angegebenen photometrisch bestimmten Einlagerungswert von 178 mg/kg. Aus der Vielzahl der auf diese Weise durchgeführten Analysen ist zu erkennen, daß es beim Bodenentzug und der Pflanzenverwertung des Ammonsulfat- und DCD-N keine Unterschiede gibt, wodurch die schon genannten Ergebnisse betätigt werden.

Tab. 5

*Bodenentzug und Verwertung des Ammoniumsulfat- und DCD-N durch die Spinatpflanze in mg ¹⁵N
(% des verabreichten ¹⁵N) beim Gefäßversuch 1981*

*Uptake and utilization of N from ammonium sulphate and DCD by spinach in mg ¹⁵N
(% of applied ¹⁵N) in pot experiment in 1981*

Var.	Bodenapplik. ¹⁵ N in mg	Ges.- ¹⁵ N/ Gefäß mg	Eiweiß- ¹⁵ N/ Gefäß mg	fr. AS- ¹⁵ N/ Gefäß mg
I	6,68 (NH ₄ ⁺)	4,03 (60,3)	2,52 (37,7)	0,25 (3,7)
II	6,80 (DCD)	3,37 (49,6)	2,21 (32,5)	0,16 (2,4)
III	6,80 (DCD)	2,64 (38,8)	0,08 (1,2)	0,02 (0,3)
IV	6,68 (NH ₄ ⁺)	3,65 (54,6)	2,47 (37,0)	0,16 (2,4)
V	6,68 (NH ₄ ⁺)	3,93 (58,8)	2,66 (39,8)	0,24 (3,6)
VI	6,68 (NH ₄ ⁺)	3,75 (56,1)	2,62 (39,2)	0,15 (2,2)

Unsere Versuchsergebnisse erlauben nunmehr folgende Schlußfolgerung: Eine Nitrifikationshemmung durch das Dicyandiamid wurde zwar im Boden nachgewiesen, sie reicht aber nicht aus, um die Nitrat-Gehalte im Spinat zu senken. Das genetische Potential der Spinatpflanze, in der vegetativen Phase Nitrat für die generative Phase zu speichern, ist demnach nur schwerlich beeinflussbar.

Zusammenfassung

In Mitscherlich-Gefäßversuchen wurden die ¹⁵N-markierten Verbindungen Dicyandiamid (DCD) und Ammoniumsulfat eingesetzt, um den Einfluß auf die Nitratgehalte in Spinat zu bestimmen und den Metabolismus des Stickstoffs von beiden Verbindungen zu verfolgen.

Die nitrifikationshemmende Wirkung zeigte sich bei einer 0,6 g N-Gabe/Gefäß (192 kg/ha) und 10 mg DCD/kg Boden (9,6 kg/ha) bzw. 20 mg/kg in der oberen Bodenhälfte in der Reduzierung der Nitratgehalte im Boden auf 1/3 bis 1/9 gegenüber der Kontrollgruppe, gemessen zu Versuchsende. Nach einer 1,2 g N-Gabe war die DCD-Wirkung nicht so deutlich nachweisbar. Der erniedrigte Nitratfluß im Boden hat aber nicht zur Verringerung der Nitratgehalte im Spinat geführt, die mit Werten zwischen 100 und 200 mg/kg nach der 0,6 g N-Gabe relativ niedrig lagen. Die doppelte N-Gabe hatte jedoch Nitratgehalte von 450 mg/kg Spinat zur Folge, die nach DCD-Aufwandmengen von > 10 mg/kg noch höher lagen.

Eine DCD-Applikation zu Versuchsmittle als Kopfdüngung führte zu sehr hohen DCD-Einlagerungen im Spinat, die bis zu 200 mg/kg reichten. Wurde das DCD dagegen vor der Aussaat dem Boden untergemischt, so lagen die Einlagerungen in der Regel bei 1 mg/kg oder darunter. Bei dieser Applikationsweise ist auch ein Metabolismus der geringen von der Pflanze aufgenommenen DCD-Menge nachweisbar, was nach einer Applikation als Kopfdünger nicht möglich ist. Die nachgewiesene stets gleiche ¹⁵N-Häufigkeit in der Gesamt-N-, in der Eiweiß-N- und in der Nitratfraktion lieferte den sicheren Beweis, daß der DCD-Stickstoff als Nitrat-N und nicht über Metaboliten des DCD von der Spinatpflanze aufgenommen wird. DCD selbst wird demnach im Boden rasch nitrifiziert.

