

Josué Ismael Martínez Lagos

Tesis Doctoral

**Emisiones de amoníaco en suelos de
tipo Andosol del Sur de Chile por adición
de fertilizantes minerales y orgánicos**

Departamento de Edafología y Química Agrícola

Facultad de Biología

Santiago de Compostela

2015





Universidad de Santiago de Compostela

Doctorado en Medio Ambiente y Recursos Naturales

Facultad de Biología

Departamento de Edafología y Química Agrícola

***Emisiones de amoníaco en suelos de tipo
Andosol del Sur de Chile por adición de
fertilizantes minerales y orgánicos***

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Martínez', is written over a white rectangular background.

Fdo. Josué Ismael Martínez Lagos





D. Felipe Macías Vázquez, Catedrático del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Biología perteneciente a la Universidad de Santiago de Compostela,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado ***“Emisiones de amoniaco en suelos de tipo Andosol del Sur de Chile por adición de fertilizantes minerales y orgánicos”***, que presenta **D. Josué Ismael Martínez Lagos**, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión dentro del programa de Doctorado en Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Santiago de Compostela a 30 de septiembre de 2015.

Fdo. Dr. Felipe Macías Vázquez



Ph.D. Francisco Salazar Sperberg, investigador del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Centro Regional de Investigación Remehue, Región de Los Lagos, Osorno, Chile,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado “*Emisiones de amoniaco en suelos de tipo Andosol del Sur de Chile por adición de fertilizantes minerales y orgánicos*”, que presenta **D. Josué Ismael Martínez Lagos**, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión en el laboratorio del Medio Ambiente de INIA-Remehue (Osorno, Chile) para el programa de Doctorado en Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Osorno a 14 de septiembre de 2015.



Fdo. Ph.D. Francisco Salazar Sperberg



Ph.D. Marta Alfaro Valenzuela, investigadora del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Centro Regional de Investigación Remehue, Región de Los Lagos, Osorno, Chile,
CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado ***“Emisiones de amoníaco en suelos de tipo Andosol del Sur de Chile por adición de fertilizantes minerales y orgánicos”***, que presenta **D. Josué Ismael Martínez Lagos**, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión en el laboratorio del Medio Ambiente de INIA-Remehue (Osorno, Chile) para el programa de Doctorado en Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Osorno a 14 de septiembre de 2015.

Fdo. Ph.D. Marta Alfaro Valenzuela





Agradecimientos

A Dios, una tesis no basta para agradecerle todo lo que ha hecho por mí.

A Francisco Salazar Sperberg por formarme profesionalmente durante estos nueve años, por su paciencia y por compartir sin reservas toda su experiencia y conocimiento conmigo.

A Marta Alfaro Valenzuela, por su disposición incondicional, por ser mi modelo profesional a seguir y por enseñarme como se hace ciencia.

A Felipe Macías Vásquez por su guía y acompañamiento en todas las etapas de esta tesis.

A mi mamá por todas sus oraciones.

Al Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Centro Regional de Investigación Remehue, quienes facilitaron equipos e instalaciones físicas para el desarrollo de la etapa experimental de esta tesis.

A las personas que colaboraron en la elaboración de las publicaciones derivadas de esta tesis por su colaboración, tiempo y buena voluntad.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) por medio de los Proyectos FONDECYT Regulares 1080368 y 1100300, y del Programa Bicentenario de Ciencia y Tecnología (PBCT) por medio del Consorcio Tecnológico de la Leche con financiamiento de la Fundación para la Innovación Agraria (FIA) (FIC-CS-C2004-1-P-001) quienes permitieron el desarrollo de los experimentos de esta tesis.



Fdo. Josué Ismael Martínez Lagos



Resumen

El amoníaco (NH_3) es un gas incoloro de olor característico. A nivel mundial se estima que la agricultura es la mayor fuente de emisión de NH_3 , ya que genera más del 50% de las emisiones globales. Las fuentes de emisión son variadas, sin embargo la fertilización nitrogenada de praderas es una de las principales actividades emisoras en sistemas productivos agropecuarios.

Las emisiones atmosféricas de NH_3 son un problema mundial, cuya influencia ha sido vinculada a numerosos impactos negativos sobre el medio ambiente, como por ejemplo la acidificación de suelos, lluvia ácida, daños a bosques y cultivos, impactos en la salud humana, eutrofización de cuerpos de agua, material particulado ácido e indirectamente como precursor emisiones de óxido nitroso (N_2O). Las emisiones amoniacales también constituyen un problema local, regional, nacional e internacional ya que las moléculas del gas pueden ser transportadas a largas distancias desde su fuente de emisión.

Las emisiones de NH_3 son importantes ya que implican la pérdida del N aplicado a la pradera, lo que puede traducirse en una pérdida económica para el productor y en la disminución del aporte fertilizante del producto aplicado. A nivel mundial se han establecido políticas y acciones de manejo para regular y reducir las emisiones amoniacales desde fuentes agropecuarias. Las medidas de control adoptadas se han basado en la cuantificación de las emisiones amoniacales, que a la vez constituyen la base para la determinación de los factores de emisión de este gas. Estos últimos son claves para la construcción de inventarios de emisión, tanto a nivel nacional como regional.

A pesar de la importancia que las emisiones amoniacales tienen a nivel ecosistémico y agropecuario, en Chile existe limitada información respecto a la emisión de NH_3 por la aplicación de fertilizantes nitrogenados a praderas. En este contexto el objetivo general de esta tesis doctoral fue evaluar las emisiones de NH_3 generadas por adición de fertilizante nitrogenado de origen mineral y orgánico en praderas permanentes establecidas en suelos de tipo Andosol del Sur de Chile.

En esta memoria se responden las siguientes preguntas de investigación: ¿la aplicación de fertilizante nitrogenado mineral y orgánico a un Andosol del sur de Chile genera pérdidas de N en forma de NH_3 ?, ¿a cuánto ascienden?, ¿cuáles son los factores claves que influyen en la generación de las emisiones? y ¿existe alguna alternativa para mitigar las emisiones amoniacales?.

Para dar respuesta a estas interrogantes, se diseñó y desarrolló una serie de experimentos de campo, donde se empleó un sistema micrometeorológico de masas y un sistema de túneles de viento, para cuantificar las emisiones de NH_3 generadas por la aplicación superficial de urea, purín bovino lechero y urea más un inhibidor de la ureasa (como alternativa al uso tradicional de la urea). Las aplicaciones se realizaron en una dosis equivalente a 100 kg N ha^{-1} en distintas épocas del año en praderas permanentes establecidas en suelo del tipo Andosol Silándico y Hapludand típico medio, méxico del sur de Chile.

Los resultados obtenidos indican que posterior a la aplicación de las fuentes nitrogenadas mencionadas a las praderas se generaron emisiones de NH_3 , cuya magnitud estuvo influenciada principalmente por condiciones climáticas. Las condiciones del suelo también pudieron haber influido en las emisiones de NH_3 registradas. Con los resultados obtenidos se estimaron factores

preliminares de emisión de acuerdo al tipo de fertilizante y a la época de aplicación. Estos factores de emisión (FE) indican que para las condiciones experimentales y en base al N total aportado a la pradera, la volatilización de NH_3 es mayor al utilizar urea como fuente nitrogenada en época de primavera ($p < 0,05$), otoño ($p < 0,05$) e invierno ($p > 0,05$). Sin embargo considerar el aporte de nitrógeno amoniacal total (NAT) al aplicar purín bovino lechero, que es la fracción del N más fácilmente aprovechable por las plantas, las pérdidas fueron cercanas o mayores a las registradas al aplicar urea, sobretodo en época de verano en donde las emisiones fueron mayores ($p < 0,05$), determinándose hasta un 82% de pérdida del NAT.

Las pérdidas de N total promedio anuales para el tipo de suelo estudiado fueron estimadas en $18 \pm 4,2\%$ para urea y $12 \pm 3,4\%$ para purín ($48 \pm 15,2\%$ del NAT). El uso de urea con inhibidor de la ureasa, como alternativa al uso tradicional de la urea, mostró buenos resultados ya que redujo las pérdidas de N por volatilización de NH_3 de manera importante, registrando solamente un $6 \pm 0,9\%$ de pérdida promedio anual. Los valores obtenidos en los distintos ensayos se encuentran en el rango de pérdidas de N por volatilización de NH_3 reportadas por otros países con condiciones climáticas similares (e.g. Reino Unido e Irlanda) para las fuentes nitrogenadas mencionadas.

Los resultados presentados en esta tesis doctoral constituyen los primeros datos publicados derivados de evaluaciones realizadas en campo cuantificando la volatilización de NH_3 por adición de fertilizantes minerales y orgánicos a praderas permanentes en Chile, siendo de gran relevancia y utilidad para el desarrollo de futuros inventarios de emisión a nivel local, regional y/o nacional.

El uso de urea con un inhibidor de la ureasa demostró ser una medida eficaz para mitigar las pérdidas de N por volatilización de NH_3 . Sin embargo para el establecimiento de un plan con medidas permanentes de mitigación de las emisiones amoniacales en el territorio es necesario: profundizar los conocimientos respecto a los mecanismos de emisión de NH_3 ; mejorar la calidad de los datos en cuanto a su resolución espacial y temporal; potenciar la capacidad de análisis e integración de datos de otras vías de pérdida del N; e implementar el uso de modelos de emisión de NH_3 apropiados para las condiciones locales. Además, es importante considerar la respuesta del suelo y pradera a la aplicación de otros tipos de fertilizantes nitrogenados, así como la dosis y forma de aplicación ya que estas pueden tener repercusiones en otras vías de pérdida del N en el sistema.



Índice general

Introducción	1
Referencias.....	3
Capítulo 1: Principales factores que influyen en la generación de emisiones de amoníaco por la aplicación de urea y purín bovino lechero en praderas permanentes	6
Principales factores que influyen en la generación de emisiones de amoníaco por la aplicación de urea y purín bovino lechero en praderas permanentes	8
1.1 Resumen.....	8
1.2 Introducción	8
1.3 Características del suelo	10
1.4 Variables climáticas	20
1.5 Manejo del nitrógeno aplicado como fertilizante	26
1.5.1 Urea.....	26
1.5.2 Purín bovino lechero	27
1.5.3 Urea más inhibidor de la ureasa.....	29
1.5.4 Medidas para reducir la volatilización de NH ₃	30
1.6 Conclusiones.....	31
1.7 Referencias	31
Capítulo 2: Estimación de la volatilización de amoníaco por la aplicación de urea a praderas permanentes por medio de un sistema micrometeorológico de masas	40
Ammonia emission from urea applications to permanent grasslands on Andosols from Southern Chile	42
2.1 Abstract	42
2.2 Introduction.....	42
2.3 Materials and methods	43
2.3.1 Experimental site.....	43
2.3.2 Ammonia emission measurements	45
2.4 Results and discussion	45
2.5 Conclusions	50
2.6 References.....	51
Capítulo 3: Estimación de la volatilización de amoníaco por la aplicación de purín bovino lechero a praderas permanentes, por medio de un sistema micrometeorológico de masas	54

Ammonia emissions following dairy slurry application to permanent grasslands on Andosols from Southern Chile	56
3.1 Abstract	56
3.2 Introduction.....	56
3.3 Materials and methods	57
3.3.1 Experimental site.....	57
3.3.2 Ammonia volatilization measurements	58
3.3.3 Soil analysis and meteorological data.....	61
3.4 Results and discussion	62
3.5 Conclusions	67
3.6 References.....	68
Capítulo 4: Evaluación de la urea con inhibidor de la ureasa como medida de mitigación a las emisiones de amoníaco	72
Ammonia volatilization following application of dairy slurry, urea and urea with a urease inhibitor to permanent grasslands on Andosols of Southern Chile	74
4.1 Abstract	74
4.2 Introduction.....	74
4.3 Materials and methods	75
4.3.1 Experimental site.....	75
4.3.2 Dairy slurry vs. urea fertilizer experiments.....	75
4.3.3 Urea fertilizer vs. urea plus an urease inhibitor experiments	77
4.3.4 Ammonia emission measurements	77
4.3.5 Meteorological and soil data	77
4.4 Results and discussion	78
4.4.1 Dairy slurry properties, meteorological and soil data.....	78
4.4.2 Effect of the type of N fertilizer on N losses due NH ₃ volatilization.....	80
4.5 Conclusions	87
4.6 References.....	88
Capítulo 5: Estimación de factores preliminares de emisión de amoníaco por aplicación de fertilizantes minerales y orgánicos	92
Estimación de los factores preliminares de emisión de amoníaco por aplicación de fertilizantes minerales y orgánicos.....	93
5.1 Resumen.....	93

5.2	Introducción	93
5.3	Metodología	95
5.4	Resultados y discusión.....	96
5.5	Conclusiones.....	100
5.6	Referencias	100
	Conclusiones de la tesis doctoral.....	103
	Conclusiones de la tesis doctoral	104



Índice de figuras

Figura 1. Ciclo del nitrógeno.....	9
Figura 2. Mapa de Chile y ubicación de la Región de Los Lagos.....	11
Figura 3. Mapa de distribución de suelos en la sección norte de la Región de Los Lagos, Chile.....	15
Figura 4. Perfil de un Andosol (Región de Los Lagos, Chile; 40°54'S; 73°04'W).....	16
Figura 5. Fluctuación de la precipitación mensual (mm) y temperatura media en cobertizo (°C) según el registro histórico de 39 años de la estación meteorológica de INIA-Remehue.....	21
Figura 6. Evapotranspiración acumulada (ETO) (mm) a partir de enero del 2010 según registros de la estación meteorológica de INIA-Remehue.....	22
Figura 7. Velocidad de viento media mensual (km h ⁻¹) a partir de octubre del 2009 según registros de la estación meteorológica de INIA-Remehue.....	22
Figura 8. Balance hídrico del suelo de la zona centro-sur de Chile.....	23
Figura 9. Pradera permanente en la Región de Los Lagos, Chile.....	25
Figure 10. Mast with passive flux samplers at the center of the circular plot.....	46
Figure 11. Ammonia emission (kg NH ₃ -N ha ⁻¹ d ⁻¹) from urea fertilizer applied to grasslands on Andosols in Southern Chile in a) winter 2005; b) winter 2007; c) spring 2007; d) spring 2008. Mean daily ambient temperature (°C), mean daily wind velocity (m s ⁻¹) and daily rainfall (mm) for each experiment are also shown.....	47
Figure 12. Slurry storage of the dairy unit located at INIA-Remehue.....	58
Figure 13. Mast with passive flux samplers at the center of the slurry-treated area.....	59
Figure 14. Exchanging passive flux samplers in the slurry treated area.....	60
Figure 15. Ammonia emission rate (kg NH ₃ -N ha ⁻¹ h ⁻¹) following slurry applied to grasslands on Andosols of Southern Chile in a) winter 2009; b) winter 2011; c) early spring 2011; d) late spring 2011. Mean ambient air temperature (°C), mean daily wind velocity (m s ⁻¹) and daily rainfall (mm) for each experiment are also shown.....	65
Figure 16. Application of dairy slurry in the experimental plots.....	76
Figure 17. Small wind tunnels system at INIA-Remehue experimental area.....	78
Figure 18. Nitrogen loss due NH ₃ volatilization from urea and slurry applied to grasslands on Andosols of Southern Chile in a) 2009 spring, b) 2010 fall, c) 2010 winter and d) 2012 summer.....	84
Figure 19. Nitrogen loss due NH ₃ volatilization from urea and urea plus urease inhibitor applied to grasslands on Andosols of Southern Chile in a) 2010 spring, b) 2011 fall, c) 2011 winter and d) 2012 summer.....	85

Índice de tablas

Tabla 1. Características morfológicas, físicas y químicas generales de los suelos ándicos	12
Tabla 2. Características específicas de los suelos de la serie Osorno del predio de INIA-Remehue .	17
Table 3. Temperature, rainfall and wind velocity data for the experimental periods	44
Table 4. Initial soil moisture, pH, C, OM and CEC for experimental periods.....	44
Table 5. Cumulative NH ₃ emissions (kg N ha ⁻¹) as measured for the experimental periods	49
Table 6. Characterization of dairy slurry used in the experiments (fresh weight basis)	59
Table 7. Soil characteristic (0-10 cm.) at the start and end of each experiment (n=1)	61
Table 8. Soil mineral N concentrations (0-10 cm.) per sampling periods (n=1)	61
Table 9. Temperature, rainfall and wind velocity data for each experiment.....	62
Table 10. Cumulative ammonia volatilization losses (kg NH ₃ -N ha ⁻¹)	63
Table 11. Characterization of dairy slurry applied in the experiments (fresh weight basis)	79
Table 12. Surface temperature, evapotranspiration and soil dry matter at time of N application for the experimental periods (±SE)	80
Table 13. Initial and final soil analysis (±SE)	81
Table 14. Cumulative N volatilization losses as measured in the slurry vs. urea experiments	83
Table 15. Cumulative N volatilization losses as measured in the urea plus urease inhibitor vs. urea fertilizer experiments	83
Tabla 16. Factores preliminares de emisión de NH ₃ por aplicación de fuentes nitrogenadas	97





Introducción

En el 2014 en las Regiones de Los Lagos y de Los Ríos de Chile se produjo el 77% de la leche y el 37% de la carne que se consume en el país (ODEPA, 2015a; b). En este territorio se ha intensificado la producción agropecuaria en la última década (Salazar et al., 2003) debido a la apertura de nuevos mercados para la exportación de los productos agrícolas y a los mayores requerimientos alimenticios del país (Alfaro y Salazar, 2008a; Alfaro et al., 2006).

Esto ha provocado la deforestación de zonas boscosas para el establecimiento de praderas y sobretodo el mayor uso de fertilizantes para sostener la productividad agrícola de la zona (Demagnet et al., 2006; Oyarzún et al., 2002). Esta última actividad se ha vinculado con la aparición de problemas de contaminación difusa (Alfaro et al., 2009; Núñez et al., 2007; Alfaro y Salazar, 2005), los cuales podrían provocar cambios irreversibles en las condiciones naturales del territorio a largo plazo (s.l. Erisman et al., 2007).

La aplicación de fertilizantes es utilizada para mejorar la fertilidad del suelo y la producción de forraje, permitiendo de esta manera un traspaso de minerales y nutrientes a los animales. Esto adquiere importancia en la conversión de materia seca de las praderas en producto animal (Undurraga, 2001). En el sur de Chile la fertilización es incentivada para el mejoramiento de las praderas mediante el Sistema de Incentivos para la Sustentabilidad Agroambiental de los Suelos Agropecuarios (SIRSD-S), lo que según fuentes oficiales ha permitido aumentar la proporción de praderas mejoradas de acuerdo a los resultados del VII Censo Nacional Agropecuario y Forestal de Chile (INE, 2007).

Uno de los componentes principales de los fertilizantes aplicados es el Nitrógeno (N). Este elemento está incluido en las composiciones químicas de los fertilizantes más usados a nivel global (e.g. urea), siendo utilizado por los agricultores para incrementar los rendimientos de praderas por ser un nutriente necesario para el crecimiento de plantas y cultivos (Sanz-Cobena et al., 2008; Sommer et al., 2004; Ledgard et al., 1999).

El N posee un ciclo natural complejo que incluye numerosas transformaciones tanto en suelo como en aire (Steinfeld y Wassenaar, 2007). El N aplicado puede ser aprovechado directamente por la planta, retenido en el suelo o perdido por lixiviación, arrastre o vía gaseosa (Alfaro et al., 2008b). Uno de los gases más importantes emitidos por la adición de fertilizantes nitrogenados a praderas es el amoníaco (NH_3) (Eckard et al., 2003; Krupa, 2003).

Se estima que la principal fuente emisora de NH_3 a escala mundial es la agricultura (e.g. 90% en Europa; Guarino et al., 2007), habiéndose duplicado la cantidad emitida durante el último siglo en Europa (Asman et al., 1998). Dentro del sector agropecuario las fuentes predominantes están relacionadas con la aplicación de fertilizantes a praderas/cultivos (Díaz et al., 2003) y por actividades de manejo animal (estabulación y pastoreo) (Ross et al., 2002).

La emisión y depositación del NH_3 tiene implicaciones a nivel ambiental ya que es uno de los precursores de material particulado ácido, siendo vinculado con problemas como acidificación de suelos, lluvia ácida, daños a bosques y cultivos, impactos en la salud humana, eutrofización de cuerpos de agua e indirectamente precursor emisiones de óxido nitroso (N_2O) (Luo et al., 2007; Erisman et al., 2007; Skiba et al., 2005; Fangmeier et al., 1994; Apsimon et al., 1988).

A nivel internacional, el estudio de las emisiones de NH_3 ha adquirido mayor relevancia desde 1999 con la aparición del Protocolo de Gotemburgo, el cual contiene una serie de medidas

que controlan y fijan cuotas de reducción de las emisiones amoniacaes generadas desde fuentes agropecuarias en los países que lo ratificaron (Hyde et al., 2003).

A pesar de la importancia y las repercusiones ambientales que el NH_3 genera, en Chile existe limitado conocimiento en relación a la dinámica de emisión de dicho gas por la aplicación de fertilizantes nitrogenados a los suelos volcánicos del territorio (e.g. Casanova and Benavides, 2009; Núñez et al., 2007). En el inventario de emisión de NH_3 (Martínez-Lagos et al., 2010) se utilizaron factores de emisión de otros países como Reino Unido, Estados Unidos de América o Irlanda (e.g. Misselbrook et al., 2007; Misselbrook et al., 2000; Díaz et al., 2003; van der Weerden y Jarvis, 1997).

Al respecto y considerando que las emisiones gaseosas son dependientes de las características edafoclimáticas de cada zona (Sommer et al., 2004), el utilizar factores de emisión que no fueron generados a nivel nacional, regional o local podría inducir a la subestimación o sobreestimación de las emisiones de NH_3 del territorio, dificultando el establecimiento de medidas eficaces de control/mitigación a dichas emisiones.

Considerando lo anterior, estimaciones obtenidas bajo condiciones locales permitirían que en los inventarios regionales/nacionales se refleje la dinámica real de emisión de gases desde sistemas agropecuarios propios de Chile, ayudando en la identificación de opciones de reducción/mitigación de emisiones para así lograr un uso más eficiente del N aportado. Esta información tendría implicaciones positivas, tanto a nivel económico predial como a nivel ambiental.

En función de lo anteriormente expuesto, el objetivo general de esta tesis doctoral fue: evaluar las emisiones de NH_3 generadas en suelos de tipo Andosol del Sur de Chile por adición de fertilizante nitrogenado de origen mineral y orgánico. Asimismo, se pretende aportar con información relacionada a la identificación de una medida de mitigación a las emisiones y los procesos que pueden influir en las pérdidas de N en Andosoles del sur de Chile.

Las preguntas de investigación a las que se quiere responder son: ¿la aplicación de fertilizante nitrogenado mineral y orgánico a un Andosol del sur de Chile genera pérdidas de N en forma de NH_3 ? Si existen, ¿a cuánto ascienden?, ¿cuáles son los factores claves que pueden influir en la generación de dichas emisiones? y ¿existe alguna alternativa para mitigar las emisiones amoniacaes?.

Para responder dichas preguntas se realizó una serie de estudios específicos independientes pero relacionados entre sí, insertos dentro de la estructura de esta memoria que ha sido dividida en apartados concebidos como capítulos. Dichos capítulos se abocan a responder las preguntas de investigación planteadas y a cumplir con el objetivo general de esta tesis.

A continuación se describen brevemente las características de los capítulos que conforman esta memoria:

El capítulo 1 comprende una visión introductoria que caracteriza el suelo y el clima del sitio estudiado, además de los tipos de fertilizantes utilizados como tratamientos en los ensayos. El objetivo de este capítulo es: identificar los principales factores que podrían incidir en generación de las emisiones de NH_3 por la adición de fertilizantes nitrogenados en praderas permanentes establecidas en suelos clasificados como Andisol de la Serie Osorno (CIREN, 2005; Salazar et al. 2005) y en sistemas modernos como Andosol Silándico (IUSS, 2007) y Hapludand típico medio, méxico (Soil Survey Staff, 2010). El clima del área de estudio corresponde a un mediterráneo típico (Di Castri y Haek, 1976), con una precipitación histórica media anual de 1253 mm y temperatura

media anual de 11,2°C de acuerdo a registros de la estación meteorológica del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA-Remehue) (ver descripción completa del suelo y clima en secciones 1,3 y 1,4).

