



Inhibitoren

Maßnahmen zur Verbesserung
der Stickstoffnutzungseffizienz
und Emissionsminderung

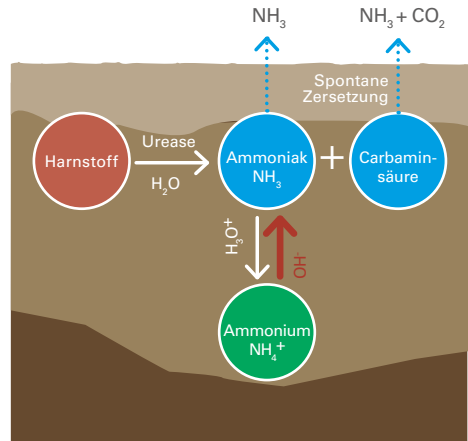
Ureaseinhibitoren

Weltweit ist Harnstoff der am meisten verwendete Stickstoffdünger. Er lässt sich vergleichsweise einfach produzieren und zeichnet sich durch einen hohen Stickstoffgehalt aus. Jedoch können ungünstige Witterungsbedingungen nach der Ausbringung zu hohen gasförmigen Stickstoffverlusten in Form von Ammoniak führen. Der Einsatz von Ureaseinhibitoren kann diese ungewollten Emissionen deutlich reduzieren.

Harnstoff-Umwandlung:

Harnstoff kann von Pflanzen kaum direkt aufgenommen werden. Er muss erst in Ammonium (NH_4^+) oder Nitrat (NO_3^-) umgewandelt werden, um der Pflanze als Stickstoffquelle zu dienen. Für den ersten Schritt dieses Umwandlungsprozesses sind die im Boden überall vorhandenen Urease-Enzyme verantwortlich (Abbildung 1): Beginnend mit der Ausbringung wird Harnstoff mit dem im Boden vorhandenem Wasser von der Urease in Ammoniak (NH_3) und Carbaminsäure umgewandelt. Die Carbaminsäure spaltet sich dann spontan weiter in Ammoniak und Kohlendioxid (CO_2) auf. Das entstehende Ammoniak wird dann in einer Gleichgewichtsreaktion in Ammonium umgewandelt.

Umwandlung von Harnstoff im Boden (Abbildung 1)



Definition:

Inhibitoren sind chemische Verbindungen, die stickstoffhaltigen (chemisch: N) Düngemitteln zugefügt werden, um Stickstoffverluste nach der N-Düngung auf dem Feld zu reduzieren. Sie verbessern die Stickstoffnutzungseffizienz (nitrogen use efficiency, NUE), indem sie die Verweildauer der aktiven Stickstoffkomponente des Düngemittels im Boden entweder in Form von Harnstoff oder Ammonium verlängern.

Es gibt zwei Haupttypen von Inhibitoren, die Stickstoffdüngemitteln zugefügt werden:

1. Ureaseinhibitoren (UI):

Sie hemmen die hydrolytische Wirkung der Urease-Enzyme auf Harnstoff (Abbildung 3)

2. Nitrifikationsinhibitoren (NI):

Sie hemmen die biologische Oxidation von Ammonium-N zu Nitrat-N (Abbildung 4)

Die Aufspaltung (Hydrolyse) des Harnstoffs durch die Urease erzeugt eine alkalische Zone um das Korn, das bedeutet, dass der lokale pH-Wert stark ansteigt. Dadurch verschiebt sich die Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniak (NH_3) und Ammonium in Richtung des leicht flüchtigen Ammoniaks (roter Pfeil in Abbildung 1) und gasförmiges Ammoniak entweicht. Der pH-Wert des Bodens bestimmt also, ob und wie schnell das Ammoniak in Ammonium umgewandelt wird. Je nach Bodenart verläuft dieser Prozess ganz unterschiedlich (Abbildung 2).