Anmerkungen

Für die Bodenanalysen wird Frau Dr. WEDLER, für die Betreuung der Gefäße in unserer Außenstelle Geisenheim Herrn Dr. HENTSCHEL und für die gute Zusammenarbeit bei den Pflanzenanalysen Frau RICHTER und Herrn GOTTSSELIG gedankt.

Summary

MÜLLER, H.: *Wirkung und Metabolismus des Nitrifikationshemmstoffs Dicyandiamid in Gefäßversuchen mit Spinat (Effect and metabolism of the nitrification inhibitor dicyandiamide in pot experiments with spinach)*.

Landwirtsch. Forsch. **36**, 1983

In Mitscherlich-pot experiments the influence of the ^{15}N -labelled compounds, dicyandiamide (DCD) and ammonium sulphate on the nitrate content of spinach was investigated and the metabolism of the nitrogen in both compounds traced. At doses of 0.6 g N/pot (192 kg/ha) and either 10 mg DCD/kg soil (9.6 kg/ha) or 20 mg DCD/kg in the upper soil layers, a nitrification-inhibiting effect was observed; the nitrate content of the soil was reduced to $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{9}$ the levels found in control samples when measured at the end of the test period. After doses of 1,2 g N the DCD effect was not as distinct. However, the reduced nitrate levels in the soil did not lead to a reduction in nitrate contents in the spinach which ranged from 100 to 200 mg/kg after application of 0.6 g N and which can be regarded as relatively low. Doubling the N-dose resulted in nitrate contents of 450 mg/kg spinach which were even higher after DCD doses of > 10 mg/kg.

A DCD application in the middle of the test period as top-dressing led to very high DCD contents of up to 200 mg/kg in the spinach. If the DCD was added to the soils prior to sowing, the DCD content in spinach was usually 1 mg/kg or lower. By this means of application, a metabolism of the low DCD quantities taken up by the plant could also be demonstrated, whereas this was not possible after application as top-dressing. The constant ^{15}N -frequency in the total N, protein N and in the nitrate fraction provided firm evidence that the DCD-nitrogen is taken up by the spinach plant as nitrate-N, and not via DCD-metabolites. Hence DCD itself is rapidly nitrified in the soil.

Literatur

- AMBERGER, A. u. VILSMEIER, K.: Dicyandiamidabbau in Quarzsand und Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. **142**, 778–785, 1979
- BALKS, R. u. REEKERS, J.: Nitratbestimmung in Pflanzensubstanz mit 2,4-Xylenol. Landwirtsch. Forsch. **13**, 134–136, 1960
- BUSCH, M.: Nitronverfahren. Handbuch der Lebensmittelchemie II/2, S. 190. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1967
- FLACHOWSKY, J. u. MÜLLER, H.: Beiträge zur Analytik von Zerfallsprodukten der Inhibitorwechselwirkung an metallischen Grenzflächen. Mikrochimica Acta (Wien) 1970, 443–451
- KICK, H. u. MASSEN, G. G.: Der Einfluß von Dicyandiamid und N-Serve in Verbindung mit Ammoniumsulfat als N-Dünger auf die Nitrat- und Oxalsäuregehalte von Spinat (*Spinacia oleracea*). Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. **135**, 220–226, 1973
- KÖNIG, G.: Bestimmung des Nitratstickstoffs. Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) Band I. S. 67, 1955
- MÜLLER, H.: Stickstoff-15- und Gesamtstickstoff-Bestimmung durch Kopplung eines emissionspektrometrischen N-15-Analysators mit einem automatischen N-Analysator. Fresenius Z. Anal. Chem. **307**, 385–388, 1981
- RATHSACK, K.: Über Umsetzungsprodukte des Cyanamids im Boden. Landwirtsch. Forsch. **7**, Sh. 6, 116–123, 1955
- RATHSACK, K.: Die nitrifizierende Wirkung des Dicyandiamids. Landwirtsch. Forsch. **31**, 347–358, 1978

- SCHUPHAN, W.: Problematik düngungsbedingter Höchsterträge aus phytochemischer und ernährungsphysiologischer Sicht. Qual. Plant. Mater. Veg. **20**, 35–64, 1970
- SEN, N. P. u. LEE, Y. C.: Bestimmung von Nitrat und Nitrit in Molkepulver. J. Agric. Food Chem. **27**, 1277–1279, 1979
- VILSMEIER, K.: Kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkde. **142**, 792–798, 1979