Los capítulos 2 y 3 constan de dos estudios independientes en los cuales se cuantificaron las emisiones de NH₃ generadas por la aplicación de fertilizante mineral (urea) y orgánico (purín bovino lechero) en praderas permanentes establecidas sobre suelo del tipo Andosol del sur de Chile. Para evaluar las pérdidas de N por volatilización de NH₃ se realizaron ensayos (cuatro con urea y cuatro con purín) en dos épocas de año (invierno y primavera) empleando para su evaluación en campo el sistema de balance micrometeorológico de masas, flujo horizontal integrado (FHI) (Denmead et al., 1977) y muestreadores pasivos de flujo (Leuning et al., 1985) (ver descripción completa de la metodología en secciones 2,3 y 3,3).

En el capítulo 4 se evaluó el uso de urea con un inhibidor de la ureasa como alternativa de mitigación a las emisiones de NH₃ generadas por el uso tradicional de urea. La efectividad del uso de urea con inhibidor de la ureasa, en comparación a otras fuentes nitrogenadas, se determinó por medio de 7 ensayos realizados durante las cuatro épocas del año utilizando un sistema de túneles de viento descritos por Lockyer (1984) (ver descripción completa de la metodología en sección 4,3).

Finalmente, en el capítulo 5 se presenta una síntesis de los resultados de los capítulos anteriores, estimando factores preliminares de emisión de NH₃ bajo las condiciones locales. Además se consideran los factores preliminares de emisión estimados en el contexto internacional, brindando algunas recomendaciones para mejorar las futuras cuantificaciones de las emisiones de NH₃ que se realicen en el territorio (ver sección 5,4). Posteriormente se presentan las conclusiones de la tesis doctoral.

Referencias

- Alfaro, M., Salazar, F., Oenema, O., Iraira, S., Teuber, N., Ramírez, L. and D. Villarroel. 2009. Nutrients balances in beef cattle production systems and their implications for the environment. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* (1):40-54.
- Alfaro, M. and F. Salazar. 2008a. Livestock production and diffuse pollution in a volcanic soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 8(2):1-8.
- Alfaro, M., Salazar, F., Iraira, S., Teuber, N., Villarroel, D. and L. Ramírez. 2008b. Nitrogen, phosphorus y Potassium losses in a grazing system with different stocking rates in a volcanic soil. *Chilean Journal of Agricultural Research* 68:146-155.
- Alfaro, M., Salazar, F., Endress, D., Dumont, J. and A. Valdebenito. 2006. Nitrogen leaching losses on a volcanic ash soil as affected by the source of fertilizer. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 6(2):54-63.
- Alfaro, M. y F. Salazar. 2005. Ganadería y contaminación difusa, implicancias para el sur de Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 65:330-340.
- ApSimon, H., Kruse, M. and N. Bell. 1988. Ammonia emissions and their role in acid deposition. *Atmospheric Environment* 21:1939-1946.
- Asman, W., Sutton, M. and J. Schjorring. 1998. Ammonia: Emission atmospheric transport and deposition. *New Phytol* 139:27-48.
- Casanova, M. and C. Benavides. 2009. Mapping potential losses of N-urea by volatilization in soils of central Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 9:14-25.

- CIREN. 2005. Descripciones de suelos, materiales y símbolos. Estudio agrológico X Región, Tomo II. P. 412. Publicación N° 123. Centro de Información de Recursos Naturales (CIREN), Santiago, Chile.
- Díaz, M., Strader, R. and C. Davidson. 2003. An ammonia emission inventory for fertilizer application in the United States. *Atmospheric Environment* 37:2539-2550.
- Di Castri, F. y E. Haek. 1976. *Bioclimatología de Chile*. Vicerrectoría Académica de la Universidad Católica de Chile, Inscripción N° 45.477, P. 163.
- Demanet, R., Canseco, C., Núñez, P. and M. Mora. 2006. The effect of the grazing system on Nitrogen losses, production and quality of a mixture of pasture in Southern Chile. Part 155-6. In 18th World Congress of Soil Science, Philadelphia, Pennsylvania, July 9-15, 2006. USA, International union of soil sciences. ISRIC, World soil information, Wageningen, The Netherlands.
- Denmead, O., Simpson, J. and J. Freney. 1977. Direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. *Soil Science Society of America Journal* 41:1001-1004.
- Eckard, R., Chen, D., White, R. and D. Chapman. 2003. Gaseous nitrogen loss from temperate perennial grass and clover dairy pastures in south-eastern Australia. *Australian Journal of Agricultural Research* 54:561-570.
- Erisman, J., Bleeker, A., Galloway, J. and M. Sutton. 2007. Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution* 150:140-149.
- Fangmeier, A., Hadwiger-Fangmeier, A., Van der Eerden, L. and H. Jager. 1994. Effects of atmospheric ammonia on vegetation: a review. *Environmental Pollution* 86(1):43-82.
- Guarino, M., Costa, A. and M. Porro. 2007. Photocatalytic TiO₂ coating to reduce ammonia and greenhouse gases concentration and emission from animal husbandries. *Bioresource Technology* 99(7):2650-2658.
- Hyde, B., Carton, O., O`toole, P. and T. Misselbrook. 2003. A new inventory of ammonia emissions from Irish agriculture. *Atmospheric Environment* 37:55-62.
- INE. 2007. Resultados preliminares del VII Censo Nacional Agropecuario y Forestal. Instituto Nacional de Estadística. Available at http://www.ine.cl/canales/chile_estadistico/censos_agropecuarios/xls/2007/12_rev.xls [Consulta 21.08.15]
- IUSS. 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006; a framework for international classification, correlation and communication. Working Group WRB. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, Italy.
- Krupa, S. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* 124(2):179-221.
- Ledgard, S., Penno, J. and M. Sprosen. 1999. Nitrogen inputs and losses from clover/grass pastures grazed by dairy cows, as affected by nitrogen fertilizer application. *Journal of Agricultural Science* 132:215-225.
- Leuning, R., Freney, J., Denmead, O. and J. Simpson. 1985. A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* 19:1117-1124.
- Lockyer, D. 1984. A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilization. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35:837-848.
- Luo, C., Zender, C., Bian, H. and S. Metzger. 2007. Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions. *Atmospheric Environment* 41:2510-2533.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2010. Inventory of ammonia emissions from livestock production in the Los Lagos and Los Rios Regions, Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:95-103.

- Misselbrook, T., van der Weerden, T., Pain, B., Jarvis, S., Chambers, B., Smith, K., Phillips, V. and T. Demmers. 2000. Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34:871-880.
- Misselbrook, T., Chadwick, D., Chambers, B., Smith, K., Williams, J. and T. Demmers. 2007. Inventory of ammonia emissions from UK agriculture 2006. P. 35. Department for Environment, Food and Rural Affairs. Inventory Submission Report. UK.
- Núñez, P., Demanet, R. Matus, F. and M. Mora. 2007. Grazing management, ammonia and nitrous oxide emissions: a general view. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 7(3):61-99.
- ODEPA. 2015a. Leche: producción, recepción, precios y comercio exterior. Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA). Disponible en: <http://www.odepa.cl/wp-content/uploads/2015/03/Boletin-de-la-leche-2014.pdf> [Consulta 06.09.15].
- ODEPA. 2015b. Informe con detalle regional y mensual (Pecuario). Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA). Disponible en: <http://www.odepa.cl/informe-con-detalle-regional-y-mensual-pecuario/> [Consulta 06.09.15].
- Oyarzún, C., Godoy, R. and S. Leiva. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen in a transect from the Central Valley to Cordillera de Los Andes, south-central Chile. *Revista Chilena de Historia Natural* 75(1):233-243.
- Ross, C., Scholefield, D. and S. Jarvis. 2002. A model of ammonia volatilization from a dairy farm: an examination of abatement strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 64:273-281.
- Salazar G., M. Casanova, and W. Luzio. 2005. Correlación entre World Reference Base y Soil Taxonomy para los suelos de la X Región de Los Lagos de Chile. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 5(2):35-45.
- Salazar, F., Dumont, J., Santana, M., Pain, B., Chadwick, D. y E. Owen. 2003. Prospección del manejo y utilización de efluentes de lecherías en el sur de Chile. *Archivos de Medicina Veterinaria* 35(2):215-225.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Arce, A., Mingot, J., Diez, J. and A. Vallejo. 2008. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 126:243-249.
- Skiba, U., Dick, J., Storeton, R., Fernández, S., Wood, C., Tang, S. and N. van Dijk. 2005. The relationship between ammonia emissions from a poultry farm and soil NO and N₂O fluxes from a downwind source. *Biogeosciences Discussions* 2:977-995.
- Soil Survey Staff. 2010. Keys to Soil Taxonomy. 11th. ed. USDA. Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA.
- Sommer, S., Schjoerring, J. and O. Denmead. 2004. Ammonia Emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82:558-622.
- Steinfeld, H. and T. Wassenaar. 2007. The Role of Livestock Production in Carbon and Nitrogen Cycles. *Annual Review of Environment and Resources* 32(1):271-294.
- Undurraga, P. 2001. Fertilización de praderas, indicadores de fertilidad y nutrientes importantes. En L. Opazo, N. Teuber, y E. Siebalds (Eds. INIA), Seminario de leche, enfrentando juntos los nuevos desafíos (P. 33). Osorno, Chile: Serie Actas N°13. ISSN 0717-4810.
- van der Weerden, T. and S. Jarvis. 1997. Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Atmospheric Pollution* 95(2):205-211.

Capítulo 1: Principales factores que influyen en la generación de emisiones de amoníaco por la aplicación de urea y purín bovino lechero en praderas permanentes





Capítulo publicado como:

- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M., Rosas, M., Rampoldi., E. y F. Macías. 2014. Factores edafoclimáticos que afectan las emisiones de amoniaco por aplicación de urea y purín de lechería en Andosoles. Chilean Journal of Agricultural & Animal Sciences 30(1): 15-28.

Principales factores que influyen en la generación de emisiones de amoníaco por la aplicación de urea y purín bovino lechero en praderas permanentes

Main factors influencing ammonia emissions from urea and dairy slurry application on permanent grasslands

1.1 Resumen

A nivel mundial se estima que las actividades agropecuarias son la principal fuente de emisiones gaseosas de amoníaco (NH_3) a la atmósfera, siendo la aplicación de fertilizantes nitrogenados a praderas, ya sea de origen mineral u orgánico, una de las principales fuentes de emisión. Las emisiones de NH_3 han sido vinculadas con importantes impactos ambientales; sin embargo, a pesar de la importancia de estas emisiones, existen pocos datos publicados con respecto a los factores que afectan la generación de las mismas en el sur de Chile. La fertilización es una práctica común en este territorio, donde la mayoría de los sistemas de producción agropecuarios están basados casi exclusivamente en el uso de las praderas permanentes como fuente de alimentación animal a lo largo de todo el año. El objetivo de esta revisión fue analizar los principales factores que pueden afectar la generación de las emisiones de NH_3 luego de la adición de urea y purín de lechería a praderas permanentes establecidas en suelos del tipo Andosol del sur de Chile. Los resultados de la revisión indican que los principales factores que pueden afectar la magnitud de las pérdidas de N por volatilización de NH_3 son las variables climáticas, las condiciones de la pradera/suelo y el manejo de la fertilización, existiendo opciones para la reducción de las emisiones amoniacaes que contribuyen a mejorar la eficiencia de uso del N aplicado, a la vez que minimizan el riesgo de contaminación ambiental.

1.2 Introducción

El nitrógeno (N) está incluido en las composiciones químicas de los fertilizantes más usados a nivel global, siendo utilizado por los agricultores para incrementar los rendimientos de praderas, por ser un nutriente necesario para el crecimiento de plantas y cultivos (Sanz-Cobena et al., 2008; Gastal y Lemaire, 2002). Este elemento posee un ciclo natural complejo que incluye numerosas transformaciones tanto en el suelo como en el aire (Steinfeld y Wassenaar, 2007). La Figura 1 muestra el ciclo del N simplificado; en ella se puede observar que las flechas amarillas representan fuentes humanas y animales que aportan N al sistema; las flechas rojas indican transformaciones microbianas; las flechas azules indican fuerzas físicas que actúan sobre el N; y las flechas verdes indican los procesos naturales y no microbianos que afectan la forma y el destino del N.

Desde el punto de vista agrícola, la generación de compuestos gaseosos tras la aplicación de una fuente nitrogenada representa una importante vía de pérdida en el sistema suelo-planta (Harrison y Webb, 2001). Uno de los principales gases emitidos es el amoníaco (NH_3) (Eckard et al., 2003; Krupa, 2003), que indirectamente es un precursor del óxido nitroso (N_2O) (Skiba et al., 2005). El primero es un gas cuya inmisión tiene efectos acidificantes y eutrofizantes, de ahí que se incluya en la determinación de las cargas críticas de contaminantes acidificantes y eutrofizantes. El segundo es un gas de elevada capacidad de forzamiento climático y ha sido vinculado a la disminución de la concentración de ozono (O_3) atmosférico, influyendo negativamente en la

penetración de los rayos ultravioleta a la superficie de la tierra y causando otros impactos ambientales importantes (Erisman et al., 2007; Núñez et al., 2007). En cualquier caso la pérdida de N a la atmósfera supone un coste económico y ambiental significativo, por el elevado coste de los procesos de elaboración de fertilizantes nitrogenados y la elevada huella ambiental que suponen.

La emisión y depositación del NH_3 tiene implicaciones a nivel ambiental ya que también es precursor de material particulado ácido, siendo vinculado con problemas como acidificación de suelos y lluvias acidificantes, además de daños a bosques y cultivos, impactos en la salud humana y eutrofización de cuerpos de agua (Erisman et al., 2007; Luo et al., 2007; Rodríguez-Lado et al., 2007; Rodríguez-Lado y Macías, 2006a, b; Oyarzún et al., 2002; Gordon et al., 2000). La principal fuente emisora de NH_3 a escala mundial es la agricultura (e.g. 90% en Europa; según Guarino et al., 2007), siendo la fertilización de praderas/cultivos y las actividades de manejo animal, como estabulación y pastoreo, dos de las fuentes que más contribuyen a la emisión de NH_3 a nivel mundial (Díaz et al., 2003; Ross et al., 2002).

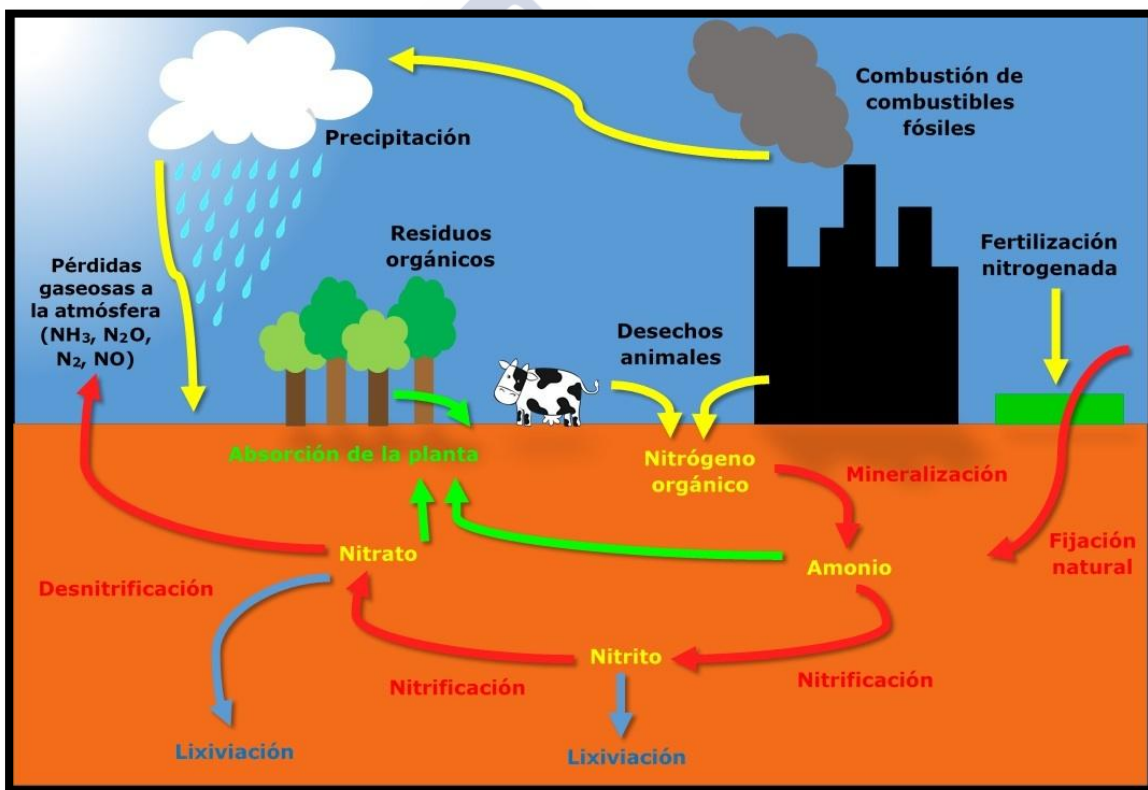


Figura 1. Ciclo del nitrógeno

Fuente: adaptado de Harrison (2003).

A pesar de la importancia y las repercusiones ambientales que el NH_3 genera, en Chile existe poca información publicada en relación a la dinámica de emisión de dicho gas por la aplicación de fertilizantes minerales u orgánicos a suelos ándicos del territorio (e.g. Casanova and Benavides, 2009). La falta de información sobre emisiones de NH_3 en el país fue relevante para la elaboración del único inventario de emisión realizado para las Regiones de Los Lagos y de Los Ríos de Chile por Martínez-Lagos et al. (2010). En este estudio la carencia de valores propios obligó a la

utilización de factores de emisión desarrollados en otros países como Reino Unido, Estados Unidos de América e Irlanda (e.g. Misselbrook et al., 2010; 2000; Díaz et al., 2003), donde si bien es cierto, podría existir similitudes en cuanto a las condiciones del clima en comparación al sur de Chile (en Reino Unido e Irlanda específicamente), también pueden haber diferencias respecto de las condiciones del suelo.

Considerando que las emisiones gaseosas son altamente dependientes de las características edafoclimáticas de cada zona (Sommer et al., 2004), el utilizar estos factores de emisión podría inducir a subestimar o sobreestimar las emisiones producidas en el territorio (Sintermann et al., 2012), dificultando el establecimiento de los efectos reales y, en consecuencia, el establecimiento de medidas eficaces de control.

De acuerdo a Sommer et al. (2004), existen varios factores asociados a la dinámica de generación de gases como el NH_3 en praderas fertilizadas, estos son: características del suelo, condiciones climáticas y condiciones de manejo. Dentro de esta última, el principal factor es la fuente de N aplicada como fertilizante al suelo/pradera. El objetivo de esta revisión es analizar los factores que pueden afectar la generación de las emisiones de NH_3 luego de la adición de urea y purín de lechería a praderas permanentes establecidas en suelos del tipo Andosol del sur de Chile.

1.3 Características del suelo

En Chile la superficie territorial supera los 75 millones de hectáreas de suelo (Figura 2). El 54% de estas hectáreas corresponde a suelos productivos, siendo 6% suelos arables y 29% no arables; de estos últimos se estima que el 3% está destinado a actividades ganaderas (Irrazabal, 2011). El desarrollo de los suelos chilenos está asociado a factores geológicos, geomorfológicos, climáticos y volcánicos. El país presenta fuertes pendientes entre la Cordillera de Los Andes y el Océano Pacífico, por lo que algunos suelos tienden a presentar perfiles poco desarrollados. El material generador de estos suelos es variado, correspondiendo a meteorización de rocas antiguas que dieron origen a suelos in situ, depósitos de cenizas volcánicas en forma de loess, y depósitos glaciales, fluvio-glaciales y aluviales que dan origen a suelos más jóvenes y de menor desarrollo (Casanova et al., 2004).

En la Cordillera de la Costa de Chile se localizan formaciones de suelos residuales provenientes de la meteorización de rocas ígneas y metamórficas, las cuales coexisten con suelos de origen volcánico. En la depresión intermedia de Chile central y sur y en las planicies patagónicas australes, los depósitos glaciares, fluvio-glaciales y aluviales dieron origen a los suelos del territorio (Pinto et al., 2004). Los suelos derivados de materiales volcánicos se concentran principalmente entre la zona centro y centro sur del país, representando entre el 50-60% del total de suelos arables del país (Tosso, 1985).

Los suelos ándicos cubren una superficie cercana al 60% de los suelos agrícolas (Aguilera et al., 1997). Los procesos de formación de estos suelos fueron principalmente influenciados por las características químicas de las cenizas constituyentes del material parental y por el clima del hemisferio sur, que varía en precipitación y temperatura, produciendo un régimen de humedad údico y un régimen de temperatura isomésico (Van Wambeke y Luzio, 1982).

Estos suelos se caracterizan por su naturaleza ácida (pH H_2O de 6,12, 6,01 y 5,91 a profundidades de 0-16, 16-36 y 36-120 cm, respectivamente; CIREN, 2005), con predominancia de alofanos y presencia de imogolita, complejos organoaluminicos y órgano-alofánticos, y óxidos de hierro amorfos (Tosso, 1985). También existe un alto porcentaje de carbono orgánico (C) (5,58,

5,35 y 2,24% a profundidades de 0-16, 16-36 y 36-120 cm, respectivamente; CIREN, 2005) (Tabla 1).

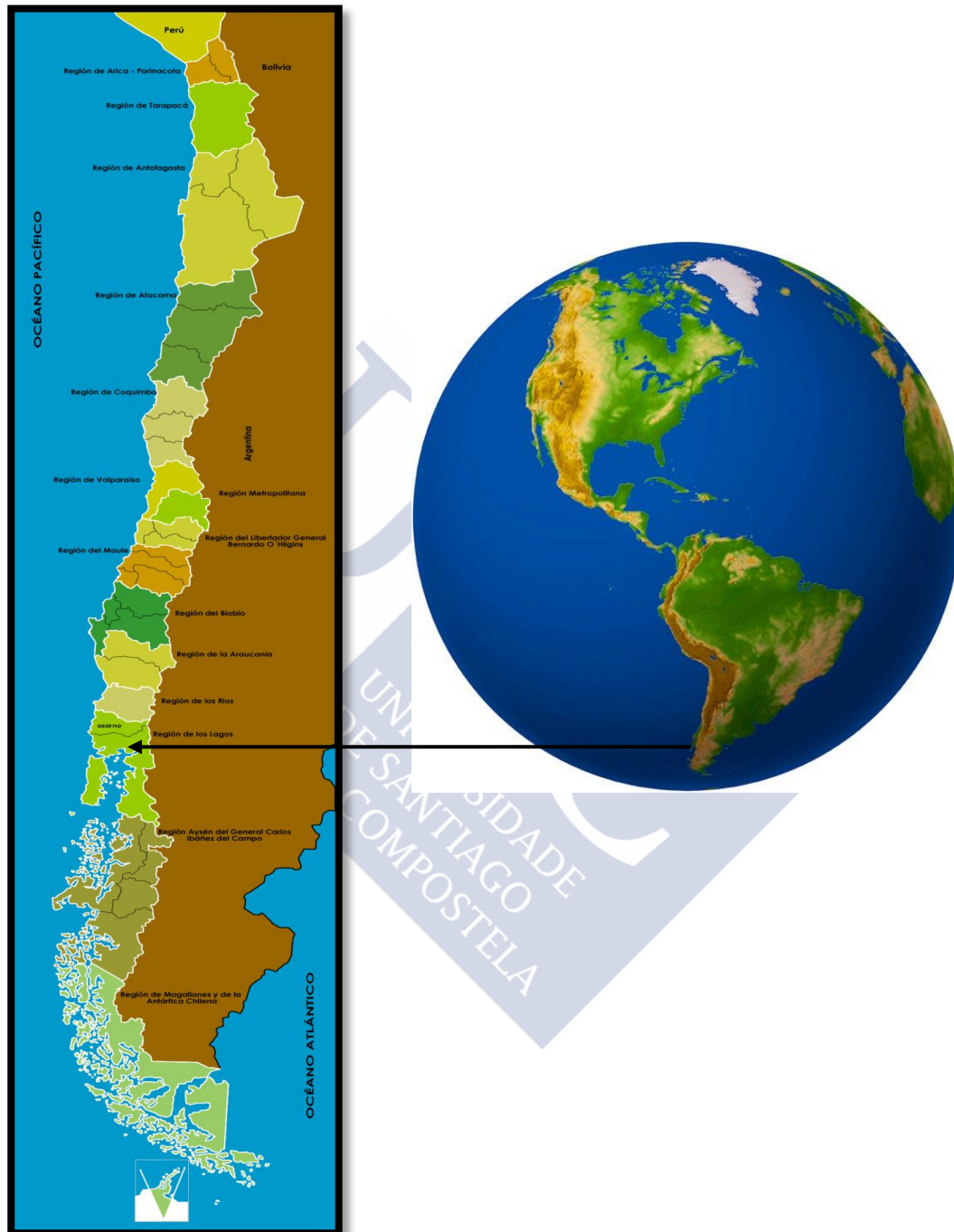


Figura 2. Mapa de Chile y ubicación de la Región de Los Lagos

Fuentes: adaptado de Mapa político de Chile actualizado con sus 15 Regiones (s.f.) y Maps of America (s.f)

Tabla 1. Características morfológicas, físicas y químicas generales de los suelos ándicos

	Profundidad (cm)		
	0-16	16-36	36-120
Características generales	Pardo muy oscuro (7,5YR 2,5/2) en húmedo; ligeramente plástico y no adhesivo; friable; estructura de bloques subangulares finos, fuertes. Raíces finas y medias abundantes; poros finos abundantes. Límite lineal, claro.	Pardo oscuro (7,5YR 3/3) en húmedo; ligeramente plástico y no adhesivo; muy friable; estructura de bloques subangulares medios, moderados. Raíces finas y muy finas abundantes; poros finos abundantes. Límite lineal, gradual.	Pardo a pardo oscuro (7,5YR 4/4) en húmedo, pardo fuerte (7,5 YR 4/6) en seco; no plástico y no adhesivo; friable; estructura de bloques subangulares medios, débiles. Raíces finas y muy finas escasas; poros finos muy abundantes. Límite lineal, ondulado.
Propiedades físicas			
Distr. Partículas (%) por tamaño (mm)			
2 - 0,05	44,5	38,5	52,5
0,05 - 0,002	31,6	33,6	31,6
<0,002	23,9	27,9	15,9
Textura	Franca (F)	Franca arcillosa (FA)	Franca arcillosa (FA)
Densidad aparente (g cm⁻³)	0,66	0,66	0,74
Humedad retenida 1/3 atm (%)	143,8	77,4	49,9
Humedad retenida 15 atm (%)	31,8	33,6	34,7
Humedad aprovechable (%)	112,0	43,8	15,2
Propiedades químicas			
Carbono orgánico (%)	5,58	5,35	2,44
Materia orgánica (%)	10	9	4
pH H₂O	6,12	6,01	5,91
Retención de fósforo (%)	98	99	100

Continuación de la Tabla 1

	Profundidad (cm)		
	0-16	16-36	36-120
Propiedades químicas			
Complejo de cambio (cmol+ kg⁻¹)			
Calcio	6,77	4,56	2,33
Magnesio	1,51	0,58	0,56
Potasio	0,31	0,28	0,24
Sodio	0,20	0,14	0,10
Aluminio	0,04	0,04	0,00
Suma de bases (cmol+ kg⁻¹)	8,79	5,56	3,23
Cap. Total de intercambio (CIC)	66,80	64,5	55,0
CICE (CIC Efectiva)	8,83	5,60	3,23
Vidrio fracción 0,02-2mm			
Alumino _{ox}	2,67	2,92	3,59
Hierro _{ox}	0,85	0,79	0,84
Aluminio _{ox} + ½ Hierro _{ox}	3,09	3,31	4,01
Índice Melánico	1,75	1,73	1,91

Fuentes: IREN (1964); Mella y Kühne (1985); CIREN (2005).