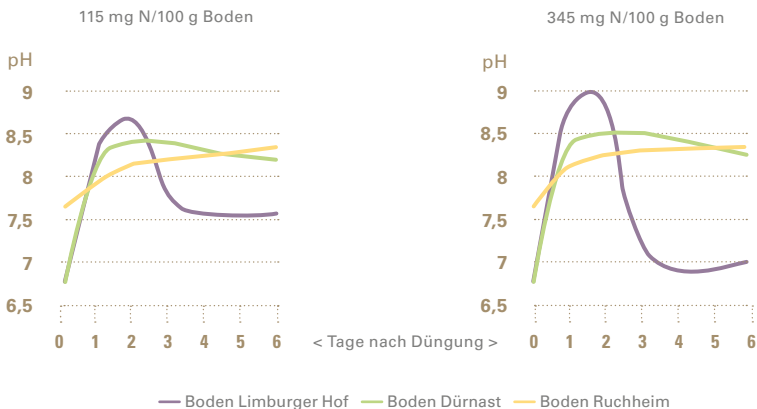
Die wichtigsten Faktoren für die Umwandlungsrate und damit die Ammoniakverluste sind die Temperatur und die Bodenfeuchtigkeit. Weitere Einflussfaktoren sind die Menge der Ernterückstände auf der Bodenoberfläche, die Kationenaustauschkapazität sowie der pH-Wert des Bodens. Deshalb können hohe Ammoniakverluste vor allem auf leichten Böden und in nicht gepflügten Bereichen entstehen.

Ammoniakverluste verringern

In Laborversuchen konnten Ammoniakverluste von bis zu 80 Prozent festgestellt werden. Allerdings beeinflussen im Freiland verschiedenste Faktoren diesen Prozess, so dass derzeit davon ausgegangen wird, dass durchschnittlich 24 Prozent des Ammoniaks (= 20 Prozent Gesamt-N) durch Verflüchtigung verloren gehen.¹ Diese gasförmigen Verluste können erheblich reduziert werden, wenn Harnstoff durch Regen beziehungsweise Bewässerung in den Boden eingewaschen oder mechanisch in den Boden eingearbeitet wird. Häufig ist Letzteres aufgrund der Bewirtschaftung jedoch nicht möglich (Winterkulturen, Grünland, fehlende Bewässerung, Trockengebiete, Direktsaat usw.).

Eine einfache Möglichkeit Ammoniak-Emissionen zu reduzieren, ist die Nutzung ammoniumnitrat-basierter Düngemittel. Dies wird auch von der UNECE Task Force zu reaktivem Stickstoff empfohlen (*United Nations Economic Commission for Europe 2015*).²

Boden-pH während der Hydrolyse von Harnstoff (Abbildung 2)

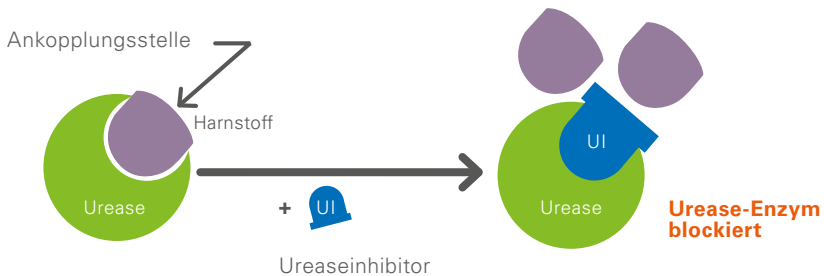


Wie hilft ein Ureaseinhibitor?

Ein weiterer Weg Ammoniakverluste zu reduzieren, ist die Behandlung von harnstoffhaltigen Düngemitteln mit einem Ureaseinhibitor (UI). Der UI blockiert die entscheidende Ankopplungsstelle der Urease-Enzyme im Boden und verzögert so sehr effektiv die Spaltung (Hydrolyse) von Harnstoff in Carbaminsäure und Ammoniak um bis zu zwei Wochen (Abbildung 3). So wird der lokale pH-Anstieg rund um die Harnstoffpartikel verhindert. Dies verringert die Bildung von Ammoniak und damit die nachfolgenden Ammoniakverluste.

Wie stark die Harnstoffhydrolyse gehemmt werden kann, ist abhängig von der Menge des applizierten Harnstoffinhibitors. Durch den Einsatz von Harnstoffinhibitoren kann eine Reduktion von bis zu 80 Prozent im Vergleich zu Harnstoff ohne UI erreicht werden. Die UNECE schätzt, dass mit dieser Technologie die Ammoniakverluste in der Praxis im Durchschnitt um 70 Prozent reduziert werden können.³ Wenn sie zusammen mit anderen Pflanzennährstoffen, wie zum Beispiel Schwefel, appliziert werden, besitzen Ureaseinhibitoren allerdings nur eine begrenzte Stabilität.

Wirkungsweise von Ureaseinhibitoren (Abbildung 3)



¹ EEA 2013: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013 Technical report no 12/2013 Technical guidance to prepare national emission inventories, Chapter 3.D Crop production and agriculture <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>.

² United Nations Economic Commission for Europe 2015: Framework Code for Good Agricultural Practice for Reducing Ammonia Emissions <http://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlrtpwelcome/publications.html>.

³ Bittman S, M Dedina, CM Howard, O Oenema and MA Sutton 2014: Options for ammonia mitigation: Guidance from the UNECE Task Force on Reactive Nitrogen, Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh, UK <http://www.clrtap-trfn.org/content/options-ammonia-abatement-guidance-unece-task-force-reactive-nitrogen>.

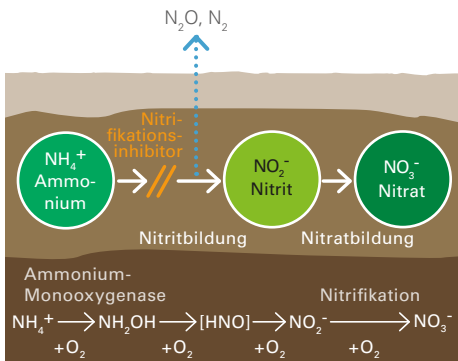
Nitrifikationsinhibitoren

Das Ammonium aus dem Harnstoff und anderen ammoniumhaltigen Düngemitteln wird nach der Ausbringung durch den Nitrifikationsprozess im Boden temperaturabhängig in mehreren Schritten über Nitrit (NO_2^-) zu Nitrat umgewandelt. Der Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren kann diesen Prozess hemmen.

Beim ersten Schritt der Nitrifikation (Umwandlung / Oxidation von Ammonium zu Nitrit) kann es zu Stickstoffverlusten in Form von klimaschädlichem Lachgas (N_2O) kommen. Nitrifikationsinhibitoren (NI) hemmen vorübergehend das für diesen Schritt verantwortliche Enzym Ammonium-Monooxygenase des Bodenbakteriums *Nitrosomonas ssp.* So verzögern sie die mikrobielle Umwandlung von Ammoniumstickstoff im Boden (Abbildung 4).

Vor allem die Umgebungstemperatur bestimmt, wie lange dieser Schritt der Nitrifikation durch einen NI gehemmt werden kann. Bei niedriger Temperatur ist dieser Zeitraum recht lang, wird bei höherer Bodentemperatur deutlich kürzer, dauert aber dennoch einige Wochen an.

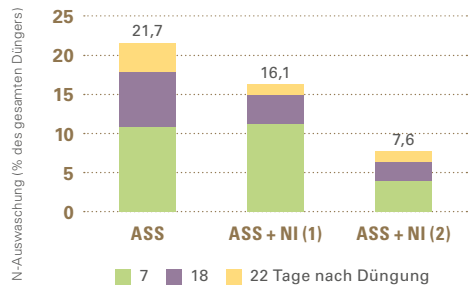
Nitrifikation in Böden und Wirkungsweise von Nitrifikationsinhibitoren (Abbildung 4)



Reduziertes Risiko der Nitratauswaschung

Das letztlich entstehende Nitrat ist im Bodenwasser sehr mobil. Daher kann es unter bestimmten Bedingungen, wie sandigen Böden, hohem Wassereintrag und flach wurzelnden Pflanzen auch während der Vegetationsperiode zur ungewollten Auswaschung des Nitrats ins Grundwasser kommen. Die Zugabe von Nitrifikationsinhibitoren bei ammoniumhaltigen Düngemitteln, wie beispielsweise Ammonsulfatsalpeter (ASS), kann dieses Risiko erheblich minimieren (Abbildung 5).