En Chile se distinguen dos grupos de Andosoles: los Trumaos y los Ñadis. Ambos nombres se derivan de la lengua mapudungún, que pertenece a un pueblo originario del territorio conocido como Mapuches (o gente de la tierra en lengua castellana). Para los suelos Trumaos se distinguen cuarenta series constituyentes (entre ellas la serie Osorno), mientras que para los Ñadis se conocen solamente once. En la Región de Los Lagos se alternan principalmente suelos Trumaos y Ñadis, pero también suelos Rojos-arcillosos y en muy pequeña proporción suelos Arenosos-volcánicos (Figura 3).

Los suelos Ñadis poseen mal drenaje, están ubicados en los sectores más bajos del paisaje, de escasa profundidad (20-60 cm), y fueron desarrollados sobre un substrato impermeable y duro. Los suelos Rojos-arcillosos (Ultisoles) son profundos, desarrollados a partir de cenizas volcánicas antiguas, de textura superficial franco arcillosa y de color pardo rojizo a rojo amarillento en profundidad, se agrupan alrededor de la Cordillera de la Costa y tienen una marcada aptitud forestal (Casanova et al., 2004). Los Arenosos-volcánicos son suelos con elevada permeabilidad al agua y por tanto una escasa retención de nutrientes, estando constantemente expuestos a la depositación de nuevas cenizas volcánicas (Tosso, 1985).

Los suelos Trumaos se desarrollaron a partir de cenizas volcánicas recientes, siendo de texturas franca, franco limosa o franco arcillosa, de color pardo o pardo amarillento, con buena capacidad de retención de agua, elevado contenido de C y materia orgánica (MO) en el horizonte superficial y altos niveles de fertilidad (Luzio y Alcayaga, 1990; Alcayaga y Luzio, 1987). Buena parte de las praderas permanentes del sur de Chile están establecidas en suelos del tipo Andisol de la Serie Osorno de acuerdo a CIREN (2005) y Salazar et al. (2005), clasificados en sistemas modernos como Andosol Silándico (IUSS, 2007) y Hapludand típico medio, méxico (Soil Survey Staff, 2010).

De acuerdo con Mella y Kühne (1985), esta serie cubre aproximadamente un 44% de la superficie de la zona centro-sur de Chile, distribuyéndose en gran parte entre las Regiones de los Ríos (39° a 40° S y 71° a 73° O) y Los Lagos (40° a 44° S y 71° a 73° O) (Figura 2). En estas áreas el suelo es profundo, de textura franca, con lomaje suave, pendientes de 2-5%, con horizontes que se ubican en posición de terrazas remanentes de la depresión intermedia a una altura de 90 a 150 m.s.n.m. (CIREN, 2005; Mella y Kühne, 1985; IREN, 1964). A nivel superficial este suelo presenta un color pardo a pardo muy oscuro dependiendo de la profundidad (Figura 4). Este tipo de suelos posee permeabilidad moderada y buen drenaje, con una densidad aparente entre 0,66, 0,66 y 0,74 g cm⁻³ a profundidades de 0-16, 16-36 y 36-120 cm, respectivamente (CIREN, 2005).

Por otra parte, análisis realizados en el Laboratorio de Tecnología Ambiental de la Universidad de Santiago de Compostela a diferentes muestras de suelos de la serie Osorno procedentes del predio agropecuario del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA-Remehue; Figura 3), que es el sitio donde se llevaron a cabo todos los experimentos de esta tesis doctoral, indican niveles normales de metales pesados, con niveles de macro y micro nutrientes (Tabla 2) similares a los reportados por Vistoso et al. (2009), quienes describieron algunas de las principales características químicas de esta serie de suelo y de otros Andosoles del sur de Chile.

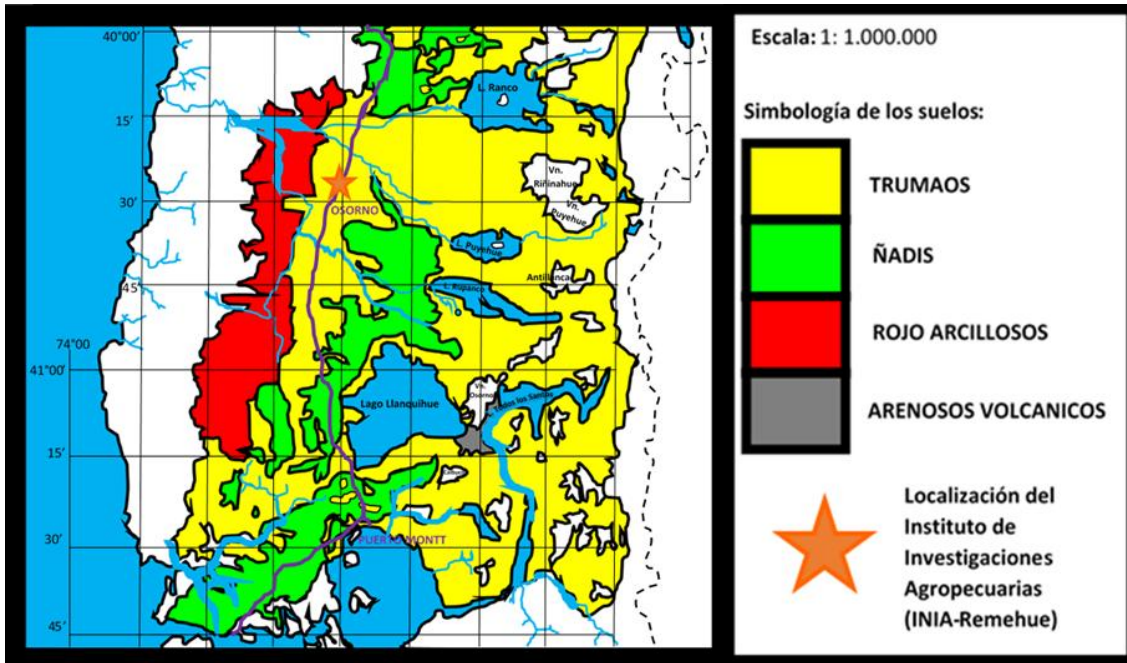


Figura 3. Mapa de distribución de suelos en la sección norte de la Región de Los Lagos, Chile

Fuente: adaptado de Tosso (1985).

Entre las propiedades del suelo que influyen en la emisión de NH_3 , el pH, la humedad y la temperatura son las más relevantes (Saggar et al., 2009). El contenido de agua (H_2O) en el suelo determina el grado de hidratación de los minerales y coloides organo-minerales predominantes, así como el potencial de óxido-reducción del suelo (Artiola, 2004), la concentración y difusión de oxígeno (O_2) y las fluctuaciones temporales en las dinámicas del N (Cárdenas et al., 2013); siendo determinadas por las condiciones de estrés hídrico y fluctuaciones térmicas (Pagans et al., 2006; Huijsmans et al., 2003).

Autores como Hatch et al. (2000a; 1991) indican que la producción de N inorgánico en este tipo de suelos sigue un patrón similar a las condiciones de humedad. En este sentido, otros autores como Videla et al. (2005) establecen que las condiciones de estrés hídrico pueden limitar la actividad de los microorganismos, lo que influye en los procesos de transformación del N aplicado durante la fertilización de las praderas (Cárdenas et al., 2013).

De acuerdo a Becerra (2006) algunos suelos de la serie Osorno pueden exhibir un cierto nivel de repelencia al agua. Esta hidrofobicidad está determinada por los contenidos, tipo, calidad de la MO e historia de desecación/humectación previa (histéresis), así como la posición estratégica en que se encuentre el agua del suelo en relación al sistema poroso; que, por supuesto, además de por la historia climática anterior, está influenciada por los efectos del manejo del suelo y/o de las especies vegetales presentes.

Por su parte, Borie et al. (2002) y Matus y Maire (2000) indican que la mineralización del N aportado al suelo está influida por la tasa de descomposición de la MO, en la cual un reservorio de N lábil aporta pequeñas cantidades de N mineral al suelo en corto plazo, ayudando a la actividad biológica, retención de agua en la zona de las raíces, solubilización de algunos compuestos y movilización de nutrientes en el perfil del suelo, en concordancia con lo establecido por Antil et al.

(2001). El N mineral puede ser absorbido por las plantas si se encuentra en la forma de amonio (NH_4^+) o bien en la forma nítrica; sin embargo en el primer caso, y dependiendo del pH del suelo, puede favorecerse la conversión a gas NH_3 que puede ser liberado a la atmósfera (Sommer et al., 2003).



Figura 4. Perfil de un Andosol (Región de Los Lagos, Chile; 40°54'S; 73°04'W)

Fuente: Tosso (1985).

Tabla 2. Características específicas de los suelos de la serie Osorno del predio de INIA-Remehue

Parámetros analizados	Profundidad (cm)		
	0-10	10-30	30-50
pH H ₂ O	5,61	5,58	5,68
pH KCl	4,65	4,63	4,74
NaF 2'	10,95	11,06	11,07
NaF 30'	11,55	11,65	11,5
Carbono total (%)	9,12	8,82	7,38
Carbono orgánico (%)	8,88	8,22	7,08
Materia orgánica (%)	15,00	14	12
Carbono piro (%)	2,99	2,89	2,33
Nitrógeno (%)	0,82	0,81	0,62
Azufre (%)	0,1	0,09	0,07
Fósforo total (mg kg ⁻¹)	2290	2168	2091
Fósforo Olsen (mg kg ⁻¹)	15	12,00	7
Pirofosfato (mg kg ⁻¹)	0,82	0,81	0,62
Hierro	66,60	6580	7360
Aluminio	10950,00	10150,00	10330
Citrato (mg kg ⁻¹)			
Hierro	22242,00	22255,00	23140
Aluminio	20407	20077,00	21516
Oxalato (mg kg ⁻¹)			
Hierro	16668	17452,00	18152
Aluminio	32076	33420	34536
CIC NH ₄ Cl 1M (cmol(+) kg ⁻¹)			
pH	5,16	5,10	4,59
Aluminio	0,43	0,37	0,14
Calcio	10,68	10,44	9,4
Magnesio	1,02	0,95	0,92
Sodio	0,22	0,24	0,11
Potasio	1,54	1,30	1,08

Continuación de la Tabla 2

Parámetros analizados	Profundidad (cm)		
	0-10	10-30	30-50
Análisis total (mg kg⁻¹)			
Aluminio	73180	74940	77660
Arsénico	10	11	9
Calcio	4560	4440	4160
Cadmio	0,30	0,2	0,2
Cobalto	21,00	21	22
Cromo	21,00	20	21
Cobre	57,00	59	61
Hierro	52600	53000	53000
Potasio	800	713	675
Magnesio	1940	1960,00	2020
Manganeso	1480	1460,00	1360
Sodio	406	386,00	418
Níquel	25,00	25,00	25
Plomo	31,00	31,00	32
Antimonio	1,00	1,00	1
Selenio	4	3,00	5
Zinc	129	130,00	128
Reten. PO ₄ ⁻³ (%)	97	98,00	100
Índice melánico			
450 nm	0,31	0,32	0,26
520 nm	0,18	0,19	0,16
H.I	1,66	1,68	1,63

Fuentes: Reporte del Laboratorio de Tecnología Ambiental de la Universidad de Santiago de Compostela (2015; n=6).

Martínez-Lagos et al. (2015) cuantificaron el N mineralizado en una pradera permanente establecida en un suelo de la serie Osorno, fertilizada con $400 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (por un período de tres años), obteniendo valores entre $314\text{-}420 \text{ kg NH}_4^+\text{-N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ cuando se utilizó urea como fuente nitrogenada, y $320\text{-}344 \text{ kg NH}_4^+\text{-N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ al aplicar purín bovino lechero ($p < 0,05$). Para ambas fuentes nitrogenadas la mayor parte del N fue mineralizado durante las épocas de primavera y verano ($p < 0,05$). Los autores sugieren que en este tipo de suelo la mineralización podría ser una importante entrada de N al sistema, debiendo ser considerada en las estrategias de fertilización del predio y en la determinación de las potenciales vías de pérdida de N en el sistema.

Por otra parte, aunque en menor medida la textura del suelo también puede influir en la generación de emisiones gaseosas, registrándose mayores pérdidas por volatilización de NH_3 en suelos con textura gruesa y disminuyendo en aquellos suelos que poseen texturas finas. Esto se debe principalmente a la capacidad de adsorción que depende de las arcillas, los oxihidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al) y coloides orgánicos. Las partículas de la fracción fina del suelo ($< 50 \mu\text{m}$), físicamente podrían proteger la MO por los mecanismos de adsorción en la superficie de las arcillas y en el interior de los de agregados (Cárdenas et al., 2013; Saggar et al., 2009). Esto podría provocar una correlación positiva entre la retención de NH_4^+ y el contenido de arcillas del suelo (Matus et al., 2008); también por la capacidad de cambio de cationes debida a todos los coloides electronegativos y la retención de NH_4^+ .

El N-NH_4^+ puede volverse parte de una fracción movilizable, que con el tiempo puede convertirse en disponible o permanecer en la fracción inmovilizada que es retenida por el suelo a largo plazo, y que no es propensa a ser utilizada por las plantas o perdida fácilmente (Zagal et al., 2002). A este respecto, es necesario diferenciar entre las formas cambiables como el NH_4^+ y el contenido adsorbido como N orgánico. De manera simultánea, la biomasa microbiana del suelo actúa lentamente sobre la MO, transformando y liberando cantidades de N a formas solubles o gaseosas mucho más propensas a ser perdidas por alguna vía, como pudiese ser la volatilización de NH_3 (Cárdenas et al., 2013).

Un ejemplo de la influencia de esta propiedad del suelo en la emisión de NH_3 es que en suelos de textura franca, fertilizados con urea, se puede llegar a generar la mitad de pérdidas de N por volatilización de NH_3 durante los 2 a 7 días posteriores a la aplicación del fertilizante (Sommer et al., 2004). Sin embargo, existen otros estudios, como el de Matus y Maire (2000) que establecen que más que el porcentaje de partículas finas del suelo, el porcentaje de saturación de C de esta fracción fina sería la que determinaría la retención abiótica del N.

Esto se relaciona con el concepto de saturación de C, que establece que existe un potencial del suelo para secuestrar o estabilizar el C orgánico hasta un máximo nivel de almacenamiento (Franzluebbers, 2005), conociéndose este límite como punto de saturación o máximo reservorio de C (Martínez et al., 2008), que la mayor parte de los autores consideran que está relacionado con el porcentaje de formas reactivas de Al, Fe y aluminosilicatos no cristalinos presentes en el suelo.

Los balances positivos de MO en Andosoles han demostrado que las cantidades de nutrientes disponibles están íntimamente ligadas a la biomasa microbiana (Huygens et al., 2011; 2008; 2005), por lo que suele considerarse a las formas de N presentes en la biomasa y necromasa del suelo como la reserva de N disponible, en contraposición a formas recalcitrantes, como los N heterocíclicos, producidos por calentamiento del suelo y/o de la biomasa en incendios forestales (González-Vila y Almendros, 2003; Sales-Dávila, 2003; Almendros et al., 1990).

La actividad microbiana del suelo influye en el ciclo de los nutrientes y por ende en el mecanismo de emisión de gases desde el suelo (Cárdenas et al., 2013; Dixon et al., 2011). Sin embargo, la mayor parte del proceso de volatilización y la mayor cantidad del NH_3 emitido a la atmósfera por la aplicación de fertilizantes ocurre principalmente en la superficie del suelo y de las plantas, antes que el fertilizante se infiltre a las capas inferiores del suelo y pueda ser transformado por los microorganismos (Martínez-Lagos et al., 2013). Esto puede variar si los fertilizantes son inyectados o incorporados al suelo durante o después de la aplicación, de acuerdo a lo establecido en estudios realizados a nivel internacional (e.g. Misselbrook et al., 2002).

Estudios en ecosistemas boscosos y agrícolas del sur de Chile también han determinado mecanismos rápidos de adsorción y desorción abiótica de NH_4^+ en sitios de intercambio, y reacciones del NH_4^+ con la MO que pueden llegar a ser importantes para la producción de N inorgánico y para los mecanismos de pérdida del mismo (Huygens et al., 2011; 2008). Los resultados de estos estudios sugieren una fuerte retención de nitratos (NO_3^-), tanto en las raíces como en la biomasa microbiana lo que determina una baja pérdida de N hacia los cursos de agua.

Al respecto, Martínez-Lagos et al. (2013) y Salazar et al. (2012) reportaron bajas pérdidas de N por lixiviación de NO_3^- en una pradera permanente establecida sobre un suelo de la serie Osorno. Esta pradera fue fertilizada con una alta dosis de N ($400 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) en forma de urea y purín bovino lechero por un periodo de tres años consecutivos. Los resultados de este estudio indican que las pérdidas totales fueron menores al 1% del N aplicado, siendo mucho menor a lo descrito internacionalmente (e.g. Di y Cameron, 2002; Di et al., 1999; 1998). Las concentraciones promedio anuales de NO_3^- en las muestras que fueron analizadas no sobrepasaron los $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, valor muy por debajo de la concentración máxima recomendada en la normativa nacional e internacional (e.g. EC, 1991).

Los mecanismos de retención del N en el suelo mencionados determinarían una baja liberación de este elemento al sistema y, en consecuencia, podría presentarse un suministro insuficiente de N a las praderas (Huygens et al., 2011). Debido a esto, los agricultores locales podrían llegar a aplicar fertilizante nitrogenado en exceso respecto a los requerimientos reales de la pradera (Salazar et al., 2003), incrementando el riesgo de pérdidas por volatilización de NH_3 y elevando sus costos de producción (Alfaro y Salazar, 2008).

Las pérdidas de N determinadas para Andosoles del sur de Chile contrastan con los resultados descritos a nivel internacional, donde altas pérdidas de N por lixiviación han sido determinadas y bajas pérdidas por volatilización de NH_3 han sido contabilizadas (e.g. Di y Cameron, 2002); esto denota la importancia de las condiciones edafoclimáticas locales en la generación de emisiones amoniacales.

1.4 Variables climáticas

La pluviometría de la Región de Los Lagos presenta altas precipitaciones distribuidas durante todo el año que aumentan desde el mar hacia la cordillera, y que convierten a este territorio en uno de los más lluviosos del país. En este sentido, el régimen hídrico histórico de la Provincia de Osorno presenta una precipitación media anual de 1253 mm, siendo junio el mes más lluvioso y febrero el mes más seco, de acuerdo con los datos de las estaciones meteorológicas del INIA (Figura 5). Por otra parte, Mella y Kühne (1985) e IREN (1964) determinaron para la zona una pluviometría anual de 1200 a 1500 mm, distribuida en 400 a 500 mm en otoño, 700 mm en invierno, 250 a 400 mm en primavera y 150 a 200 mm en verano.

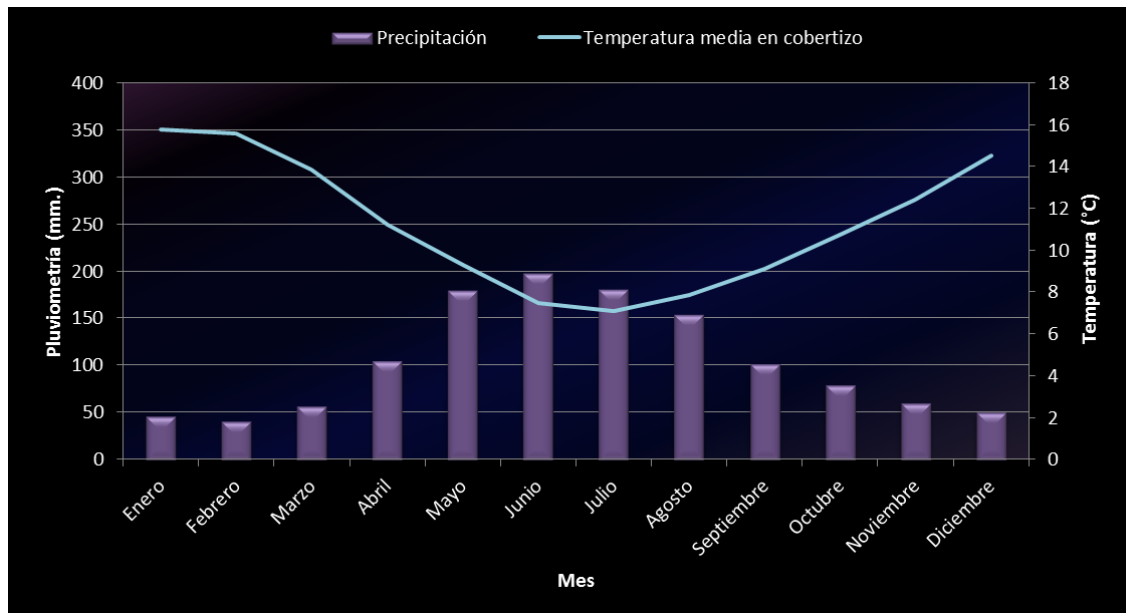


Figura 5. Fluctuación de la precipitación mensual (mm) y temperatura media en cobertizo (°C) según el registro histórico de 39 años de la estación meteorológica de INIA-Remehue

Las variaciones de relieve, altura y latitud, influyen significativamente en las precipitaciones del territorio, que se concentran principalmente entre los meses de mayo a septiembre. En este sentido, en algunas zonas de la Región de Los Lagos se llega a superar los 2300 mm de agua caída de acuerdo con los datos registrados por la red de estaciones meteorológicas de INIA.

El clima de la Región de Los Lagos corresponde a un mediterráneo típico (Di Castri y Haek, 1976), con altas precipitaciones y baja oscilación térmica, debido a la influencia de las grandes masas de agua presentes en el territorio (numerosos ríos, lagos y la influencia del Océano Pacífico que baña sus costas). El registro histórico de 39 años de la estación meteorológica de INIA-Remehue, indica que la temperatura media anual en la zona es de 11,2°C con una máxima media del mes más cálido (febrero) de 23,1°C y una mínima media del mes más frío (julio) de 3,4°C (Figura 5).