Nitratauswaschung mit und ohne Nitrifikationsinhibitoren (Abbildung 5)



Auswaschungsversuch mit Spinat in Mitscherlich-Töpfen; Düngung mit Ammonsulfatsalpeter (ASS) ohne und mit zwei unterschiedlichen NI. Angegeben ist die kumulierte Auswaschung 7, 18 und 22 Tage nach der Düngung.

Hintergrund: Warum ist Nitrat so mobil?

Aufgrund eines unvollständigen Kationenaustausches an den Bodenpartikeln ist der Boden negativ geladen. Daher kann sich ein Anion wie Nitrat bei nassen Bedingungen dort leicht bewegen und wird bei zu viel Wasser, etwa durch Bewässerung oder Niederschlag, im Boden mit dem Wasser nach unten verlagert. Im schlechtesten Fall führt dies letztlich zu einer Belastung des Grundwassers.

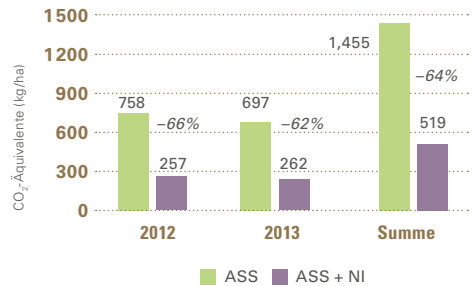
Im Gegensatz dazu ist Ammonium als Kation durch die Bindung an die Kationenaustauscher der Bodenpartikel weit weniger mobil. Nitrifikationsinhibitoren reduzieren die Umwandlung von weniger mobilen Ammonium in Nitrat und können so die Auswaschung verringern.

Reduzierte Treibhausgasemissionen

Die Nitrifikation von Ammonium und Denitrifikation von Nitrat sind Quellen von Lachgas (N_2O), einem bedeutenden Treibhausgas. Lachgas-Emissionen stellen den Hauptbeitrag der Landwirtschaft zum Klimawandel dar. Lachgas ist in der Atmosphäre mit einer mittleren atmosphärischen Lebensdauer von 114 Jahren sehr stabil und beeinflusst auch den Ozonabbau. Das Treibhauspotenzial von Lachgas ist 298-mal höher als das von Kohlenstoffdioxid.

Der Einsatz von Düngemitteln mit Nitrifikationsinhibitoren reduziert die Emission dieses Treibhausgases beträchtlich. Denn aufgrund der verzögerten Nitrifikation ist die Menge an Nitrat während des Inhibitionsprozesses deutlich reduziert und kann somit nicht zu Lachgas umgewandelt werden (Abbildung 6).

Lachgasemissionen nach ASS-Düngung mit und ohne Nitrifikationsinhibitor (Abbildung 6)



Netto- N_2O -Emissionen nach jährlicher Düngung mit 180 kg/ha N aus ASS mit und ohne Nitrifikationsinhibitor (Guzman, ganzjährige Messungen).⁴ Hintergrundemissionen ohne N-Düngung: 1,577 kg/ha CO_2 -äq in zwei Jahren.

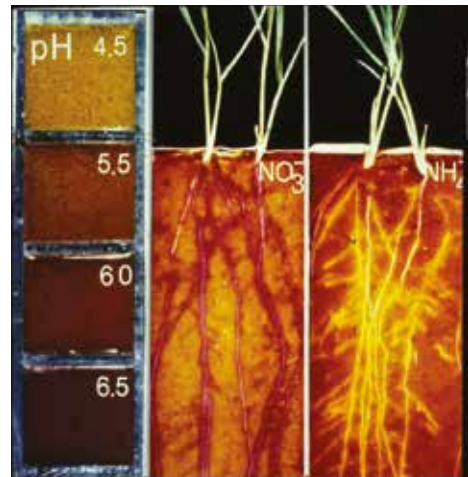


Vorteile einer teilweisen Ammonium-Ernährung

Ammonium dient, wie auch Nitrat, als Stickstoffquelle zur Nährstoffversorgung der Pflanzen. Im Gegensatz zu Nitrat ist Ammonium jedoch im Wurzelraum (Rhizosphäre) wenig beweglich, wodurch eine kontinuierliche Aufnahme durch die Pflanzen in Wurzelbodensystemen ermöglicht wird. Nitrifikationsinhibitoren begünstigen also durch eine längere Ammoniumphase die partielle Ammoniumernährung der Pflanzen.