La evaporación anual de estos territorios puede llegar a los 779 mm, con un máximo mensual en el mes de enero de 143,7 mm y un mínimo en junio de 14,6 mm, de acuerdo a Novoa et al. (1989). La evapotranspiración acumulada (ETO) alcanza su máxima en los meses de diciembre-enero (inicio de la época de verano en Chile), y su mínima entre los meses de junio-agosto (época de invierno en Chile). A partir de enero del 2010, la ETO promedio fue de 52,7 mm, siendo el valor más alto el registrada en el mes de enero del año 2013 (135,8 mm), mientras que el más bajo fue en agosto del 2012 (0,8 mm), tal como se puede observar en la Figura 6.

Por otra parte, los registros de la estación meteorológica de INIA-Remehue indican que la velocidad del viento promedio anual, medida desde octubre del 2009 a agosto del 2015, es 4,1 km h⁻¹, con una velocidad máxima mensual de 6,5 km h⁻¹ (alcanzada en diciembre del 2012) y una velocidad mínima mensual de 1,4 km h⁻¹ (alcanzada en mayo del 2011) (Figura 7).

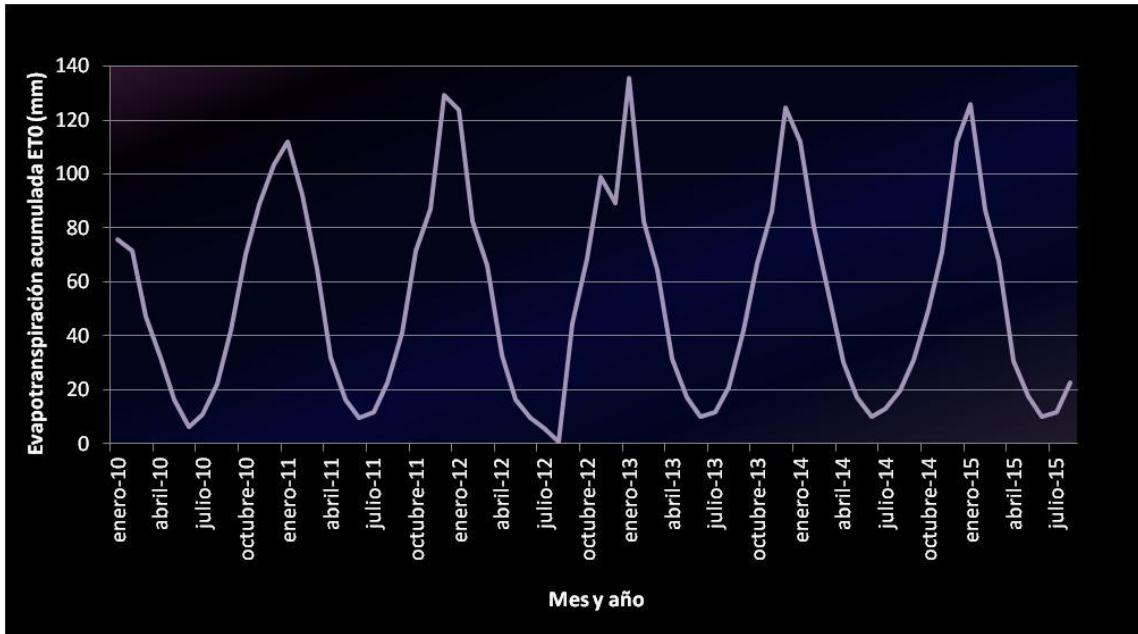


Figura 6. Evapotranspiración acumulada (ETO) (mm) a partir de enero del 2010 según registros de la estación meteorológica de INIA-Remehue

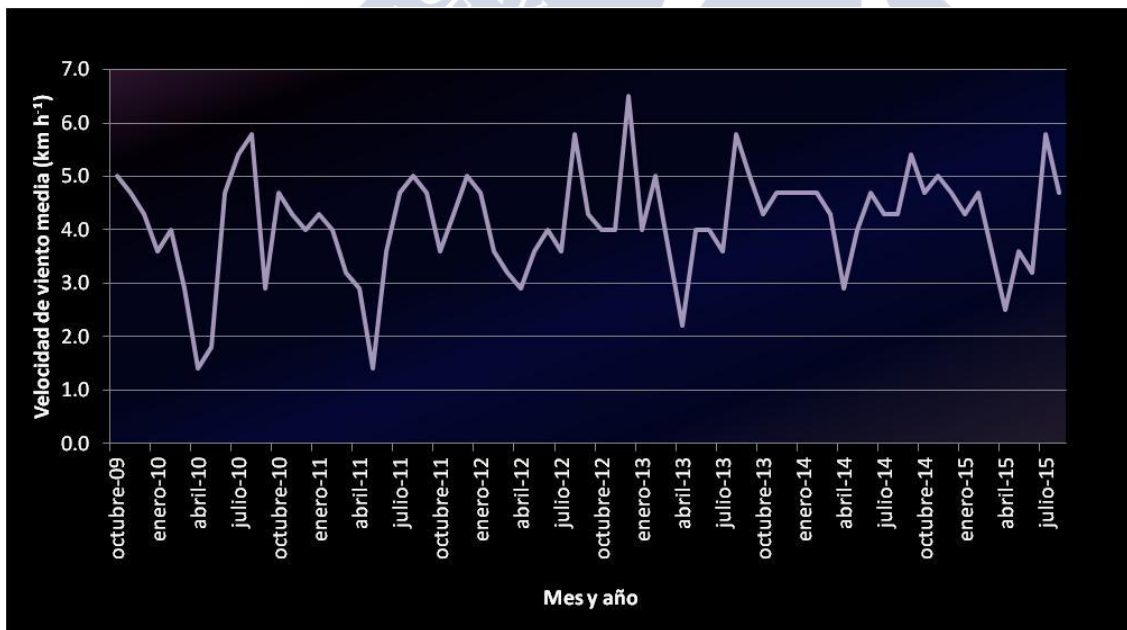


Figura 7. Velocidad de viento media mensual (km h⁻¹) a partir de octubre del 2009 según registros de la estación meteorológica de INIA-Remehue

La figura 8 muestra el balance hídrico del suelo para la zona centro-sur de Chile calculado por INIA en su Centro Regional de Investigación Quilmapu. En ella se refleja el contenido de humedad (%) en el suelo con respecto a su valor máximo (capacidad de campo). Los valores por encima del 50% indican que no existen restricciones en la disponibilidad de agua en el suelo, mientras que valores menores a éste pueden indicar riesgo de estrés para la vegetación del área.

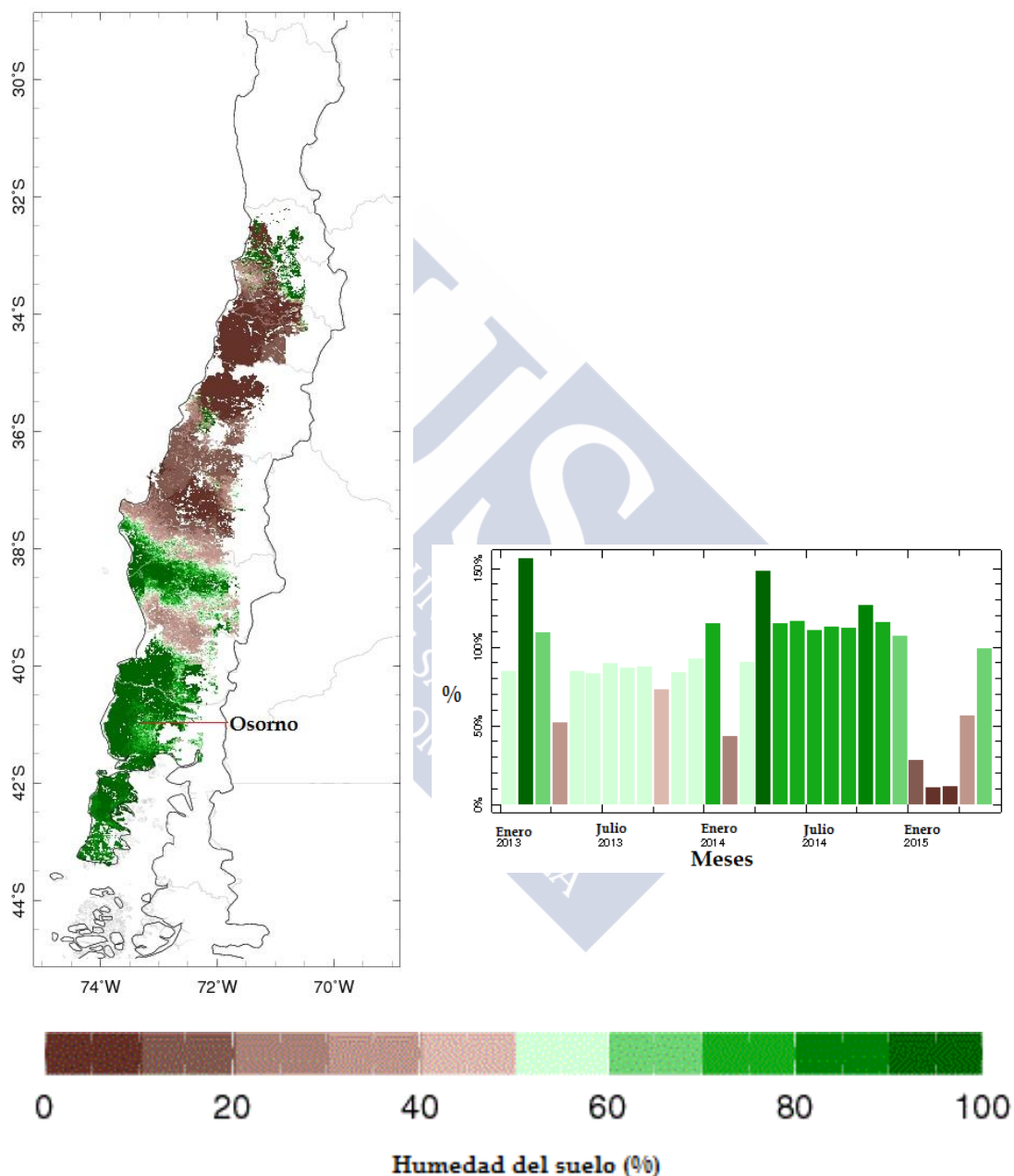


Figura 8. Balance hídrico del suelo de la zona centro-sur de Chile

Fuente: adaptado de UNEA, 2015.

Para el cálculo de la disponibilidad de agua en el suelo de la zona centro-sur de Chile se utilizaron las principales variables involucradas (e.g. evapotranspiración, precipitación efectiva, riego, escorrentía, percolación profunda y almacenamiento de agua en periodos anteriores). Además se utilizaron datos proporcionados por imágenes satelitales por medio de capas como: uso de suelo, propiedades físico-hídricas (capacidad de campo, punto de marchitez permanente, profundidad de suelo, etc.), modelos digitales de elevación, subdivisión político administrativa de Chile, y objetos naturales o artificiales existentes en el territorio (lagos, etc.). En la Región de Los Lagos la disponibilidad de agua en el suelo varía a lo largo del año (Figura 8), sin embargo la humedad promedio anual del suelo en el territorio es >50% (UNEA, 2015).

Por otra parte, Van Wambeke y Luzio (1982) determinaron los regímenes de humedad y temperatura para los suelos chilenos de acuerdo a la Soil Taxonomy utilizando las temperaturas medias mensuales y las precipitaciones registradas, determinándose para los suelos del territorio un régimen údico, el cual es característico de los suelos de clima húmedo, con distribución regular de la pluviometría y disponibilidad de agua durante todo el año.

El régimen de temperatura se determinó como isométrico, el cual caracteriza los suelos con temperaturas medias anuales entre 8-15 °C. En este tipo de régimen las diferencias de temperatura del suelo entre el verano y el invierno no son atribuibles a la influencia del mar como en el caso de los regímenes isotérmicos, que también se encuentran en zonas del territorio chileno (Van Wambeke y Luzio, 1982).

Las condiciones climáticas en la zona centro-sur de Chile, que concentra gran parte del total del ganado bovino de Chile, junto al nivel de nutrientes en la solución del suelo favorecen el establecimiento de praderas (Figura 9) y definen en gran parte el rendimiento y la distribución de la producción de las mismas. En la Región de Los Lagos la productividad anual varía de 9,2-13,5 toneladas de materia seca (MS) por hectárea dependiendo de la disponibilidad de agua en el suelo en la época estival, con una marcada estacionalidad a través del año (Teuber, 2009). En la época de primavera se logra aproximadamente el 40% de la producción anual de las praderas, mientras que en el invierno difícilmente se alcanza el 10% del rendimiento total (Teuber, 2009).

Las tres principales gramíneas utilizadas en el sur de Chile para el establecimiento de praderas permanentes son ballica (*Lolium perenne*), pasto ovido (*Dactylis glomerata*) y festuca (*Festuca arundinacea*). Los sistemas de producción pecuarios de la Región de Los Lagos se basan principalmente en pastoreo durante casi el año completo, siendo el forraje de las praderas la fuente de alimento más importante desde inicio de la primavera hasta el final del otoño (Balocchi et al., 2007; Parga y Lanuza, 2006).

Como se comentó antes, en estos sistemas pastoriles una de las principales entradas de N es la mineralización (Martínez-Lagos et al., 2015), sin embargo otra entrada importante es la aplicación directa de los fertilizantes nitrogenados a la pradera/cultivos (Alfaro y Salazar, 2008). Al aplicar fertilizantes como la urea, la presencia del H₂O aportada por la precipitación es necesaria, ya que un suelo húmedo es un prerrequisito para que se realice la hidrólisis de la misma (Sommer et al., 2004). Parte de esta urea se disuelve y transporta por el interior del suelo, y por su naturaleza química (amida) se hidroliza rápidamente por acción de la enzima ureasa y se une a otras cantidades de N lábil en la forma de N-NH₄⁺. Este N amoniacal puede ser absorbido por plantas y/o microorganismos, retenido por los coloides del suelo, convertido en NO₃⁻ y/o nitrito (NO₂⁻), perdido por arrastre o volatilizado como NH₃ (Alfaro et al., 2008; Mora et al., 2007).

Cuando el contenido de humedad del suelo iguala o supera la capacidad de campo (e.g. después de lluvias, o durante invierno), las pérdidas de N por emisión de N_2O en teoría pudieran llegar a ser mayores que las pérdidas por volatilización de NH_3 (Saggar et al., 2009). Esto es debido a que el aumento del contenido de humedad provoca que el aire en los poros sea remplazado por agua, generando condiciones de anaerobiosis, que son un requisito para la actuación del proceso de denitrificación (Bateman y Baggs, 2005; Azam et al., 2002).



Figura 9. Pradera permanente en la Región de Los Lagos, Chile

Fuente: INIA, sf.

Las variaciones temporales causadas por fluctuaciones en el contenido de humedad del suelo pueden ser complementadas con las fluctuaciones en los regímenes de temperatura. Por ejemplo el estudio de Gill et al. (1995), realizado en praderas permanentes de Reino Unido, registró una correlación entre las tasas de producción de N inorgánico y los ascensos de temperatura durante el año, con diferencias de hasta un 30% más de producción durante las estaciones cálidas en comparación a las estaciones frías, misma relación que fue reportada por Ortega y Mardones (2005), lo que se explica por un cambio en la actividad de comunidad microbiana, en la composición bioquímica de la fracción de N liberada o a cambios en los mecanismos de transporte (e.g. difusión) (Benbi y Richter, 2002).

Teniendo en cuenta el pH del suelo, mayores temperaturas podrían incrementar la tasa de hidrólisis de la urea, por lo que se produciría más rápido el paso del N amoniacal disuelto en la solución del suelo hacia el aire. Es por eso que mayores emisiones de NH_3 podrían esperarse en

meses cálidos y en días más largos (según la latitud) (Sommer y Hutchings, 2001). Además Sommer et al. (2004; 1991) establecen que además de las variaciones de humedad y temperatura, la velocidad del viento y la estabilidad atmosférica pueden llegar a afectar las tasas de emisión de NH_3 pero solo por cortos períodos de tiempo.

1.5 Manejo del nitrógeno aplicado como fertilizante

Se estima que el consumo global de fertilizantes nitrogenados asciende a 94,6 Tg N, y el uso de los fertilizantes nitrogenados se ha incrementado desde 1970, sobre todo en los países en desarrollo, siendo entre 15-16% del uso global destinado a acciones de manejo de pastoreo animal y cultivos (Saggar et al., 2009). Las emisiones gaseosas desde praderas permanentes están directamente relacionadas con los aportes de N que se introducen al sistema (Sommer et al., 2004).

Sin embargo, el efecto de la adición de fertilizantes minerales puede diferir del efecto ejercido por la adición de fertilizantes orgánicos (Aguilera et al., 2010; Malý et al., 2002; Hatch et al., 2000b). La ventaja de los primeros es que los nutrientes están disponibles para ser usados por las plantas de forma inmediata, además porque pueden estimarse las cantidades exactas de los nutrientes suministrados. Con el uso de fertilizantes orgánicos se realiza una liberación más lenta de los nutrientes, debido a la degradación de la MO realizada por los microorganismos que forman una serie de compuestos inorgánicos que las plantas pueden aprovechar (Huygens et al., 2011; 2008). La respuesta de la actividad microbiana del suelo está correlacionada con el tamaño de la fracción lábil de C en el sustrato orgánico (Cárdenas et al., 2013; Chadwick et al., 2000).

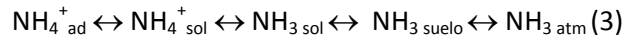
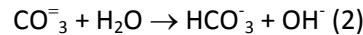
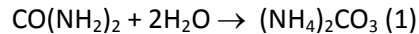
Todos los fertilizantes nitrogenados están expuestos a sufrir pérdidas por volatilización de NH_3 . Sin embargo, las propiedades de cada fertilizante en particular y las reacciones que se presentan al entrar en contacto con el suelo pueden promover diferencias importantes en términos de magnitud de las pérdidas de N por emisión de NH_3 (Sommer et al., 2004). En este sentido, los fertilizantes de liberación lenta o de liberación controlada han sido utilizados como alternativa al uso tradicional de urea, ya que pueden limitar la disponibilidad del nutriente para la planta y/o extender la disponibilidad del mismo en el tiempo (e.g. Sanz-Cobena et al., 2008). Los patrones de entrega de nutrientes de cada fertilizante dependen de las condiciones del suelo y del clima.

1.5.1 Urea

La urea es la fuente predominante de fertilizante nitrogenado inorgánico utilizada en las actividades agrícolas mundiales, representando el 50% del consumo total de los fertilizantes nitrogenados (Sanz-Cobena et al., 2008). El mayor uso de este fertilizante a nivel global se debe a su alta concentración de N (46%; Sommer et al., 2004). Sin embargo, la eficiencia de este fertilizante puede verse disminuida por las pérdidas de N en forma gaseosa dependiendo de las condiciones edafoclimáticas del área (Kissel et al., 2008).

Cuando la urea es depositada en las capas superficiales del suelo, se hidroliza a NH_4^+ por acción de la ureasa (1) (Whitehead, 1995). Este fertilizante es de naturaleza higroscópica por lo que reacciona rápidamente a la humedad del entorno. La hidrólisis de la urea produce bicarbonato (HCO_3^-) que, temporalmente, eleva el pH del suelo en el área de hidrólisis (2). Simultáneamente, se establece un equilibrio entre el amonio adsorbido ($\text{NH}_4^+_{\text{ad}}$) y el amonio en la solución del suelo

(NH_4^+ sol) con el NH_3 en solución (NH_3 sol), el NH_3 en la fase gaseosa del suelo (NH_3 gas-suelo) y el NH_3 en la atmósfera (NH_3 gas-atm) (3).



La conversión de NH_4^+ a NH_3 , y viceversa, está gobernada por el pH. El aumento del pH alrededor del grano de urea está influenciado por la humedad del suelo y resulta del consumo de protones. Es durante este período de hidrólisis e incremento del pH del micrositio donde está el grano de urea, cuando es más probable que existan pérdidas de N en forma de NH_3 (Sommer et al., 2004). En este sentido, $\text{pH} > 7$ favorecen mayor proporción de N en forma de NH_3 con respecto a N en forma de NH_4^+ , sobre todo a altas temperaturas.

La hidrólisis de la urea es una condición necesaria para que se efectúe emisión de NH_3 , estando fuertemente ligada a la actividad de la ureasa (Gioacchini et al., 2002). Esta enzima es influenciada por el contenido volumétrico de H_2O en el suelo, pH, temperatura, C orgánico y la concentración inicial de N amoniacal (Cartes et al., 2009; Corstanje et al., 2007; Bolado et al., 2005). Con la hidrólisis se incrementa la cantidad de N lábil al producirse N-NH_4^+ que es la fuente de casi todas las pérdidas del N aplicado. Un ejemplo de lo anterior es que en condiciones de campo, las tasas de pérdida de NH_3 por volatilización generalmente disminuyen al cabo de 5-10 días debido a la reducción en la concentración de este N amoniacal (Sommer et al., 2004).

En suelos muy secos, con un contenido de humedad inferior al punto de marchitez permanente, se han determinado tasas insignificantes de hidrólisis de urea (Kissel et al., 2008). Al respecto, Sommer et al. (2004) indican que menos de 10 mm de lluvia caída tienen poco efecto sobre la magnitud de la emisión de NH_3 , mientras que lluvias entre 10-16 mm reducen las pérdidas de N si la urea permanece en una forma no hidrolizada, y sobre 20-25 mm no se han reportado pérdidas por volatilización. Estos resultados concuerdan completamente con lo reportado previamente por Black et al. (1987; 1985).

Por otra parte, la forma física de aplicación de la urea al suelo (e.g. pellet, solución o polvo) también ejerce un efecto sobre los patrones de volatilización de NH_3 en relación a la disolución y difusión del fertilizante en el perfil del suelo. A menor diámetro, la emisión ocurrirá antes, debido a la velocidad con que las partículas son hidrolizadas en relación a formas de mayor tamaño (Sommer et al., 2004). Finalmente, es necesario considerar que en condiciones de campo, además del N aplicado como urea (fertilizante mineral), el suelo también puede recibir N orgánico en la forma ureica, ya que este compuesto es un constituyente de la orina del ganado (Webb, 2001).

1.5.2 Purín bovino lechero

A nivel global se estima una producción anual de 20,000 Tg de desechos animales, en los cuales el 70% del N presente en la orina se encuentra en forma de urea (Saggar et al., 2009). En

zonas de pastoreo intensivo, las praderas tienen, en general, una mayor cantidad de N que la que requieren los animales para realizar la síntesis de proteínas, lo cual induce pérdidas de N en las excretas animales. Se estima que en condiciones de pastoreo, los animales pueden llegar a excretar del 75-90% del N ingerido (Whitehead, 1995).

La utilización de los residuos orgánicos, como los desechos de animales generados en la granja, aumenta o mantiene la fertilidad del suelo, por adición de la fibra, y MO presente en la composición de los mismos, y dispone eficientemente los desechos agrícolas de las unidades productivas, ayudando al reciclaje interno de los nutrientes dentro del predio (Salazar, 2012; Chang et al., 2007; Watanabe et al., 2007). Entre los residuos orgánicos, las enmiendas con purines de lechería constituyen una práctica común, que representa una importante fuente de nutrientes, supliendo parcial o totalmente los requerimientos de fertilización de praderas permanentes en el sur de Chile (Salazar et al., 2003).

El purín fresco contiene un porcentaje de formas lábiles de MO (e.g. ácidos grasos volátiles, alcoholes, fenoles) y otro porcentaje de formas estables, mientras que el purín tratado aeróbicamente, contiene las formas más estables de MO (Salazar et al., 2007). En este último proceso, el purín sufre procesos de descomposición que determinan la disponibilidad de los nutrientes y su valor como fertilizante (Salazar, 2012; Watanabe et al., 2007; Huijsmans et al., 2003). Aproximadamente el 50% del N en el purín bovino lechero se encuentra en forma inorgánica (principalmente en forma de N amoniacal proveniente de la urea en la orina), el cual queda directamente disponible para que las plantas puedan utilizarlo después de la aplicación a la pradera (Hoekstra et al., 2011).

El purín aplicado regularmente como fertilizante produce en el suelo un alto consumo inicial del N inorgánico por parte de la biomasa microbiana (Chang et al., 2007; Hatch et al., 2002). Dado que se elige la época de aplicación a las praderas, pueden seleccionarse las fechas en que ésta se encuentra receptiva de acuerdo a los diferentes estadios de actividad fisiológica de los microorganismos (Benbi y Richter, 2002), los cuales a su vez son inducidos por las condiciones climáticas que los hacen reaccionar rápidamente ante la presencia de fuentes de C de fácil descomposición (Cárdenas et al., 2013). Sin embargo, el efecto de la actividad microbiana en la emisión de NH_3 posterior a la aplicación de purines en praderas es pequeño, ya que la volatilización puede realizarse antes que el purín se infiltre en el suelo (Martínez-Lagos et al., 2013).

Las emisiones amoniacales por aplicación de purines pueden verse influidas por el contenido de materia seca (MS) del mismo; en este sentido, Salazar (2012) indica que en un purín bovino con contenido de MS de 3%, del 30-40% del N se encontraría en forma soluble (amonio), quedando disponible para las plantas el primer año post-aplicación a la pradera. La infiltración de purines con alta MS en el suelo puede ser más lenta, lo cual podría favorecer la pérdida del N vía volatilización de NH_3 (Bourdin et al., 2014; Martínez-Lagos et al., 2013a; Sommer y Olesen, 1991).

Autores como Sommer y Hutchings (2001) reportan altas tasas de emisión inmediatamente después de la aplicación de purines al suelo, con más de 50% del total de las emisiones acontecidas dentro de las primeras 24 horas post-aplicación. La tasa de emisión de NH_3 y la pérdida de N por esta vía está altamente influenciada por variables climáticas como ha sido reportado por Sommer et al. (2003; 1991).

Si el manejo de los purines no es el adecuado, pueden llegar a ser una fuente de contaminación causante de numerosos problemas ambientales, sobre todo en zonas donde la ganadería es intensiva (Alfaro y Salazar, 2005). Algunos de los problemas generados pueden incluir salinización y acumulación de metales en el suelo, malos olores, presencia de organismos patógenos y contaminación de cuerpos de agua (e.g. Salazar, 2012; Alfaro y Salazar, 2008; Salazar et al., 2003; Díez et al., 2000). Otros autores como Sagggar et al. (2009) también establecen que la irrigación de efluentes agrícolas, como los purines, puede incrementar las emisiones de N_2O y metano (CH_4) dependiendo de las condiciones de manejo y de la composición de los desechos aplicados al suelo.

1.5.3 Urea más inhibidor de la ureasa

En el establecimiento de praderas de alta productividad de materia seca, la mayor cantidad de absorción de nutrientes y la mejor eficiencia de uso de ellos ha incentivado el uso de fertilizantes que controlan o liberan lentamente los nutrientes contenidos de acuerdo con los requerimientos de la planta (Trenkel, 2010). En este sentido se ha desarrollado una asociación entre urea más inhibidor de la ureasa, cuya función es retrasar la amonificación, permitiendo al N del fertilizante permanecer más tiempo en el suelo en forma de N-amoniaco (Sommer et al., 2004).

Vinculado a la reducción de las pérdidas de N por volatilización de NH_3 , se han aplicado estos inhibidores de ureasa que previenen o suprimen, durante un cierto período de tiempo, la transformación de N-amida de la urea a NH_4^+ (Trenkel, 2010). El mecanismo de acción de este tipo de productos se produce cuando parte de las moléculas enzimáticas son ocupadas por el inhibidor aplicado, que al presentar una semejanza estructural con el sustrato, le permite situarse en el centro activo y bloquear la catalización enzimática. Esto produce el descenso en la velocidad de reacción desde el punto de vista cinético, provocando la disminución en la tasa de hidrólisis, reduciendo las pérdidas por volatilización de NH_3 e indirectamente las pérdidas por lixiviación, y finalmente aumentando la eficiencia del fertilizante (Zaman et al., 2008; Rawluk et al., 2001).

El uso de este tipo de fertilizantes a nivel global se ha duplicado entre 1990 y el año 2000, sin embargo debido a que en algunos países poseen un alto costo, solo representan el 0,15% del uso total de los fertilizantes (Sagggar et al., 2009). De los diferentes inhibidores que se han probado, el fosforil di y tri amida, (N-(n-butyl) triamida tio fosfórica (NBPT) y fenilfosforodiamida (PPD/PPDA) han sido de los más utilizados (Sommer et al., 2004). Sin embargo, la eficiencia de estos depende del manejo, las condiciones ambientales y de la naturaleza, componentes y propiedades del suelo (Zaman et al., 2009; Watson et al., 2008).

Trenkel (2010) estima que la aplicación de urea con inhibidor de la ureasa puede llegar a retrasar la transformación de la N-amida a N-amoniaco de 7 a 14 días, lo que resulta beneficioso en suelos donde las pérdidas gaseosas son grandes, cuando la incorporación de la urea al suelo es difícil porque no se lava fácilmente por la lluvia, y el laboreo del suelo es mínimo, lo que provoca acumulación de MO. Por otra parte, Sommer et al. (2004) indican que la aplicación de urea con inhibidor de la ureasa en un suelo húmedo durante un periodo seco no suele reducir significativamente las emisiones amoniacoales, pero la eficiencia del inhibidor aumenta si se aplica

después de una fuerte lluvia, debido a que el NBPT se convierte al análogo oxigenado (N-(n-butil) triamida tío fosfórica oxidada (NBPTO). Este último compuesto ha probado tener un efecto inhibidor de la ureasa aún más fuerte que el NBPT (Kot et al., 2001).

Parte de la inhibición se produce al dar más tiempo para que la urea se infiltre en el suelo por difusión o convección después de eventos importantes de lluvia (Sommer et al., 2004). La aplicación de inhibidores de la ureasa con otros desechos animales como orina también se ha probado, reportándose retraso en la hidrólisis, reducción de las emisiones amoniacales y mejora en la relación N:P en el suelo, lo que beneficia el crecimiento de las plantas (Saggar et al., 2009; Varel et al., 1999).

Finalmente, de acuerdo a lo reportado por la literatura internacional, el uso de los inhibidores ha probado ser beneficioso, sin embargo, hasta la fecha de esta revisión, en Chile existe un solo estudio respecto de la eficiencia del uso de estos en la reducción de emisiones de N_2O (Vistoso et al., 2012) en Andosoles del sur de Chile. Para las condiciones locales se espera que el uso de este tipo de fertilizantes facilite la sincronización de las aplicaciones de N en praderas, además se espera la obtención de beneficios ambientales asociados a la reducción de las emisiones de NH_3 por aplicación de fertilizantes nitrogenados.

1.5.4 Medidas para reducir la volatilización de NH_3

Se han indicado numerosas estrategias para reducir las pérdidas de N por volatilización de NH_3 al aplicar fertilizantes a praderas (e.g. Ndegwa et al., 2008); estas requieren el empleo de buenas prácticas agrícolas (BPA), con cambios concretos en el manejo de los predios (Sheppard y Bittman, 2013). Estos cambios incluyen la selección del tipo de fertilizante adecuado para las necesidades del predio, aplicándolo en la dosis, época y mejor forma posible, y en sincronía con los requerimientos reales de las plantas y la fertilidad inicial del suelo (Eckard et al., 2003).

Algunas de las condiciones que deben tenerse en cuenta porque favorecen la generación de emisiones amoniacales al aplicar N a praderas son: falta de humedad del suelo (pre y post aplicación); falta de lluvia (post aplicación); altas temperaturas; pH del suelo alcalino; baja CIC; bajo contenido de MO; presencia de residuos de cultivo en la superficie del suelo, ya que pueden dificultar que el fertilizante penetre al suelo; fuertes vientos en periodos largos de tiempo, porque influyen en la reseca del suelo; y que la pradera no se encuentre en el periodo de crecimiento activo o de mayor demanda de nutrientes (Sommer et al., 2004; 2003; 1991; Sommer y Hutchings, 2001).

Además, al utilizar fertilizantes de origen orgánico, es necesario considerar el tipo y composición del desecho animal, las características químicas del suelo donde se aplicará, y la dosis, época y la forma idónea de aplicación (aspersión con plato, en banda o usando inyectores) (Huijsmans et al., 2003; Mattila y Joki-Tokola, 2003; Ross et al., 2002; Sommer y Hutchings, 2001). Otros factores que deben tenerse en cuenta son el número de animales en el predio y su manejo en términos de duración del tiempo de pastoreo/estabulación (Sheppard y Bittman, 2013; Núñez et al., 2010), forma de almacenamiento de los desechos generados (Salazar, 2012), y cambios en la

dieta animal (por ejemplo dietas balanceadas con alta energía y baja proteína) (e.g. Powell et al., 2011; Burgos et al., 2010; Merino et al., 2008; Misselbrook et al., 2005; Monteny et al., 2002; Ferguson et al., 2001). Es importante tener en cuenta que las características del fertilizante aplicado también puede influir en la generación de algunos gases con efecto invernadero (GEI) (Collins et al., 2011; Jones et al., 2007).

Finalmente, la utilización de inhibidores de ureasa en combinación con los fertilizantes nitrogenados podría reducir las emisiones amoniacales, ya que retarda la hidrólisis de la urea, de modo que el aumento del pH se mantiene al mínimo y una mayor cantidad de amonio producido se mantiene dentro del sistema suelo-planta (Trenkel, 2010; Zaman et al., 2009; 2008; Ndegwa et al., 2008).

1.6 Conclusiones

La revisión efectuada indica que los principales factores que podrían afectar la magnitud de las pérdidas de N por volatilización de NH_3 luego de la adición de urea y purín de lechería a praderas permanentes establecidas en Andosoles del sur de Chile incluyen las variables climáticas (principalmente precipitación y temperatura) y las condiciones del suelo (contenido de H_2O y pH, entre otras). Además, en el caso de aplicaciones con purín las características del mismo como por ejemplo el contenido de MS podrían influir en la generación de emisiones amoniacales. El mal manejo de la fertilización nitrogenada de praderas también puede influir en la generación de emisiones de NH_3 , provocando pérdidas económicas a los productores e impactos negativos al medio ambiente. Sin embargo, el uso de los fertilizantes nitrogenados con inhibidores de la ureasa podría contribuir a mejorar la eficiencia de uso del N aplicado, minimizando los riesgos de pérdidas de N vía volatilización de NH_3 . Finalmente, es necesario contar con información sobre las propiedades del suelo, condiciones de manejo de los sistemas productivos locales, la naturaleza de la fuente fertilizante, las variables climáticas y sus fluctuaciones en el tiempo, y las posibles interacciones entre estos factores, para entender de forma integral el mecanismo de emisión de NH_3 a la atmósfera y poder cuantificarlo adecuadamente, lo que es básico para poder generar estrategias de reducción a largo plazo.

1.7 Referencias

- Aguilera, P., Briceño, G., Mora, M., Demanet, R. and G. Palma. 2010. Effect of liquid cow manure on chemical and biological properties in an Andisol. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 10(2):158-169.
- Aguilera, S., Borie, G., Peirano, P. and G. Galindo. 1997. Organic matter in volcanic soils in Chile: Chemical and biochemical characterization. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 28:899-912.
- Alcayaga, S. y W. Luzio. 1987. Clasificación Taxonómica de los suelos de las zonas semi-áridas, sub-húmedas y húmedas de la Región Central de Chile. V Simposio Nacional de la Ciencia del Suelo. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo y Universidad Católica de Valparaíso. P. 251-257.
- Alfaro, M. and F. Salazar. 2008. Livestock production and diffuse pollution in a volcanic soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 8(2):1-8.

- Alfaro, M. and F. Salazar. 2005. Ganadería y contaminación difusa, implicancias para el sur de Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 65:330-340.
- Alfaro, M., Salazar, F., Iraira, S., Teuber, N., Villarroel, D. and L. Ramírez. 2008. Nitrogen, phosphorus and potassium losses in a grazing system with different stocking rates in a volcanic soil. *Chilean Journal of Agricultural Research* 68:146-155.
- Almendros, G., González-Vila, F. and F. Martín. 1990. Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest. An experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Science* 149:158-168.
- Antil, R., Lovell, R., Hatch, D. and S. Jarvis. 2001. Mineralization of nitrogen in permanent pastures amended with fertilizer or dung. *Biology and Fertility of Soils* 33:132-138.
- Artiola, J. 2004. Environmental chemical properties and processes. P. 240-261. In Artiola et al. (eds.) *Environmental Monitoring and Characterization*. Elsevier Academic Press, Burlington, USA.
- Azam, F., Müller, C., Weiske, A., Benckiser, G. and J. Ottow. 2002. Nitrification and denitrification as sources of atmospheric nitrous oxide-role of oxidizable carbon and applied nitrogen. *Biology and Fertility of Soils* 35(1):54-61.
- Balocchi, O., Teuber, N., Parga, J., Demanet, R., Anwandter, V., Lopetegui, J., Canseco, C. y C. Abarzua. 2007. Crecimiento de las plantas forrajeras y su adaptación al pastoreo. En: N. Teuber, O. Balocchi y J. Parga (ed). *Manejo de Pastoreo*. Proyecto FIA, Osorno, Chile. P. 9-22.
- Bateman, E. and E. Baggs. 2005. Contributions of nitrification and denitrification to N₂O emissions from soils at different water-filled pore space. *Biology and Fertility of Soils* 41(6):379-388.
- Becerra, J. 2006. Efecto de la materia orgánica y el manejo sobre la hidrofobicidad de suelos volcánicos. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 6(2):13-27.
- Benbi, D. and J. Richter. 2002. A critical review of some approaches to modeling nitrogen mineralization. *Biology and Fertility of Soils* 35:168-183.
- Black, A., Sherlock, R. and N. Smith. 1987. Effect of timing of simulated rainfall on ammonia volatilization from urea applied to soil of varying moisture content. *Journal of Soil Science* 38:679-687.
- Black, A., Sherlock, R., Cameron, K., Smith, N. and K. Goh. 1985. Comparison of three field methods for measuring ammonia volatilization from urea granules broadcast on to pasture. *Journal of Soil Science* 36(2):271-280.
- Bolado, R., Alonso-Gaite, A. and J. Álvarez-Benedí. 2005. Characterization of nitrogen transformations, sorption and volatilization processes in urea fertilized soils. *Vadose Zone Journal* 4:329-336.
- Borie, G., Peirano, P., Zunino, H. and S. Aguilera. 2002. N-pool in volcanic ash-derived soils in Chile and its changes in deforested sites. *Soil Biology & Biochemistry* 34:1201-1206.
- Bourdin, F., Sakrabani, R., Kibblewhite, M. and G. Lanigan. 2014. Effect of slurry dry matter content, application technique and timing on emissions of ammonia and greenhouse gas from cattle slurry applied to grassland soils in Ireland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 188:122-133.
- Burgos, S., Embertson, N., Zhao, Y., Mitloehner, F., DePeters, E. and J. Fadel. 2010. Prediction of ammonia emission from dairy cattle manure based on milk urea nitrogen: relation of milk urea nitrogen to ammonia emissions. *Journal of Dairy Science* 93:2377-2386.
- Casanova, M., Vera, W., Luzio, W. y O. Salazar. 2004. *Edafología, guía de clases prácticas*. Facultad de Ciencias Agronómicas, Departamento de Ingeniería y Suelos, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

- Cárdenas, L., Hatch, D., Scholefield, D., Jhurreea, D., Clark, I., Hirsch, P., Salazar, F., Rao-ravella, S. and M. Alfaro. 2013. Potential mineralization and nitrification in volcanic grassland soils in Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 59(3):380-391.
- Cartes, P., Jara, A., Demanet, R. and M. Mora. 2009. Urease activity and nitrogen mineralization kinetics as affected by temperature and urea input rate in Southern Chilean Andisols. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 9(1):69-82.
- Chadwick, D., John, F., Pain, B., Chambers, B. and J. Williams. 2000. Plant uptake of nitrogen from the organic nitrogen fraction of animal manures: a laboratory experiment. *Journal of Agricultural Science* 134:159-168.
- Chang, E., Chung, R. and Y. Tsai. 2007. Effect of different application rates of organic fertilizer on soil enzyme activity and microbial population. *Soil Science & Plant Nutrition* 53(2):132-140.
- CIREN. 2005. Descripciones de suelos, materiales y símbolos. Estudio agrológico X Región, Tomo II. P. 412. Publicación N° 123. Centro de Información de Recursos Naturales (CIREN), Santiago, Chile.
- Collins, H., Streubel, J., Alva, A., Frear, C., Chen, S., Fransen, S., Kruger, C. and D. Granatstein. 2011. Greenhouse gas emissions from an irrigated silt loam soil amended with anaerobic digested dairy manure. *Soil Science Society of America Journal* 75:2206-2216.
- Corstanje, R., Schulin, R. and R. Lark. 2007. Scale-dependent relationships between soil organic carbon and urease activity. *European Journal of Soil Science* 58:1087-1095.
- Casanova, M. and C. Benavides. 2009. Mapping potential losses of N-urea by volatilization in soils of central Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 9:14-25.
- Di, H. and K. Cameron. 2002. Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 46: 237-256.
- Di, H., Cameron, K., Moore, S. and N. Smith. 1999. Contributions to nitrogen leaching and pasture uptake by autumn-applied dairy effluent and ammonium fertilizer labeled with N-15 isotope. *Plant and Soil*, 210:189-198.
- Di, H., Cameron, K., Moore, S. and N. Smith. 1998. Nitrate leaching and pasture yields following the application of dairy shed effluent or ammonium fertilizer under spray or flood irrigation: results of a lysimeter study. *Soil Use and Management* 14:209-214.
- Díaz, M., Strader, R. and C. Davidson. 2003. An ammonia emission inventory for fertilizer application in the United States. *Atmospheric Environment* 37:2539-2550.
- Di Castri, F. y E. Haek. 1976. *Bioclimatología de Chile*. Vicerrectoría Académica de la Universidad Católica de Chile, Inscripción N° 45.477, P. 163.
- Díez, J., Caballero, R., Román, R., Tárquis, A., Cartagena, M. and A. Vallejo. 2000. Integrated fertilizer and irrigation management to reduce nitrate leaching in Central Spain. *Journal of Environmental Quality* 29:1539-1547.
- Dixon, E., Cárdenas, L., Alfaro, M., Salazar, F. and D. Hatch. 2011. High rates of nitrogen cycling in volcanic soils from Chilean grasslands. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25:1-6.
- EC. 1991. Council directive concerning the protection of water against pollution caused by nitrates from agricultural sources. *Official Journal of the European Community* (91/676/EEC), Legislation 1375/1-375/8, European Community.
- Eckard, R., Chen, D., White, R. and D. Chapman. 2003. Gaseous nitrogen loss from temperate perennial grass and clover dairy pastures in south-eastern Australia. *Australian Journal of Agricultural Research* 54:561-570.
- Erisman, J., Bleeker, A., Galloway, J. and M. Sutton. 2007. Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution* 150:140-149.
- Ferguson, J., Dou, Z. and C. Ramberg. 2001. An assessment of ammonia emissions from dairy facilities in Pennsylvania. *The Scientific World Journal* 1:348-355.

- Franzluebbers, A. 2005. Soil organic carbon sequestration and agricultural greenhouse gas emissions in the southeastern USA. *Soil & Tillage Research* 83(1):120-147.
- Gastal, F. and G. Lemaire. 2002. N uptake and distribution in crops: an agronomical and ecophysiological perspective. *Journal of Experimental Botany* 53:789-799.
- Gill, K., Jarvis, S. and D. Hatch. 1995. Mineralization of nitrogen in long-term pasture soils: effects of management. *Plant Soil* 172:153-162.
- Gioacchini, P., Nastri, A., Marzadori, C., Giovannini, C., Antisari, L. and C. Gessa. 2002. Influence of urease and nitrification inhibitors on N losses from soils fertilized with urea. *Biology and Fertility of Soils* 36(2):129-135.
- González-Vila, F. and G. Almendros. 2003. Thermal transformation of soil organic matter by natural fires and laboratory-controlled heatings. *Kluwer Academic Publishers*. 1-50.
- Gordon, R., Patterson, G., Harz, T., Rodd, V. and J. MacLeod. 2000. Soil aeration for dairy manure spreading on forage: effects on ammonia volatilization and yield. *Canadian Journal of Soil Science* 80(2): 319-326.
- Guarino, M., Costa, A. and M. Porro. 2007. Photocatalytic TiO₂ coating to reduce ammonia and greenhouse gases concentration and emission from animal husbandries. *Bioresource Technology* 99(7):2650-2658.
- Harrison, J. 2003. *The Nitrogen Cycle: Of Microbes and Men*. Visionlearning Vol. EAS-2 (4). [en línea]. [fecha de consulta: 3 septiembre 2015]. Original disponible en: <http://www.visionlearning.com/en/library/Earth-Science/6/The-Nitrogen-Cycle/98> [Consulta 02.09.15]
- Harrison, R. and J. Webb. 2001. A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions. *Advances in Agronomy* 73:65-108.
- Hatch, D., Sprosen, M., Jarvis, S. and S. Ledgard. 2002. Use of labeled nitrogen to measure gross and net rates of mineralization and microbial activity in permanent pastures following fertilizer applications at different time intervals. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 16:2172-2178.
- Hatch, D., Bhogal, A., Novell, R., Shepherd, M. and S. Jarvis. 2000a. Comparison of different methodologies for field measurement of net nitrogen mineralization in pasture soils under different soil conditions. *Biology and Fertility of Soils* 32:287-293.
- Hatch, D., Lovell, R., Antil, R., Jarvis, S. and P. Owen. 2000b. Nitrogen mineralization and microbial activity in permanent pastures amended with nitrogen fertilizer or dung. *Biology and Fertility of Soils* 30:288-293.
- Hatch, D., Jarvis, S. and S. Reynolds. 1991. An assessment of the contribution of net mineralization to N cycling in grass swards using a field incubation method. *Plant and Soil* 138:23-32.
- Hoekstra, N., Lalor, S., Richards, K., O'Hea, N., Dungait, J., Schulte, R. and O. Schmidt. 2011. The fate of slurry-N fractions in herbage and soil during two growing seasons following application. *Plant and Soil* 342: 83-96.
- Huijsmans, J., Hol, J. and G. Vermeulen. 2003. Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. *Atmospheric Environment* 37(26):3669-3680.
- Huygens, D., Roobroeck, D., Cosyn, L., Salazar, F., Godoy, R. and P. Boeckx. 2011. Microbial nitrogen dynamics in south central Chilean agricultural and forest ecosystems located on an Andisol. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 89(2):175-187.
- Huygens, D., Boeckx, P., Templer, P., Paulino, L., Van Cleemput, O., Oyarzún, C., Müller, C. and R. Godoy. 2008. Mechanisms for retention of bioavailable nitrogen in volcanic rainforest soils. *Nature Geoscience* 1:543-548.

- Huygens, D., Boeckx, P., Van Cleemput, O., Oyarzún, C. and R. Godoy. 2005. Aggregate and soil organic carbon dynamics in South Chilean Andisols. *Biogeosciences* 2:159-174.
- Irrarázabal, R. (ed.). 2011. Informe del Estado del Medio Ambiente, Resumen Ejecutivo. Suelos para Uso Silvoagropecuario. P. 371-392. Ministerio del Medio Ambiente, Santiago, Chile.
- INIA. (s.f). Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Chile. Recuperado el 6 de septiembre de 2015, de: <http://www.inia.cl/remehue/files/volcan.jpg>
- IREN. 1964. Suelos. Descripciones proyecto aerofotogramétrico Chile/OEA/BID. Publicación N° 2. Instituto de Investigación de Recursos Naturales. Santiago, Chile.
- IUSS. 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006; a framework for international classification, correlation and communication. Working Group WRB. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, Italy.
- Jones, S., Rees, R., Skiba, U. and B. Ball. 2007. Influence of organic and mineral N fertilizer on N₂O fluxes from a temperate grassland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 121: 74-83.
- Kissel, D., Cabrera, M. and S. Paramasivam. 2008. Ammonium, ammonia, and urea reaction in soils. In: Schepers, J., Raun, W. (Eds.), *Nitrogen in Agricultural Systems*. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, p. 101-155.
- Kot, M., Zaborska, W. and K. Orlinska. 2001. Inhibition of jack bean urease by N-(n-butyl) thiophosphorictriamide and N-(n-butyl) phosphorictriamide: determination of the inhibition mechanism. *Journal of Enzyme Inhibition* 16(6):507-16.
- Krupa, S. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* 124(2):179-221.
- Luo, C., Zender, C., Bian, H. and S. Metzger. 2007. Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions. *Atmospheric Environment* 41:2510-2533.
- Luzio, W. y S. Alcayaga. 1990. Asociaciones de Grandes Grupos de suelos de Chile. VI Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo y Universidad de la Frontera, Temuco. P. 285-294.
- Malý, S., Sarapatka, B. and M. Krsková. 2002. Seasonal variability in soil N mineralization and nitrification as influenced by N fertilization. *Rostlinná Výroba* 48(9):389-396.
- Mapa Político de Chile Actualizado con sus 15 Regiones (s.f.). Recuperado el 4 de septiembre de 2015, de <http://www.escolares.net/mapa-de-chile/mapa-politico/>
- Maps of America, geographic guide (s.f). Recuperado el 4 de septiembre de 2015, de <http://www.geographicguide.com/maps.htm>
- Martínez, H., Fuentes, J. y E. Acevedo. 2008. Carbono orgánico y propiedades del suelo. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 8(1):68-96.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M., Rosas, M. and F. Macías. 2015. Nitrogen mineralization in a silandic Andosol fertilized with dairy slurry and urea. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 15(1):37-48.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro M. and T. Misselbrook. 2013a. Ammonia volatilization following dairy slurry application to a permanent grassland on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 80:226-231.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013b. Lixiviación de nitratos en suelos volcánicos del sur de Chile por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.
- Martínez-Lagos, J., F. Salazar, M. Alfaro and T. Misselbrook. 2010. Inventory of ammonia emissions from livestock production in the Los Lagos and Los Rios Regions, Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:95-103.