Ein Vorteil der Ammoniumernährung ist die verbesserte Aufnahme von Phosphor (P), denn bei der Aufnahme von Ammonium geben die Pflanzenwurzeln zum Ladungsausgleich Protonen (H^+) frei. Dadurch wird der pH-Wert der Rhizosphäre gesenkt (bis zu zwei pH-Einheiten; Abbildung 7), was die Mobilisierung von Phosphat (PO_4^{3-}) im Boden fördert (Curl und Truelove, 1986).⁵ Das Gleiche gilt auch für die Mobilität und Aufnahme einiger Mikronährstoffe (z. B. Mangan; Marschner, 1986).⁶ Der Effekt auf die Mobilisierung von Phosphat und bestimmten Mikronährstoffen wird durch die Zugabe eines Nitrifikationsinhibitors verstärkt, welcher die Aufnahmephase des Ammoniums verlängert. Andererseits profitieren Pflanzennährstoffe mit positiver Ladung (z. B. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) aufgrund der synergetischen Aufnahme mit Nitrat-Anionen von der Nitrataufnahme.

pH in der Rhizosphäre von Getreide nach Nitrat- bzw. Ammonium-Ernährung (Abbildung 7)



Eine vorwiegende NH_4^+ -Aufnahme führt zu einer Versäuerung der Rhizosphäre, eine vorwiegende NO_3^- -Aufnahme führt zu einer Alkalisierung.

Im Gegensatz zu Harnstoff führt die Anwendung von Nitrifikationsinhibitoren bei ammonium- und ammoniumnitrat-basierten Düngern für gewöhnlich nicht zu höheren Ammoniakemissionen. Höhere Ammoniak-Emissionen wurden nur in speziellen Einzelfällen beobachtet, beispielsweise auf Böden mit hohem pH-Wert.

⁴ Guzman-Bustamante, I., Schulz, R., Müller, T., Hähndel, R. & Ruser, R. Effect of a novel nitrification inhibitor on the N_2O emission from a soil cropped with winter wheat. Lisbon: Proceedings 18th Nitrogen Workshop Lisbon 30th June 3rd July, 2014 (pp. 429-430). Lisbon ISA Press., 2014.

Guzman-Bustamante, I., Schulz, R., Müller, T., Hähndel, R., Ruser, R. Effect of a novel nitrification inhibitor on the N_2O emissions from a loamy soil cropped with winter wheat. Wexford, Ireland: Richards, K.G., Fenton, O., Watson, C.J.: Proceedings of the 17th International Nitrogen Workshop, 2012.

⁵ The Rhizosphere, by E. A. Curl & B. Truelove (*Advanced Series in Agricultural Sciences*), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: 288 pp., 1986.

⁶ H. Marschner V. Römheld, W. J. Horst, P. Martin (1986) Root-induced changes in the rhizosphere: Importance for the mineral nutrition of plants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Vol149 (4), 441-456.

Weitere Informationen
finden Sie unter

www.iva.de



www.fertilizerseurope.com

Herausgeber: Industrieverband Agrar e.V. (IVA) · Mainzer Landstraße 55 · 60329 Frankfurt am Main ·
Tel.: +49 69 2556-1281 · Fax: +49 69 2556-1298 · E-Mail: service.iva@vci.de · www.iva.de

Fertilizers Europe · Avenue des Nerviens 9/31 · 1040 Etterbeek, Brüssel

Layout/Produktion: Seippel & Weihe Kommunikationsberatung GmbH · Offenbach am Main ·
seippel-weihe.com

Bildnachweis: iStockphoto: Titel; Shutterstock: S. 2, 8; Fotolia: S. 5; Fertilizers Europe: S. 4, 6, 7

Redaktionsschluss: Dezember 2018, Abdruck honorarfrei. Beleg erbeten.