- Mattila, P. and E. Joki-Tokola. 2003. Effect of treatment and application technique of cattle slurry on its utilization by ley: I. Slurry properties and ammonia volatilization. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 5(3):221-230.
- Matus, F., Lusk, C. and C. Maire. 2008. Effects of Soil Texture, Carbon Input Rates, and Litter Quality on Free Organic Matter and Nitrogen Mineralization in Chilean Rain Forest and Agricultural Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39:187-201.
- Matus, F. y C. Maire. 2000. Relación entre la materia orgánica y textura del suelo y tasas de mineralización de carbono y nitrógeno. *Agricultura Técnica* 60(2):112-126.
- Mella, L. and A. Kühne. 1985. Sistemática y descripción de las familias, asociaciones y series de suelos derivados de materiales piroclásticos de la zona central-sur de Chile. P. 547-716. In Tosso T., J. (ed). *Suelos volcánicos de Chile*. INIA, Santiago, Chile.
- Merino, P., Arriaga, H., Salcedo, G., Pinto, M. and S. Calsamiglia. 2008. Dietary modification in dairy cattle: Field measurements to assess the effect on ammonia emissions in the Basque Country. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123(1-3):88-94.
- Misselbrook, T., Chadwick, D., Gilhespy, S., Chambers, B., Smith, K., Williams, J. and U. Dragosits. 2010. Inventory of Ammonia Emissions from UK Agriculture 2009. DEFRA, Inventory Submission Report.
- Misselbrook, T., Powell, J., Broderick, G. and J. Grabber. 2005. Dietary Manipulation in Dairy Cattle: Laboratory Experiments to Assess the Influence on Ammonia Emissions. *Journal of Dairy Science* 88:1765-1777.
- Misselbrook, T., Smith, K., Johnson, R. and B. Pain. 2002. Slurry Application Techniques to reduce Ammonia Emissions: Results of some UK Field-scale Experiments. *Biosystems Engineering* 81(3):313-321.
- Misselbrook, T., van der Weerden, T., Pain, B., Jarvis, S., Chambers, B., Smith, K., Phillips, V. and T. Demmers. 2000. Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34:871-880.
- Monteny, G., Smits, M., van Duinkerken, G., Mollenhorst, H. and I. de Boer. 2002. Prediction of ammonia emission from dairy barns using feed characteristics part II: Relation between urinary urea concentration and ammonia emission. *Journal of Dairy Science* 85(12):3389-94.
- Mora, M., Cartes, P., Núñez, P., Salazar, M. and R. Demanet. 2007. Movement of NO_3^- -N and NH_4^+ -N in an Andisol and its influence on ryegrass production in a short term study. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 7(2):46-64.
- Ndegwa, P., Hristov, A., Arogo, J. and R. Sheffieldd. 2008. A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations. *Biosystems Engineering* 100:453-469.
- Novoa, R., Villaseca, S., del Canto, P., Rocuant, J., Sierra, C. y A. del Pozo. 1989. Mapa agroclimático de Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Santiago, Chile.
- Núñez, P., Demanet, R., Misselbrook, T., Alfaro, M. and M. Mora. 2010. Nitrogen losses under different cattle grazing frequencies and intensities in a volcanic soil of Southern Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:237-250.
- Núñez, P., Demanet, R., Matus, F. and M. Mora. 2007. Grazing management, ammonia and nitrous oxide emissions: a general view. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 7(3):61-99.
- Ortega, B. y R. Mardones. 2005. Variabilidad espacial de la mineralización de nitrógeno en un suelo volcánico de la provincia de Ñuble, VIII Región, Chile. *Agricultura Técnica* 65(2):221-231.
- Oyarzún, C., Godoy, R. and S. Leiva. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen in a transect from the Central Valley to Cordillera de Los Andes, south-central Chile. *Revista Chilena Historia Natural* 75(1):233-243.

- Pagans, E., Barrena, R., Font, X. and A. Sánchez. 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. *Chemosphere* 62(9):1534-1542.
- Parga, J. y F. Lanuza. 2006. Suplementación de vacas lecheras a pastoreo. p. 48-59. En: Manual de producción de leche para pequeños y medianos productores. Boletín INIA N° 148. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Osorno, Chile.
- Powell, J., Aguerre, M. and M. Wattiaux. 2011. Dietary crude protein and tannin impact dairy manure chemistry and ammonia emissions from incubated soils. *Journal of Environmental Quality* 40(6):1767-74.
- Rawluk, C., Grant, C. and G. Racz. 2001. Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and varying rates of urease inhibitor NBPT. *Canadian Journal of Soil Science* 81(2):239-246.
- Rodríguez-Lado, L., Montanarella, L. and F. Macías. 2007. Evaluation of the sensitivity of European soils to the deposition of acid compounds: Different approaches provide different results. *Water, Air and Soil Pollution* 185:293-303.
- Rodríguez-Lado, L. and F. Macías. 2006a. Eutrophication trends in forest soils in Galicia (NW Spain) caused by the atmospheric deposition of nitrogen compounds. *Chemosphere* 63:1598-1609.
- Rodríguez-Lado, L. and F. Macías. 2006b. Calculation and mapping of Critical Loads of Sulphur and Nitrogen for forest soils in Galicia (NW Spain). *The Science of the Total Environment* 366:760-771.
- Ross, C., Scholefield, D. and S. Jarvis. 2002. A model of ammonia volatilization from a dairy farm: an examination of abatement strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 64:273-281.
- Saggar, S., Luo, J., Giltrap, D. and M. Maddena. 2009. Nitrous oxide emissions from temperate grassland: processes, measurements, modeling and mitigation. P. 1-66. In Sheldon, I. and E.P. Barnhart (eds.). *Nitrous oxide emissions research progress*. Nova Science Publishers, Inc., New York, USA.
- Salazar, F. 2012. Manual de manejo y utilización de purines de lechería. Consorcio Lechero/ Fundación para la Innovación Agraria (FIA), Osorno, Chile.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012. Low nitrogen leaching losses following a high rate of dairy slurry and urea application to pasture on a volcanic soil in Southern Chile. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160:23-28.
- Salazar, F., Dumont, J., Chadwick, D., Saldaña, R. and M. Santana. 2007. Characterization of dairy slurry in Southern Chile farms. *Agricultura Técnica* 67:155-162.
- Salazar G., Casanova, M. y W. Luzio. 2005. Correlación entre World Reference Base y Soil Taxonomy para los suelos de la X Región de Los Lagos de Chile. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 5(2):35-45.
- Salazar, F., Dumont, J., Santana, M., Pain, B., Chadwick, D. y E. Owen. 2003. Prospección del manejo y utilización de efluentes de lecherías en el sur de Chile. *Archivos de Medicina Veterinaria* 35(2):215-225.
- Sales-Dávila, B. 2003. Estudio sobre los efectos de los incendios forestales en la materia orgánica de los suelos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, España.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Arce, A., Mingot, J., Diez, J. and A. Vallejo. 2008. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 126:243-249.
- Sheppard, S. and S. Bittman. 2013. Estimated net application of ammoniacal and organic N from manure, and potential for mitigating losses of ammonia in Canada. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 171:90-102.

- Sintermann, J., Neftel, A., Ammann, C., Häni, C., Hensen, A., Loubet, B. and C. Flechard. 2012. Are ammonia emissions from field applied slurry substantially over estimated in European emission inventories?. *Biogeosciences* 9:1611-1632.
- Skiba, U., Dick, J., Storeton, R., Fernández, S., Wood, C., Tang, S. and N. van Dijk. 2005. The relationship between ammonia emissions from a poultry farm and soil NO and N₂O fluxes from a downwind source. *Biogeosciences Discussions* 2:977-995.
- Soil Survey Staff. 2010. *Keys to Soil Taxonomy*. 11th. ed. USDA. Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA.
- Sommer, S., Schjoerring, J. and O. Denmead. 2004. Ammonia Emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82:558-622.
- Sommer, S., Géniermont, S., Cellier, P., Hutchings, N., Olesen, J. and T. Morvan. 2003. Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. *European Journal of Agronomy* 19(4):465-486.
- Sommer, S. and N. Hutchings. 2001. Ammonia emission from field applied manure and its reduction. *European Journal of Agronomy* 15:1-15.
- Sommer, S., Olesen, J. and B. Christensen. 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *The Journal of Agricultural Science* 117:91-100.
- Sommer, S. and J. Olesen. 1991. Effects of dry-matter content and temperature on ammonia loss from surface-applied cattle slurry. *Journal of Environmental Quality* 20: 679-683.
- Steinfeld, H. and T. Wassenaar. 2007. The role of livestock production in carbon and nitrogen cycles. *Annual Review of Environment and Resources* 32(1):271-294.
- Teuber, N. 2009. Praderas permanentes en las zonas lecheras de Chile, curvas de crecimiento, distribución y producción. Consorcio Lechero, Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Osorno, Chile.
- Trenkel, M. 2010. Slow and controlled release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA)*, second edition, Paris, France. P. 163.
- Tosso, J. 1985. *Suelos Volcánicos de Chile*. Ministerio de Agricultura, Instituto de Investigaciones Agropecuarias, ODEPA, Santiago, Chile.
- UNEA. 2015. Balance hídrico del suelo. Unidad Nacional de Emergencias Agrícolas y Gestión del Riesgo Agroclimático (UNEA), Ministerio de Agricultura, Santiago, Chile. Recuperado el 6 de septiembre de 2015 de: http://www.climatedatalibrary.cl/UNEA/maproom/Monitoring/NDVI/SWB_INIA.html?region=irids%3ASOURCES%3AFeatures%3APolitical%3AChile%3Aprovincias%3Agid%4035%3Ads&resolucion=irids%3ASOURCES%3AFeatures%3APolitical%3AChile%3Aprovincias%3Ads#tabs-1 [Consulta 06.09.15]
- Van Wambeke, A. y W. Luzio. 1982. Determinación de los regímenes de humedad y temperatura para los suelos de Chile. *Agricultura Técnica*. Abril-Junio:149-159.
- Varel, V., Nienaber, J. and H. Freetly. 1999. Conservation of nitrogen in cattle feedlot waste with urease inhibitors. *Journal of Animal Science* 77(5):1162-1168.
- Videla, X., Parada, A., Nario, A., Pino, I. and R. Hood. 2005. Efecto del contenido de agua en la mineralización bruta e inmovilización de nitrógeno. *Agricultura Técnica* 65(1):74-78.
- Vistoso, E., Alfaro, M., Sagggar, S. and F. Salazar. 2012. Effect of nitrogen inhibitors on nitrous oxide emissions and pasture growth following an autumn application in a volcanic soil. *Chilean Journal of Agricultural Research* 72(1):133-139.
- Vistoso, E., Bolan, N., Theng, B. and M. Mora. 2009. Kinetics of molybdate and phosphate sorption by some Chilean Andisols. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 9(1):55-68.

- Watson, C., Akhonzada, N., Hamilton, J. and D. Matthews. 2008. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. *Soil Use and Management* 24(3):246-253.
- Watanabe, A., Kawasaki, S., Kitamura, S. and S. Yoshida. 2007. Temporal changes in humic acids in cultivated soils with continuous manure application. *Soil Science & Plant Nutrition* 53(5):534-544.
- Webb, J. 2001. Estimating the potential for ammonia emissions from livestock excreta and manures. *Environmental Pollution* 111:395-406.
- Whitehead, D. C. 1995. Grassland nitrogen. P. 397. CAB International, Wallingford, UK.
- Zagal, E., Rodríguez, N., Vidal, I. and A. Flores. 2002. Soil light organic matter fraction of a volcanic soil under different agronomic management as an indicator of changes in labile organic matter. *Agricultura Técnica* 62(2):284-296.
- Zaman, M., Sagggar, S., Blennerhassett, J. and J. Singh. 2009. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture system. *Soil Biology & Biochemistry* 41(6):1270-1280.
- Zaman, M., Nguyen, M., Blennerhassett, J. and B. Quin. 2008. Reducing NH₃, N₂O and NO₃⁻-N losses from a pasture soil with urease or nitrification inhibitors and elemental S-amended nitrogenous fertilizers. *Biology and Fertility of Soils* 44:693-705.



Capítulo 2: Estimación de la volatilización de amoniacaco por la aplicación de urea a praderas permanentes por medio de un sistema micrometeorológico de masas

UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Resultados publicados en:

- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013. Uso del balance micrometeorológico de masas para cuantificar emisiones de amoníaco por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. En: Libro de Resúmenes del XXXVIII Congreso de la Sociedad Chilena de Producción Animal (Barchiesi, C. y Morales, R. eds.), 23-25 de Octubre del 2013, Frutillar, Chile. 2013. P. 131-132.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012. Ammonia emissions from urea application to permanent pasture on a volcanic soil. Atmospheric Environment 61:395-399.

Ammonia emission from urea applications to permanent grasslands on Andosols from Southern Chile

Emisiones de amoniaco por aplicaciones de urea a praderas permanentes en Andosoles del sur de Chile

2.1 Abstract

Agriculture is the largest source of ammonia (NH_3) emission to the atmosphere, deriving mainly from livestock urine and manures, but mineral fertilizer applications to grasslands and crops also representing an important source. In Chile, where agriculture and cattle production are important activities, there are little published data regarding NH_3 emissions from grasslands nitrogen (N) fertilization. The objective of this study was to evaluate the N losses due to NH_3 volatilization following urea applications to permanent grasslands on Andosols of Southern Chile. Four field experiments were carried out on a volcanic soil using the micrometeorological mass balance method, integrated horizontal flux (IHF). Measurements were made in winter 2005 and 2007, and spring 2007 and 2008 following urea N fertilization to permanent grasslands at a rate equivalent to 100 kg N ha^{-1} . Cumulative NH_3 emissions over the measurement period were 1,4 and $7,7 \text{ kg N ha}^{-1}$ for winter applications, and 12,2 and $26,7 \text{ kg N ha}^{-1}$ for spring applications. According the experimental conditions, the amount of N loss due to NH_3 volatilization are within the range of emissions reported elsewhere, however depending on weather and other soil conditions could increase and represent an important financial loss for local farmers and a potential source of pollution when urea is use as N fertilizer in grasslands.

2.2 Introduction

Ammonia (NH_3) volatilization is associated with a number of environmentally detrimental effects, including eutrophication of aquatic ecosystems, soil acidification problems, loss of biodiversity, formation of fine particulates (with associated human health risks) and secondary emissions of nitrous oxide (N_2O) from NH_3 deposition which could contribute to the global warming (Erisman et al., 2007; Krupa, 2003). Ammonia is emitted from a large variety of sources such as biomass burning, fossil fuel combustion and human excreta (e.g. Sutton et al., 2000), but agricultural activity is well recognized as the major contributor (Bouwman et al., 1997). In agricultural systems, emissions derive mainly from livestock excreta and subsequent manure management, but N fertilizer applications also represent a significant source (e.g. Hyde et al., 2003; Misselbrook et al., 2000).

Globally, urea is the predominant source of inorganic N fertilizer used in agriculture, accounting for more than 50% of the total world fertilizer N consumption (Sanz-Cobena et al., 2008). Ammonia volatilization from urea tends to be greater than from other fertilizer types, because of the large pH increase associated with urea hydrolysis (Kissel et al., 2008). Reported losses of N due to NH_3 volatilization from urea fertilizer have exceeded 50% in measurements carried out elsewhere (Sommer et al., 2004). Urea fertilizer can therefore be associated with low N utilization efficiency by grasslands, which could be explained due to over fertilization which increase the risk of atmospheric emissions and production costs (Sommer et al., 2004).

In Chile, N fertilizer use in grasslands has increased in recent years (Alfaro and Salazar, 2005), which has increased the risk of damage to pristine natural ecosystems at the regional scale (Oyarzún et al., 2002). Despite the importance of pasture production in Southern Chile and the fact that N is a strategic nutrient (Luzio et al., 2010), there are very few published data regarding N losses. Soils used for agriculture in the area are of volcanic origin, with a low pH, high carbon (C) and organic matter (OM) contents (Tables 1; 2), and information on N losses and transformations from the literature based on other soil types may not be appropriate for the local conditions.

Recent studies in Chile have focused on N leaching (e.g. Martínez-Lagos et al., 2013; Salazar et al., 2012; Alfaro et al., 2009; 2008; 2006) and little is known about N losses due NH₃ volatilization (e.g. Martínez-Lagos et al., 2010; Núñez et al., 2010; Casanova and Benavides, 2009; Núñez et al., 2007). Ammonia emission is related to soil properties and environmental factors (Kissel et al., 2008; Misselbrook et al., 2004). Emissions from soils with low pH might be expected to be small, as a low pH favours the ammonium (NH₄⁺) form in the NH₃/NH₄⁺ equilibrium in soil solution (Freney et al., 1983).

The high C and OM content of the soils may also influence emissions from urea as they tend to be associated with a higher urease activity (e.g. Corstanje et al., 2007). Also, high cation exchange capacity (CEC), and therefore greater capacity to retain NH₄⁺ by adsorption, and higher water holding capacity influence the processes of infiltration, hydrolysis and dilution.

The main climate factors influencing the NH₃ emission are temperature, rainfall and wind speed. Higher temperatures increase the rate of hydrolysis, which make faster the movement of the NH₃ dissolved in the soil solution to the air. The combination of low temperatures and a considerable amount of rain after the fertilizer applications could significantly reduce the rate of volatilization, because the fell water rapidly hydrolyses the urea to NH₄⁺ which could be retained in the soil. Besides, some authors (e.g. Sommer et al., 2004; Sommer et al., 1991; McGarry et al., 1987) indicate that higher wind speed could increase the mass transfer and air exchange between the fertilized and the atmosphere, increasing the rate of NH₃ volatilization for a short time period.

The objective of this study was to evaluate the N losses due to NH₃ volatilization following urea applications to permanent grasslands on Andosols of Southern Chile.

2.3 Materials and methods

2.3.1 Experimental site

The trials were conducted on a permanent grassland, with no recent history (3 years) of N fertilization or livestock grazing, located at the Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA-Remehue) (40° 31'S, 73° 03'W, 65 m.a.s.l). Soil at the site is an Andisol of the Osorno serie (CIREN, 2005; Salazar et al. 2005), classified in modern systems as Silandic Andosol (IUSS, 2007) and Typic Hapludand medial, mesic (Soil Survey Staff, 2010). The soil at the site has an acid pH, high C and OM contents (Table 2; 3).

The climate is a typical Mediterranean cold weather (Di Castri and Haek, 1976); with a 39 year mean annual temperature of 11,2 °C and mean annual precipitation of 1253 mm, according to INIA-Remehue meteorological station. The grassland was a permanent one, established by direct seeding. The grassland was predominantly perennial ryegrass (*Lolium perenne*) without irrigation, as commonly used in local grazing milk production systems.

Four experiments were conducted between 2005 and 2008, two in winters (early September and August) and two in springs (early December). Urea fertilizer was applied at a rate equivalent to 100 kg N ha⁻¹ to a single large circular plot (20 m of radius) with grass sward height of 5 cm (a new area in the grassland was used for each experiment). Urea was used as the N source because is the most commonly used mineral fertilizer among local farmers due to the lower cost per kg of N added.

The application rate used was within the higher rate than dairy farmers typically use in a single application on grasslands (which may vary between 20-100 kg N ha⁻¹), in order to produce an easily measurable signal. Meteorological data (rainfall, temperature and wind velocity) were registered at the INIA-Remehue meteorological station located 200 m from the experimental site (Table 3). Initial soil moisture content, pH, C, OM and CEC of the top soil (10 cm) were determined immediately prior to urea application for the second, third and fourth experiments, according to the methodology revised by Sadzawka (1990). These parameters were not measured for the first experiment (Table 4).

Table 3. Temperature, rainfall and wind velocity data for the experimental periods

Experiment	Measurement period	Mean temperature and range (°C)	Cumulative rainfall (mm)	Mean wind velocity ^a and range (m s ⁻¹)
Winter 2005	12-20 September	10.0 (-1.4 - 19.8)	4.2	1.7 (0.9 - 2.1)
Winter 2007	28 August -11 September	9.2 (-1.2 - 15.2)	106.6	2.7 (0.9 - 4.6)
Spring 2007	17 December -2 January	16.8 (3.8 - 29.9)	5.2	2.6 (0.9 - 4.1)
Spring 2008	4-22 December	17.3 (7.0 - 31.2)	14.6	1.9 (1.1 - 4.6)

^a Measured at 2.0 m height.

Table 4. Initial soil moisture, pH, C, OM and CEC for experimental periods

Experiment	Measurement period	Initial soil moisture (%w w ⁻¹)	Initial pH	Initial C (%)	OM (%)	Initial CEC (cmol (+) kg ⁻¹)
Winter 2005	12-20 September	nd	nd	nd	nd	nd
Winter 2007	28 August -11 September	42.6	6.4	10.5	18.1	61.6
Spring 2007	17 December -2 January	63.3	5.6	11.5	19.9	65.0
Spring 2008	4-22 December	56.2	5.4	11.5	19.9	53.6

nd = not determined

2.3.2 Ammonia emission measurements

Ammonia volatilization was measured using the micrometeorological mass balance method, integrated horizontal flux (IHF) (Denmead et al., 1977), employing passive flux samplers (Leuning et al., 1985) (Figure 10). Briefly, two masts each of 3.0 m height were located in the grassland, one at the center of the circular plot and a second one upwind of the plot to measure background flux. Five passive flux samplers coated in a 3.0% solution of oxalic acid in acetone were mounted on the central mast at heights of 2.80, 2.00, 1.20, 0.65, and 0.25 m above the grassland surface, and three samplers were located on the background mast (2.80, 1.20 and 0.25 m) in accordance with methodology used by Misselbrook et al. (2005).

Emission measurements commenced immediately following urea application. Passive flux samplers were exposed for periods varying between 24 and 72 h within each trial and measurements continued for 8 days for the first experiment and for up to 18 days for the later experiments as it was clear from the first experiment that NH₃ emissions continued beyond 8 days. Following exposure, the passive flux samplers were eluted with 40 mL of deionized water and the extracts were analyzed for ammonium content using automated colorimetry (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands; Searle, 1984).

The mean horizontal flux, \overline{uc} (mg N m²s⁻¹), at each height for each sampling period was calculated from:

$$\overline{uc} = M/A$$

where M is the mass of NH₃-N collected (mg) in the sampler during sampling period and A the effective cross-sectional area of the sampler (m²) as determined in wind tunnel calibrations. The net horizontal flux of NH₃-N from the treated plot (F , μg m⁻² s⁻¹) for each sampling period was then obtained by subtracting the integrated horizontal flux of the background mast (uw) from that of the central mast (dw):

$$F = \frac{1}{x} \left[\int_0^z (\overline{uc})_{dw} dz - \int_0^z (\overline{uc})_{uw} dz \right]$$

where x (m) represents the mean fetch length, equated to the radius of the plot. Experiments were conducted during periods of constant wind direction, such that the background mast was always upwind of the treated area. Cumulative emission for the whole experimental period was derived by summing the net emission in each sampling period.

2.4 Results and discussion

Mean temperatures were very similar for the two winter experiments, at 10°C, and for the two spring experiments at 17°C. The greatest amount of rainfall occurred during the winter 2007 experiment, with very little rainfall during the winter 2005 and spring 2007 experiments (Table 3). Initial soil pH, C, OM and CEC was similar for the other three experiments, while soil moisture was the greatest for the spring 2007 application and the lowest for the winter 2007 application (Table 4).



Figure 10. Mast with passive flux samplers at the center of the circular plot

Source: author's archives.

The highest peak emission rate ($5.3 \text{ kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$) was observed following the spring 2008 application, while the lowest was following the winter 2007 application ($0.4 \text{ kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$; Figure 11). Peak emission rates were reached within the first 5 days following application for all experiments, being the earliest (within 2 days) for the winter 2007 and spring 2008 applications. Timing of peak emission rate is dependent on the rate of hydrolysis of the applied urea, influenced mainly by temperature and moisture content around the urea granules (Sommer et al., 2004).

The soil water content determinates the dissolution of the applied fertilizer and the movement of the final products into the soil (Ferguson and Kissel, 1986). Although there was no rainfall for any of the experiments within the first 4 days following application (Figure 11), there was sufficient water availability at the soil surface for these grassland swards for hydrolysis to occur.

The amount and intensity of rainfall influenced NH_3 volatilization. An important rainfall episode ($>10 \text{ mm}$ within 24 h) could hydrolyze and incorporate the urea into the soil. This probably increased the quantity of N-NH_4^+ and change the soil surface pH. As a result, changes in the NH_3 emission rates or a substantially disrupt in the volatilization process could happen (Sanz-Cobena et al., 2011; Watson, 2000; Bussink and Oenema, 1996; Fox et al., 1986; Black et al., 1985). During the evaluation periods, six and one important rain episodes ($> 10 \text{ mm d}^{-1}$) were registered in the winter 2007 and spring 2008 respectively, which caused important reductions in the volatilization rates (Figure 11).

For the winter 2007 and spring 2008 applications, emission rate had reached background levels by the end of the measurement period, probably due to the generally decrease of soil pH with time, which caused the reduction of the NH_3 volatilization rate. However, for the winter 2005 and spring 2007 experiments emission rates were still elevated above background levels at the end of the measurement period.

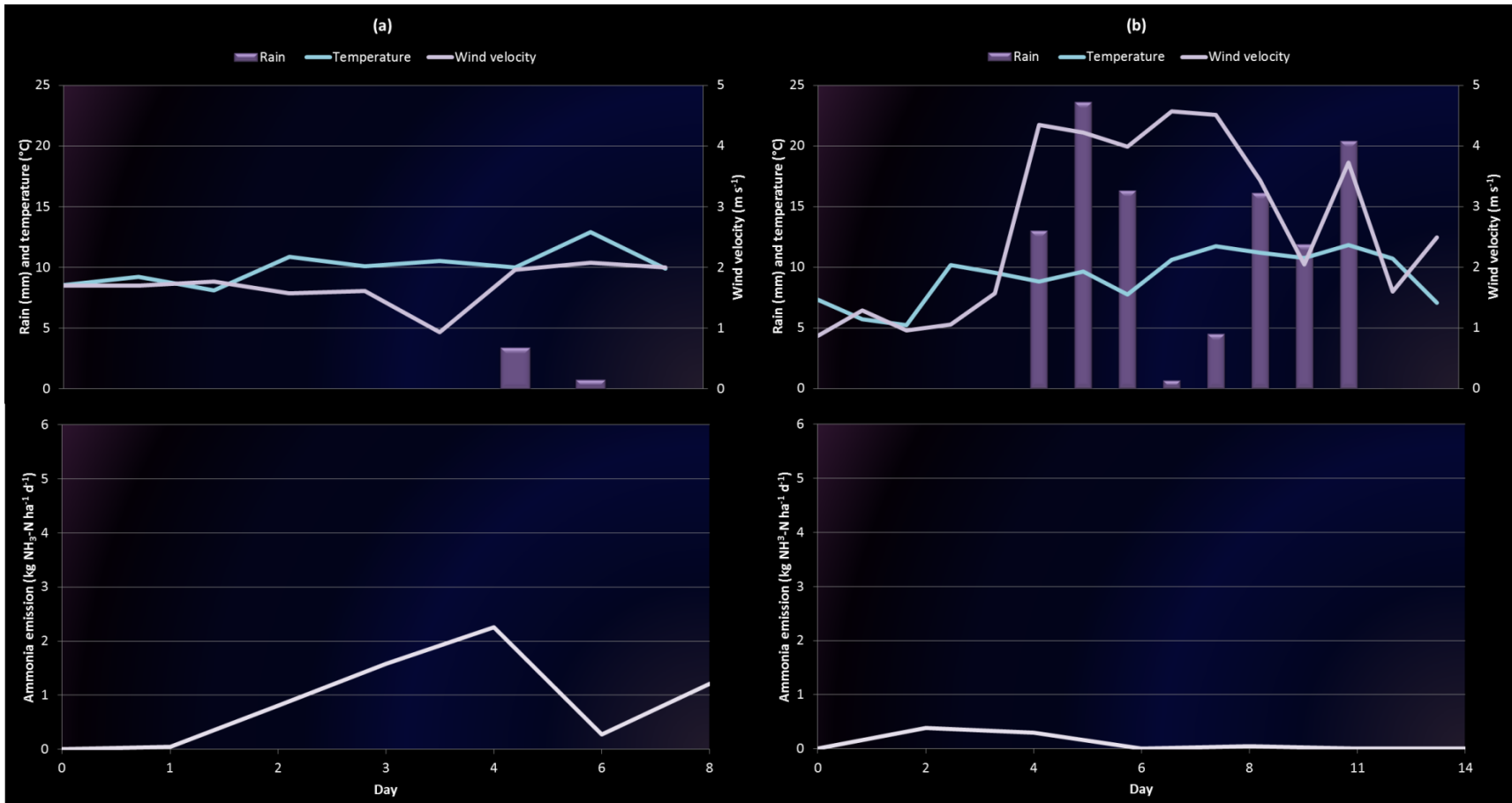
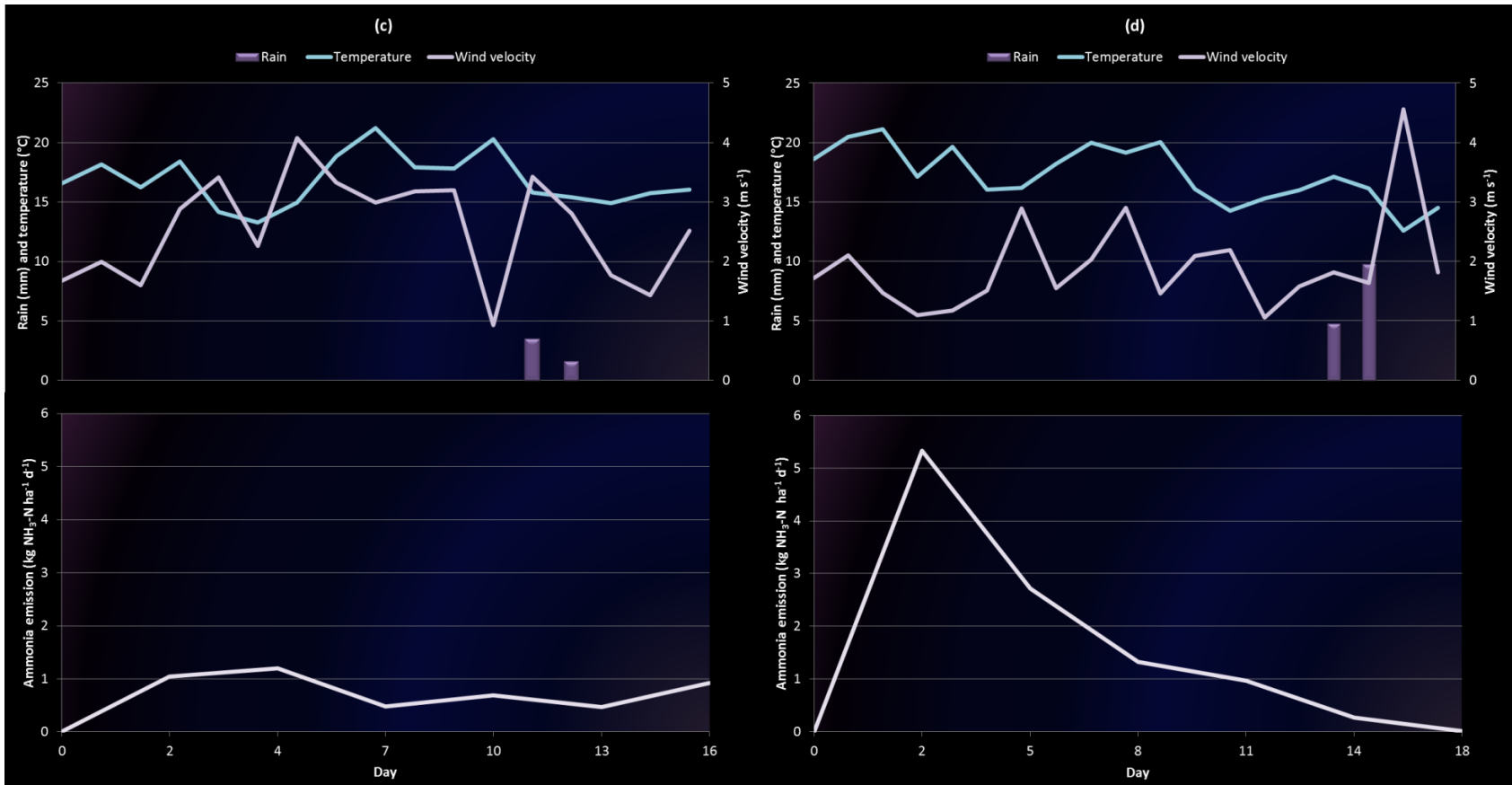


Figure 11. Ammonia emission ($\text{kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{d}^{-1}$) from urea fertilizer applied to grasslands on Andosols in Southern Chile in a) winter 2005; b) winter 2007; c) spring 2007; d) spring 2008. Mean daily ambient temperature ($^{\circ}\text{C}$), mean daily wind velocity (m s^{-1}) and daily rainfall (mm) for each experiment are also shown



Continuation of Figure 11

This can be explained because although there were no significant rain events over the duration of the measurement period, a 4.2 and 5.2 mm of rain fell in the last 96 and 144 h of the winter 2005 and spring 2007 experiment, this water moisten the soil but not allow the urea to leach, increasing accordingly the volatilization by increasing the rate of urea hydrolysis. This is in accordance with Black et al. (1987) who suggested that low intensity rainfall events may actually enhance NH₃ emissions by promoting urea hydrolysis while being insufficient to wash the urea into the soil.

The timing of the rainfall event in relation to application and peak emission rate also influence the subsequent reduction of the emissions over the time; accordingly, the lowest emission rates of the 2007 winter experiment is explained by the significant rainfall episodes (>10 mm) occurred from 96 h after the treatment application, which resulted in that much of the urea was not hydrolyzed but was transported directly into the soil as a dissolved component of the water (Eckard et al., 2003; van der Weerden and Jarvis, 1997).

The measured cumulative NH₃ over the measurement period emission was the lowest for winter 2007 application and the greatest for the spring 2008 application and cumulative emission from both spring applications were greater than from both winter applications most likely due to rainfall and temperature influence (Table 5). When temperature increases the rate of NH₃ volatilization also does because influence the urea hydrolysis by increasing the urease activity, the equilibrium between NH₄⁺ and NH₃, the rate of diffusion into the soil and the rate of water evaporation from soil surface (Kissel et al., 2008; van der Weerden and Jarvis, 1997; Freeney et al., 1983) as shown in a number of studies (e.g. Sommer et al., 2004; Harrison and Webb, 2001; He et al., 1999).

Table 5. Cumulative NH₃ emissions (kg N ha⁻¹) as measured for the experimental periods

Season and year	Measurement period	No. days	Measured N loss	
			kg N ha ⁻¹	Equivalent to
Winter 2005	12 - 20 September	8	7.7	8%
Winter 2007	28 August-11 September	14	1.4	1%
Spring 2007	17 December - 2 January	16	12.2	12%
Spring 2008	4 - 22 December	18	26.7	27%

Temperature is also important for the ammonification process which is ideally done up to 30 °C (Sánchez-Martín et al., 2007). The lower temperatures of the winter experiments (in comparison with the spring ones) could produce the reduction of the activity of nitrifying bacteria and the decreasing of the NH₃ emission rates. This process may have facilitated the setting of some concentrations of N in the NH₄⁺ form held on soil exchange sites, whilst other amounts was probably lost via leaching after the nitrification (Sanz-Cobena et al., 2011; 2008; van der Weerden and Jarvis, 1997). However, Sommer et al. (2004) suggested that total losses are not affected by changes in temperature, because volatilization continues for longer period at low than at high temperature, consequently urea total loss in the experiments might have been more related to other variables.

The soil responds in different ways to natural biological and chemical processes and to the own emission dynamic of the applied N source (Kissel et al., 2008). At the pH range of the Andosol soil (5.4-6.4 in H₂O; Table 4), the hydrolysis of urea consumed two protons for each mole of urea

hydrolyzed, therefore an increase of the pH of the area surrounding the urea fertilizer and carbonic acid (H_2CO_3) may have been produced (Harrison and Webb, 2001; Ferguson et al., 1984). Consequently, an increase in the rate of urea hydrolysis could be expected, however significant emissions from applied fertilizer were only expected at pH values higher than 7 (Sommer et al., 2004).

High CEC can reduce NH_3 emissions by restricting pH changes, increasing the soil buffer capacity and increasing the adsorption of NH_4^+ (Kissel et al., 2008; Sommer et al., 2004). However at values such as the Andosols of the study area ($53.6\text{-}65.0 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$; Table 4), the natural potential of adsorption of NH_4^+ could not affect significantly the NH_3 emission in accordance with O'Toole et al. (1985) who indicated that at CEC of 250 mmol kg^{-1} the effect of adsorption tends to be insignificant. Beside effective cation exchange capacity (CECe) in the study site may be lower than the CEC registered.

Mean wind velocity was almost constant for all experiments and no abrupt changes in daily measurements were registered (Table 3; Figure 11). Therefore the effect of this parameter on the results is unclear and could be influenced with the interaction with rainfall, temperature and soil conditions. However Sommer et al. (2004; 1991) indicated that higher NH_3 emissions could be expected only for short periods of time when an increase of the mass transfer and air exchange between the NH_3 in the soil surface and the NH_3 in the atmosphere are produced as a result of greater wind speeds.

The emissions of the present study (between 1.4 and 26.7% of applied N; Table 5) are within the range of emissions reported elsewhere (e.g. Eckard et al., 2003; van der Weerden and Jarvis, 1997). These results showed that NH_3 volatilization following urea application is an important way of N loss in volcanic soils of Southern Chile, where N use efficiency should be improved to reduce economic losses for farmers and the risk of pollution on pristine temperate forest. These results represent the first data for Chile under field conditions regarding the use of urea on permanent grasslands and its NH_3 emission. These data are useful for the determination of local emission factors that can be used in the Chilean NH_3 emission inventory (e.g. Martínez-Lagos et al., 2010).

Promote and adopt mitigation actions can minimize the financial loss for local producers, improve efficiency of N on permanent grasslands and minimize the risks of environmental impacts (Martínez-Lagos et al. 2010; Zaman et al., 2009; Sanz-Cobena et al., 2008). Finally, in a global environment of increasing concern over NH_3 emissions, it is important to determine whether emission processes differ between different types of fertilizers, dose and application methods at local scale, in order to support accurate local management decisions.

2.5 Conclusions

Cumulative NH_3 emissions measured from urea applications to permanent grasslands on Andosols in Southern Chile were 1.4 and 7.7 kg N ha^{-1} for winter applications, and 12.2 and $26.7 \text{ kg N ha}^{-1}$ for spring applications. Results indicate that in this type of soil could be lost up to 8% of the N applied via NH_3 volatilization in winter and up to 27% in spring when urea is used on surface applications. Urea fertilizer showed an important potential N loss due NH_3 volatilization under the experimental weather and soil conditions, being affected mainly by rainfall and temperature, which could represent an important financial loss for local producers and a potential source of pollution to the wider environment when urea is applied as N fertilizer in local grasslands.

2.6 References

- Alfaro, M. and F. Salazar. 2005. Ganadería y contaminación difusa, implicancias para el sur de Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 65:330-340.
- Alfaro, M., Salazar, F., Endress, D., Dumont, J. and A. Valdebenito. 2006. Nitrogen leaching losses on a volcanic ash soil as affected by the source of fertilizer. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 6:54-63.
- Alfaro, M., Salazar, F., Iraira, S., Teuber, N., Villarroel, D. and L. Ramírez. 2008. Nitrogen, phosphorus and Potassium losses in a grazing system with different stocking rates in a volcanic soil. *Chilean Journal of Agricultural Research* 68:146-155.
- Alfaro, M., Salazar, F., Oenema, O., Iraira, S., Teuber, N., Ramírez, L. and D. Villarroel. 2009. Nutrients balances in beef cattle production systems and their implications for the environment. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 9:40-54.
- Black, A., Sherlock, R., Cameron, K., Smith, N. and K. Goh. 1985. Comparison of three field methods for measuring ammonia volatilization from urea granules broadcast on to pasture. *European Journal of Soil Science* 36:271-280.
- Black, A., Sherlock, R. and N. Smith. 1987. Effect of timing of simulated rainfall on ammonia volatilization from urea applied to soil of varying moisture content. *Journal of Soil Science* 38:679-687.
- Bouwman, A., Lee, D., Asman, W., Dentener, F., VanderHoek, K. and J. Olivier. 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11:561-587.
- Bussink, D. and O. Oenema. 1996. Differences in rainfall and temperature define the use of different types of nitrogen fertilizer on managed grassland in UK, NL and Eire. *Net. Journal of Agricultural Sciences* 317-339.
- Casanova, M. and C. Benavides. 2009. Mapping potential losses of N-urea by volatilization in soils of central Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 9:14-25.
- CIREN. 2005. Descripciones de suelos, materiales y símbolos. Estudio agrológico X Región, Tomo II. P. 412. Publicación N° 123. Centro de Información de Recursos Naturales (CIREN), Santiago, Chile.
- Corstanje, R., Schulin, R. and R. Lark. 2007. Scale-dependent relationships between soil organic carbon and urease activity. *European Journal of Soil Science* 58:1087-1095.
- Di Castri, F. y E. Haek. 1976. *Bioclimatología de Chile*. Vicerrectoría Académica de la Universidad Católica de Chile, Inscripción N° 45.477, P. 163.
- Denmead, O., Simpson, J. and J. Freney. 1977. Direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. *Soil Science Society of America Journal* 41:1001-1004.
- Eckard, R., Chen, D., White, R. and D. Chapman. 2003. Gaseous nitrogen loss from temperate perennial grass and clover dairy pastures in south-eastern Australia. *Australian Journal of Agricultural Research* 54:561-570.
- Erisman, J., Bleeker, A., Galloway, J. and M. Sutton. 2007. Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution* 150:140-149.
- Ferguson, R., Kissel, D., Koelliker, J. and W. Basel. 1984. Ammonia volatilization from surface-applied urea, effect of hydrogen-ion buffering capacity. *Soil Science Society of America Journal* 48:578-582.
- Ferguson, R. and D. Kissel. 1986. Effect of soil drying on ammonia volatilization from surface applied urea. *Soil Science Society of America Journal* 485-490.
- Fox, R., Kern, J. and W. Piekielek. 1986. Nitrogen fertilizer source, and method and time of application, effects on no-till corn yield and nitrogen uptakes. *Agronomy Journal* 78:741-746.

- Freney, J., Simpson, J. and O. Denmead. 1983. Volatilization of ammonia. In: Freney, J., and Simpson, J., (Eds.), Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems. Martinus Nijhoff/Dr W Junk Publishers, Netherlands, P. 1-32.
- Harrison, R. and J. Webb. 2001. A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions. *Advances in Agronomy* 73:65-108.
- He, Z., Alva, A., Calvert, D. and D. Bank. 1999. Ammonia volatilization from different fertilizers sources and effects of temperature and soil pH. *Soil Science* 164:750-758.
- Hyde, B., Carton, O., O'Toole, P. and T. Misselbrook. 2003. A new inventory of ammonia emissions from Irish agriculture. *Atmospheric Environment* 37:55-62.
- IUSS. 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006; a framework for international classification, correlation and communication. Working Group WRB. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, Italy.
- Kissel, D., Cabrera, M. and S. Paramasivam. 2008. Ammonium, ammonia, and urea reaction in soils. In: Schepers, J., and Raun, W. (Eds.) Nitrogen in Agricultural Systems. American Society of Agronomy. Madison, WI. USA, P. 101-155.
- Krupa, S. 2003. Effects of atmospheric ammonia on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* 124:179-221.
- Leuning, R., Freney, J., Denmead, O. and J. Simpson. 1985. A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* 19:1117-1124.
- Luzio, W., Casanova, M. and O. Seguel. 2010. Suelos de Chile. Departamento de Ingeniería y Suelos, Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile. Santiago, Chile, P. 352.
- McGarry, S., O'tolle, P. and M. Morgan. 1987. Effects of soil temperature and moisture content on Ammonia volatilization from urea treated pasture and tillage soils. *Journal of Agricultural Research* 26:173-182.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013. Lixiviación de nitratos en suelos volcánicos del sur de Chile por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2010. Inventory of ammonia emissions from Livestock production in the Los Lagos and Los Rios Regions, Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:95-103.
- Misselbrook, T., van der Weerden, T., Pain, B., Jarvis, S., Chambers, B., Smith, K., Phillips, V. and T. Demmers. 2000. Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34:871-880.
- Misselbrook, T., Sutton, M. and D. Scholefield. 2004. A simple process-based model for estimating ammonia emissions from agricultural land after fertilizer applications. *Soil Use and Management* 20:365-372.
- Misselbrook, T., Nicholson, F. and B. Chambers. 2005. Predicting ammonia losses following the application of livestock manure to land. *Bioresource Technology* 96:159-168.
- Núñez, P., Demanet, R., Matus, F. and M. Mora. 2007. Grazing management, ammonia and nitrous oxide emissions: a general view. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 7:61-99.
- Núñez, P., Demanet, R. Misselbrook, T., Alfaro, M. and M. Mora. 2010. Nitrogen losses under different cattle grazing frequencies and intensities in a volcanic soil of Southern Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:237-250.
- O'Toole, P., McGarry, S. and M. Morgan. 1985. Ammonia volatilization from urea-treated pasture and tillage soils: effects of soil properties. In: Sommer, S., Schjoerring, J., Denmead, O. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82:558-622.

- Oyarzún, C., Godoy, R. and S. Leiva. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen in a transect from the Central Valley to Cordillera de Los Andes, south-central Chile. *Revista Chilena de Historia Natural* 75:233-243.
- Sadzawka, A. 1990. Métodos de análisis de suelos. Serie La Platina N° 16, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Santiago, Chile. P. 20.
- Salazar, F., J. Martínez-Lagos, M. Alfaro and T. Misselbrook. 2012. Low nitrogen leaching losses following a high rate of dairy slurry and urea application to pasture on a volcanic soil in Southern Chile. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160:23-28.
- Salazar G., M. Casanova, y W. Luzio. 2005. Correlación entre World Reference Base y Soil Taxonomy para los suelos de la X Región de Los Lagos de Chile. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 5(2):35-45.
- Sánchez-Martín, L., Vallejo, A., Dick, J. and U. Skiba. 2007. The influence of soluble carbon and fertilizer nitrogen on nitric oxide and nitrous oxide emissions from two contrasting agricultural soils. *Soil Biology & Biochemistry* 40:142-151.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Arce, A., Mingot, J., Diez, J. and A. Vallejo. 2008. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 126:243-249.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Camp, V. and A. Vallejo. 2011. Effect of water addition and the urease inhibitor NBPT on the abatement of ammonia emission from surface applied urea. *Atmospheric Environment* 45(8):1517-1524.
- Searle, P. 1984. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen, a review. *Analyst* 109:549-568.
- Soil Survey Staff. 2010. Keys to Soil Taxonomy. 11th. ed. USDA. Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA.
- Sommer, S., Olesen, J. and B. Christensen. 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *Journal of Agricultural Science* 117:91-100.
- Sommer, S., Schjoerring, J. and O. Denmead. 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82:558-622.
- Sutton, M., Dragosits, U., Tang, Y. and D. Fowler. 2000. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment* 34:855-869.
- van der Weerden, T. and S. Jarvis. 1997. Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Atmospheric Pollution* 95:205-211.
- Watson, C. 2000. Urease activity and inhibition principles and practice. Proceeding No. 454. The International Fertilizer Society, York, UK. P. 40.
- Zaman, M., Saggar, S., Blennerhassett, J. and J. Singh. 2009. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture systems. *Soil Biology and Biochemistry* 41:1270-1280.

Capítulo 3: Estimación de la volatilización de amoniaco por la aplicación de purín bovino lechero a praderas permanentes, por medio de un sistema micrometeorológico de masas



Resultados publicados en:

- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2013. Ammonia volatilization following dairy slurry application to a permanent grassland on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 80:226-231.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2013. Ammonia volatilization following winter and spring dairy slurry applications on a pasture of a volcanic soil in Chile. In: III International Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management (SIGERA), Sao Paulo, Brazil, March 11-15. Available at: http://www.sbera.org.br/3sigera/obras/pe_imp_09_JosueLago.pdf

Ammonia emissions following dairy slurry application to permanent grasslands on Andosols from Southern Chile

Emisiones de amoníaco por la aplicación de purín de lechería a praderas permanentes en Andosoles del sur de Chile

3.1 Abstract

Agriculture is the largest source of ammonia (NH_3) emission to the atmosphere. Within the agricultural sector, the application of slurry to grasslands as fertilizer is one of the main emission sources. This is a common practice in Southern Chile, where most dairy production systems are grazing based systems. In Chile, there are few published data of gaseous emissions following slurry application to grassland. The aim of this study was to evaluate the NH_3 volatilization following dairy slurry application to permanent grasslands on Andosols of Southern Chile. Ammonia volatilization was measured in four field experiments (winters of 2009 and 2011 and early and late springs of 2011) using a micrometeorological mass balance method with passive flux samplers following dairy slurry application at a target rate of $100 \text{ kg total N ha}^{-1}$. The accumulated N loss was equivalent to 7, 8, 16 and 21% of the total N applied and 22, 34, 88 and 74% of total ammoniacal nitrogen (TAN) applied for winters 2009 and 2011, and early and late spring 2011, respectively. Ammonia emission rates were high immediately after application and declined rapidly with time, with more than 50% of the total emission within the first 24 h. Losses were highly influenced by environmental conditions, increasing with temperature and lack of rainfall. Results indicate that NH_3 volatilization could be an important pathway of N loss in fertilized grasslands of Southern Chile. However, dairy slurry application could be an important source of nutrients, if applied at suitable time, rate and using appropriate technique, and if soil and climate conditions are taken into consideration. This could improve the N use efficiency and reduce the N losses to the wider environment.

3.2 Introduction

Agriculture is recognized as a the major source of atmospheric ammonia (NH_3), accounting for more than 50% of the global ammonia emissions (Bouman et al., 1997), with most of that deriving from manure management, manure excreted by free-ranging livestock and mineral nitrogen (N) fertilizer use (Beusen et al., 2008). Ammonia emissions have been associated with a number of environmental damaging effects which include soil acidification, eutrophication, formation of acid fine particulates and secondary emissions of nitrous oxide (N_2O) (Erisman et al., 2007), leading to national and international efforts for their reduction (e.g. Hyde et al., 2003). It is important therefore to have a good understanding of the key factors influencing emissions in order to develop effective mitigation strategies.

Approximately 23% of the global NH_3 emission is derived from fertilizers and land-applied livestock excreta (Bouwman et al., 2002), being manure applications one of the largest sources of emissions (Sogaard et al., 2002). The amount of N loss due to NH_3 volatilization following manure application to land depends of many factors such as type and characteristic of the manure (which may be influenced by diet and feeding practices), timing, rate and method of application, and local climatic and soil conditions (Mattila and Joki-Tokola, 2003; Sommer et al., 2003; 1991; Sommer

and Hutchings, 2001). Nitrogen losses via NH_3 volatilization can decrease the amount of available N for plant uptake and the fertilizer value of the applied slurry, contributing to low overall efficiencies of the applied N (Sommer et al., 2004) and economic losses for farmers (Salazar, 2012).

Dairy production systems in Southern Chile are predominantly grazing based, with the slurry produced being used as an important nutrient source for local agricultural grasslands, either alone or as a complement to other mineral fertilizer sources (Salazar et al., 2003). The intensification of the local production systems has resulted in the frequent use of dairy slurry all year around, with the increasing risk for air and water pollution when slurry is applied at inappropriate times or rates (Alfaro and Salazar, 2005).

Previous studies have shown that volcanic soils in Southern Chile are very retentive of the bioavailable N (Huygens et al., 2011); with very low nitrate (NO_3^-) leaching losses following slurry or urea applications (Martínez-Lagos et al. 2013; Salazar et al., 2012b) and very low N_2O emissions (Vistoso et al., 2012). However, there are no published data relating specifically to NH_3 emissions from slurry applications to Andosols of Southern Chile, and there are very few published data relating to NH_3 emissions in the territory (e.g. Salazar et al., 2012a; Martínez-Lagos et al., 2010; Núñez et al., 2010). Beside there is no specific legislation to regulate NH_3 emissions, nor the timing, amount and method of slurry application in the country (Salazar et al., 2003).

The objective of this study was to evaluate the N losses due to NH_3 emissions following dairy slurry application to permanent grasslands on Andosols of Southern Chile.

3.3 Materials and methods

3.3.1 Experimental site

The experiments were carried out on permanent grasslands located at the Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA-Remehue) (40° 31'S, 73° 03'W, 65 m.a.s.l), with no recent history (3 years) of N fertilization or livestock grazing. The soil in the experimental area is an Andisol of the Osorno serie (CIREN, 2005; Salazar et al. 2005), classified in modern systems as Silandic Andosol (IUSS, 2007) and Typic Hapludand medial, mesic (Soil Survey Staff, 2010). The soil at the site has a high carbon (C) and organic matter (OM) content and low pH (Table 1; 2).

The climate is a typical Mediterranean cold weather (Di Castri and Haek, 1976); with a 39 year mean annual temperature of 11.2 °C and mean annual precipitation of 1253 mm, according to INIA-Remehue meteorological station. The grassland was a permanent one, established by direct seeding. The grassland was predominantly perennial ryegrass (*Lolium perenne*) without irrigation, as commonly used in local grazing milk production systems.

The experiments were conducted during winter and spring seasons (winter of 2009 and 2011 and early and late spring of 2011), evaluating NH_3 volatilization for a period of seven days. Dairy cattle slurry was manually applied at a target rate of 100 kg total N ha^{-1} to a singular circular plot of 15 m radius (707 m^2) with a grass sward height of 5 cm. using a new treatment area for each experiment. The application rate was at the higher end of the range of typical application rates for a single dressing to grasslands for the region (which may vary between 20-100 kg N ha^{-1} ; Salazar et al., 2003; 2007).

The slurry was obtained from the slurry storage of the dairy unit located at INIA-Remehue (Figure 12). Before collection, the slurry was thoroughly mixed using an agitator connected to a

tractor. A slurry sample was taken 2 weeks prior to application in order to determine the application rate to use according the slurry N content.



Figure 12. Slurry storage of the dairy unit located at INIA-Remehue

Source: author's archives.

During application, further samples (1 for winter 2009 application and 3 for the others experiments) were collected and analyzed (Table 6). Dry matter (DM) contents were determined by drying sub-samples of slurries at 105 °C until constant weight (Sadzawka et al., 2007; Sadzawka, 1990). Total N was determined using 10 g of dairy slurry by Kjeldahl digestion (Gerhardt model Vapodest 5) according to the methodology described by AOAC (1990). Slurry ammonium N content was extracted by shaking 6 g of fresh dairy slurry with 100 ml of 2 M KCl for 1 h (Keeney and Nelson, 1982).

3.3.2 Ammonia volatilization measurements

Ammonia volatilization was measured using the micrometeorological mass balance, integrated horizontal flux method (IHF) (Denmead et al., 1977), employing passive flux samplers (Leuning et al., 1985), as described by Misselbrook et al. (2005a). Five passive flux samplers, coated in a 3.0% solution of oxalic acid in acetone, were deployed on a vertical mast at the center of the slurry-treated plot at heights of 2.80, 2.00, 1.20, 0.65 and 0.25 m above the soil surface (Figure 13). Three passive flux samplers were deployed on a vertical mast at the upwind edge of the slurry treated area at heights of 2.80, 1.20 and 0.25 m above the soil surface.

Table 6. Characterization of dairy slurry used in the experiments (fresh weight basis)

Parameters	Units	2009 Winter ^a	2011 Winter ^b	2011 Early spring ^b	2011 Late spring ^b
Kjeldahl N		1.9	1.2±0.0	1.5±0.1	1.7±0.0
Organic N	kg t ⁻¹	1.3	0.9±0.0	1.3±0.1	1.2±0.0
Ammoniacal N		0.6	0.3±0.0	0.2±0.0	0.5±0.0
DM		5.3	3.7±0.1	3.8±0.1	4.4±0.0
Ash		44.6	40.4±0.1	39.4±0.0	41.0±0.2
C	%	30.8	33.1±0.1	33.6±0.0	32.8±0.1
OM		55.4	59.6±0.1	60.6±0.0	59.0±0.2
pH		7.3	7.1±0.0	6.7±0.0	7.4±0.0

^a n=1

^b n=3

The passive flux samplers were deployed immediately following slurry application and were changed at 2, 6, 24, 48, 96 and 168 h following application (Figure 14). Following exposure, the passive flux samplers were eluted with 40 mL of deionized water and the extracts were frozen at <4°C prior to analysis for ammonium (NH₄⁺) concentration by automated colorimetry (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands) according to Searle (1984).



Figure 13. Mast with passive flux samplers at the center of the slurry-treated area

Source: author's archives.

The mean horizontal flux, \overline{uc} (mg N m² S⁻¹), at each height for each sampling period was calculated from:

$$\overline{uc} = M/A$$

where M is the mass of NH₃-N collected (mg) in the sampler during sampling period and A the effective cross-sectional area of the sampler (m²) as determined in wind tunnel calibrations. The net horizontal flux of NH₃-N from the treated area (F, µg m⁻² s⁻¹) was obtained by subtracting the integrated horizontal flux of the upwind mast (uw) from that of the central, or downwind mast (dw):

$$F = \frac{1}{x} \left[\int_0^z (\overline{uc})_{dw} dz - \int_0^z (\overline{uc})_{uw} dz \right]$$

where (x, m) represents the mean fetch length, equated to the radius of the plot. Experimental sites were chosen ensuring flat uniform surfaces with no nearby trees to avoid wind disturbance. In the south of Chile the wind direction is predominantly from the north or the south, and the background mast was located accordingly. Its location was changed if necessary during sampling periods so that it was always upwind of the treated area. The cumulative emissions over the duration of each experimental was derived by summing the net emission in each sampling period.



Figure 14. Exchanging passive flux samplers in the slurry treated area

Source: author's archives.

3.3.3 Soil analysis and meteorological data

Soil samples (0-10 cm) were taken at the beginning and finish of each experiment (n=1), and selected soil properties such as pH, C, OM, and cation exchange capacity (CEC) were analyzed (Table 7) according to the methodology revised by Sadzawka (1990). In addition, a soil sample (0-10 cm) was taken at the beginning of each sampling period, bulked from multiple cores taken across the treated plot using a 2.5 cm diameter corer. Samples were stored at <4°C prior to analysis. Soils were extracted with 2 M KCl, the suspension filtered (Whatman N°1) and the filtrate analyzed to determinate soil mineral N concentration according to Sadzawka (1990) (Table 8).

Measurements of temperature, rainfall and wind speed were also taken during the experiments using the INIA-Remehue meteorological station, located 800 m from the experimental site (Table 9).

Table 7. Soil characteristic (0-10 cm.) at the start and end of each experiment (n=1)

Experiment	Sample	pH	C	OM	CEC
		H ₂ O	%	%	cmol(+) kg ⁻¹
Winter 2009	Initial	5.3	13.5	23.3	59.8
	Final	5.3	13.2	22.7	59.7
Winter 2011	Initial	5.5	11.0	18.9	55.7
	Final	5.4	14.1	24.4	55.6
Early spring 2011	Initial	5.7	10.4	17.9	55.6
	Final	5.4	12.2	21.1	56.3
Late spring 2011	Initial	5.6	12.2	21.1	58.5
	Final	5.4	14.4	24.8	58.4

Table 8. Soil mineral N concentrations (0-10 cm.) per sampling periods (n=1)

Hours after application	2009 Winter		2011 Winter		2011 Early spring		2011 Late spring	
	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N
mg kg ⁻¹ of dry soil								
0	0.4	12.8	0.6	13.5	0.8	10.6	0.9	14.5
2	0.5	14.7	0.8	8.6	0.8	15.3	13.8	7.2
6	1.3	22.4	1.0	11.0	1.7	36.6	37.5	12.9
24	3.5	10.1	1.3	26.8	2.3	22.1	0.7	15.9
48	2.4	15.0	1.4	51.4	1.8	53.4	1.2	44.6
96	7.0	18.2	7.5	16.2	9.0	44.1	0.8	84.9
168	23.7	44.4	1.2	39.7	1.1	43.9	0.8	37.9

Table 9. Temperature, rainfall and wind velocity data for each experiment

Experiments	Mean temperature (and range)	Cumulative rainfall	Mean wind velocity (and range) ^a
	°C	mm.	m s ⁻¹
Winter 2009	9.4 (-2.0 - 18.6)	19.2	3.6 (1.0 - 4.6)
Winter 2011	8.7 (6.9 - 10.3)	36.1	1.7 (0.6 - 3.0)
Early spring 2011	9.7 (7.4 - 11.0)	34.2	1.2 (0.6 - 2.1)
Late spring 2011	13.9 (11.1 - 15.9)	2.1	1.4 (0.6 - 2.0)

^aMeasured at 2.0 m height.

3.4 Results and discussion

The total N contents of applied slurries were similar for all the experiments at 1.5 kg t⁻¹, with an ammoniacal N representing between 13 to 33% of the total N (Table 6). Not all this ammoniacal N was lost in the NH₃ volatilization process; some part could be remained available for soil biological processes (Sommer et al., 2006; 1991). Slurry DM content was the greatest for the winter 2009 application and the lowest for 2011 winter application, being in the range of the typical DM slurry applications to grasslands for the area (Salazar et al., 2003; 2007).

Bourdin et al. (2014) indicated that NH₃ fluxes increase with increasing DM content in liquid manures. Higher solids content can lead to sealing soil pores, reducing the infiltration rate into the soil and potentially increasing NH₃ volatilization. Sommer and Olesen (1991) observed that dilution of slurry from 12% to 4% DM content could reduce NH₃ emissions. Other properties such as slurry pH, OM and C content were similar for all experiments (Table 6).

Initial soil pH and CEC was similar for all the experiments (5.3-5.7 and 55.6-59.8 cmol(+) kg⁻¹ for pH and CEC respectively; Table 7). However effective cation exchange capacity (CECe) may be lower than the CEC registered during the trials. Variations in soil OM content (Table 7) may be because different grasslands were used for each assay. Slight variations could also be due to changes in soil water availability, increase of the clay proportion in the micro sampling sites or variations of texture in the soil surface (0-10 cm.). Beside final N content in soil was the greatest for 2011 late spring application (Table 8).

Mean ambient air temperature was similar for the two winters (2009 and 2011) and the early spring (2011) experiments, but higher for the late spring experiment (2011) (Table 9). The greatest amount of rainfall occurred during the 2011 winter experiment, followed closely by the 2011 early spring experiment, with very little rainfall during the 2011 late spring experiment. Wind velocity was generally low, being the highest in the 2009 winter experiment (Table 9).

Nitrogen losses due NH₃ volatilization were greater from the spring than winter applications, with mean losses of 8 and 18% of the total N applied and 21 and 81% of TAN applied for winter and spring experiments, respectively (Table 10). Total N lost due NH₃ volatilization per season reached a maximum in 2011 springs applications. Results are within the range reported elsewhere (e.g. Sommer et al., 2006; Misselbrook et al., 2005; 2004; 2002; Sommer and Hutchings, 2001). These losses expressed as a percentage of TAN applied, which being the more readily available slurry N might be considered as the fertilizer N equivalent, are greater than losses

measured from urea N applications in the same area, given as 4.6 and 19.5% of urea-N applied for winter and spring, respectively (Salazar et al., 2012a).

Emission rates were greatest in the first sampling period (0-2 h) for all experiments, and then declined to reach background values generally within 24-48 h (Figure 15). This could be explained because TAN is easily transform into NH_3 which is rapidly emitted to the atmosphere provoking the loss of most of the applied N in these few hours (Sommer and Hutchings, 1995). The highest initial emission rate across all experiments was observed following the late spring 2011 application ($4.3 \text{ kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ h}^{-1}$), while the lowest was following the winter 2011 application ($0.7 \text{ kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ h}^{-1}$; Figure 15), both within the first hours after slurry application. This results are according with published data which describes that NH_3 emissions are higher immediately after the slurry application and then rapidly decline within 12-24 hours, followed by low rates of N loss for another 5-10 days (e.g. Kurvits and Marta, 1998; Eckard et al., 2003).

Table 10. Cumulative ammonia volatilization losses ($\text{kg NH}_3\text{-N ha}^{-1}$)

Season and year	Measurement period	Measured loss		
		kg N ha^{-1}	Total N %	TAN ^a %
Winter 2009	7 - 14 September	7.6	7.0	22.4
Winter 2011	9 - 16 September	6.0	8.2	33.6
Early spring 2011	27 September - 4 October	15.8	15.5	87.8
Late spring 2011	29 October - 6 December	20.1	20.5	74.3

^aTAN= Total ammonical nitrogen.

The average volatilization rate was higher during spring experiments than winter ones (0.6 and $0.2 \text{ kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for spring and winter experiments, respectively) (Figure 15). Besides, in all experiments NH_3 emission reached background levels by the end of the evaluation period. This pattern could be the result of the developing of a solid crust in the surface of the soil/plants, the infiltration of the liquid part of slurry into the soil or a soil pH reduction as time passes from the slurry application day (Misselbrook et al., 2005; Sommer et al., 1991).

Within 24 h of the slurry application, 50, 69, 61 and 73% of the total emission had been reached for winter 2009 and 2011, early and late spring 2011 experiments respectively. This pattern of emission is in agreement with that typically reported, where up than 50% of total emission is commonly lost within the first 12 h (Sommer and Hutchings, 2001) and with Lewis et al. (2003) and Meisinger and Jokela (2000) who found that up to 70% of the N total lost occurs within the first day after slurry application. Although properties of the applied slurry and soil and climate conditions will influence the loss pattern (Sommer et al., 2003; 1991).

In the present study, mean ambient temperature was similar for the winter and early spring experiments, while greater for the late spring experiment (Table 9). However, emissions for both spring experiments were greater than for both winter experiments (Table 10), so temperature alone does not explain these differences. The impact of rainfall will depend on both amount and timing in relation to the slurry applications. Rainfall soon after application would wash

slurry from the grass leaf surfaces, reducing the overall emitting surface area, and in sufficient quantity might be expected to increase slurry infiltration into the soil (e.g. Misselbrook et al., 2005b).

One, two and one important rain episodes ($>10 \text{ mm d}^{-1}$) were registered in the 2009 winter, 2011 winter and 2011 early spring experiments respectively (Figure 15). The greater total amounts of rainfall occurred during the 2011 winter and early spring experiments, with very little rainfall during the 2011 late spring experiment (Table 9).

The fall water of the three first experiments could help in the dissolution of the applied slurry and the nutrients movement in the soil (Bussink and Oenema, 1996; Black et al., 1987). However, in the present study the early spring application received significant rainfall amounts in the hours following application (Figure 15), but was associated with the greatest emission (expressed as % of TAN applied), although the initial emissions rate was certainly reduced in comparison with the later spring application.

Arguably, infiltration of slurry into the soil is the most important factor influencing cumulative emission following an application event. Once in the soil, the TAN content of the slurry can be bound to the cation exchange sites within the soil, and the longer diffusion pathway for any free NH_3 to reach the turbulent air above the soil surface will greatly reduce emission rates. Infiltration rate will depend on both slurry (particularly DM content) and soil characteristics (Misselbrook et al., 2005c; Sommer et al., 2006).

Beside, the effect of wind velocity could have been masked by the interaction of soil and climate conditions influence according to Sommer et al. (2004; 1991) who suggested that only greater wind speeds resulted in higher emissions for short periods of time, generally just when an increase of the mass transfer and air exchange between the NH_3 in the soil surface and the NH_3 in the atmosphere happen.

As the range in slurry DM contents in the present experiments was not large (Table 6), differences in soil conditions at the different application times may have been important, with soils being more sorptive under winter than spring application conditions. Some high OM content soils, such as the Andosols of the study area, exhibit water repellency in response to the moisture content (e.g. Cuevas, 2006; Doerr et al., 2000; Ellies et al., 1996). The longer residence time of the slurry on the soil surface for the spring experiments would explain the higher observed cumulative emissions.

After surface application, components of the slurry (e.g. urea, organic metabolites and ammonium), are subjected not only to volatilization, but also mineralization, nitrification, denitrification and leaching, depending on the prevailing soil and climate conditions (Mizota et al., 2006). The supply of a labile fraction of organic C and N after slurry infiltration stimulates the soil microbial biomass activity (Chang et al., 2007; Hatch et al., 2002; Ndayegamrye and Cote, 1989). However, the influence of soil microbial biomass on NH_3 emission is likely to be small because the major part of the volatilization occurs before the slurry enters the soil and the subsequent microbial processes, with the exception of immobilization, occur over a longer timescale than the volatilization process (Sommer et al., 2003).

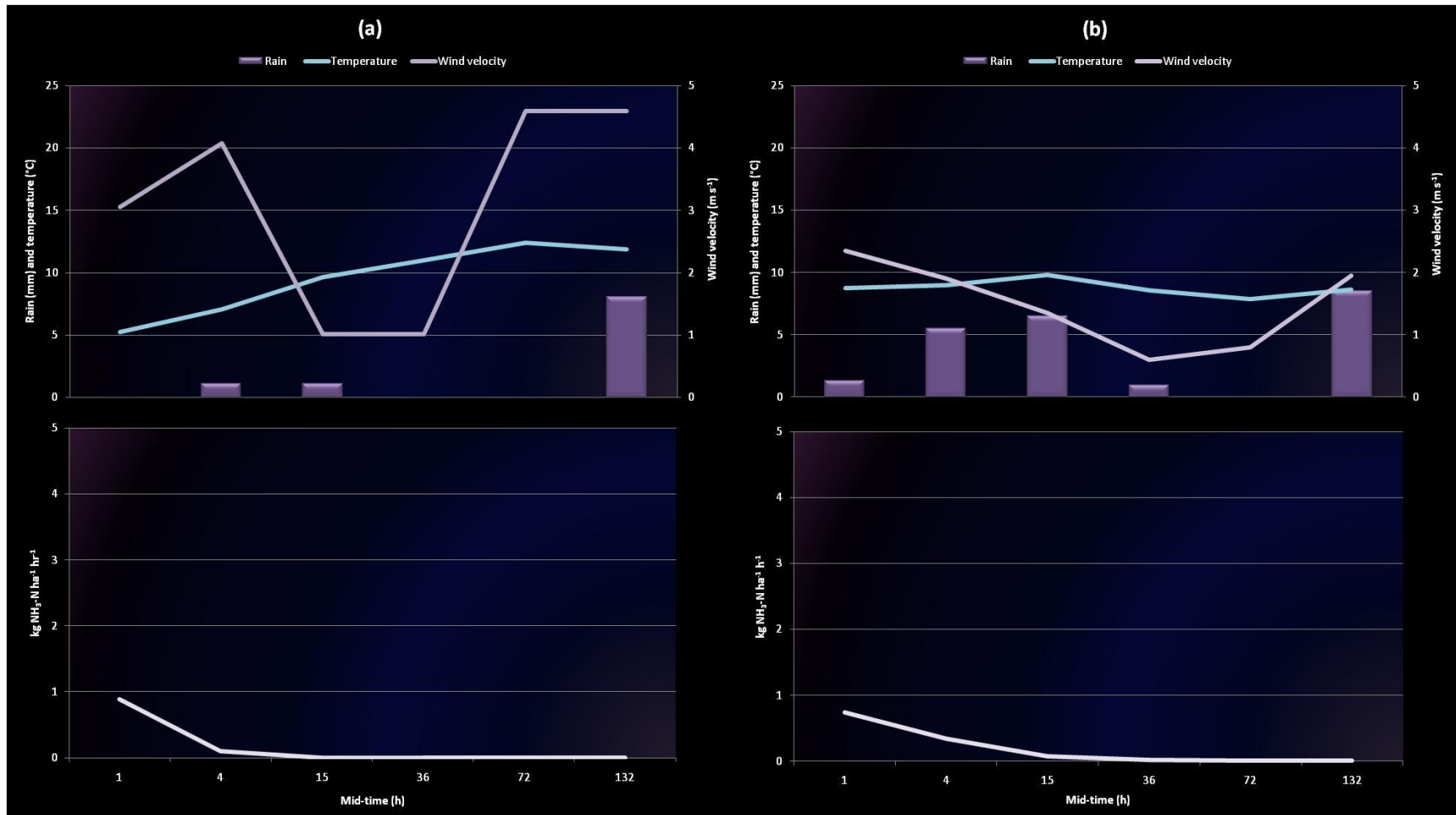
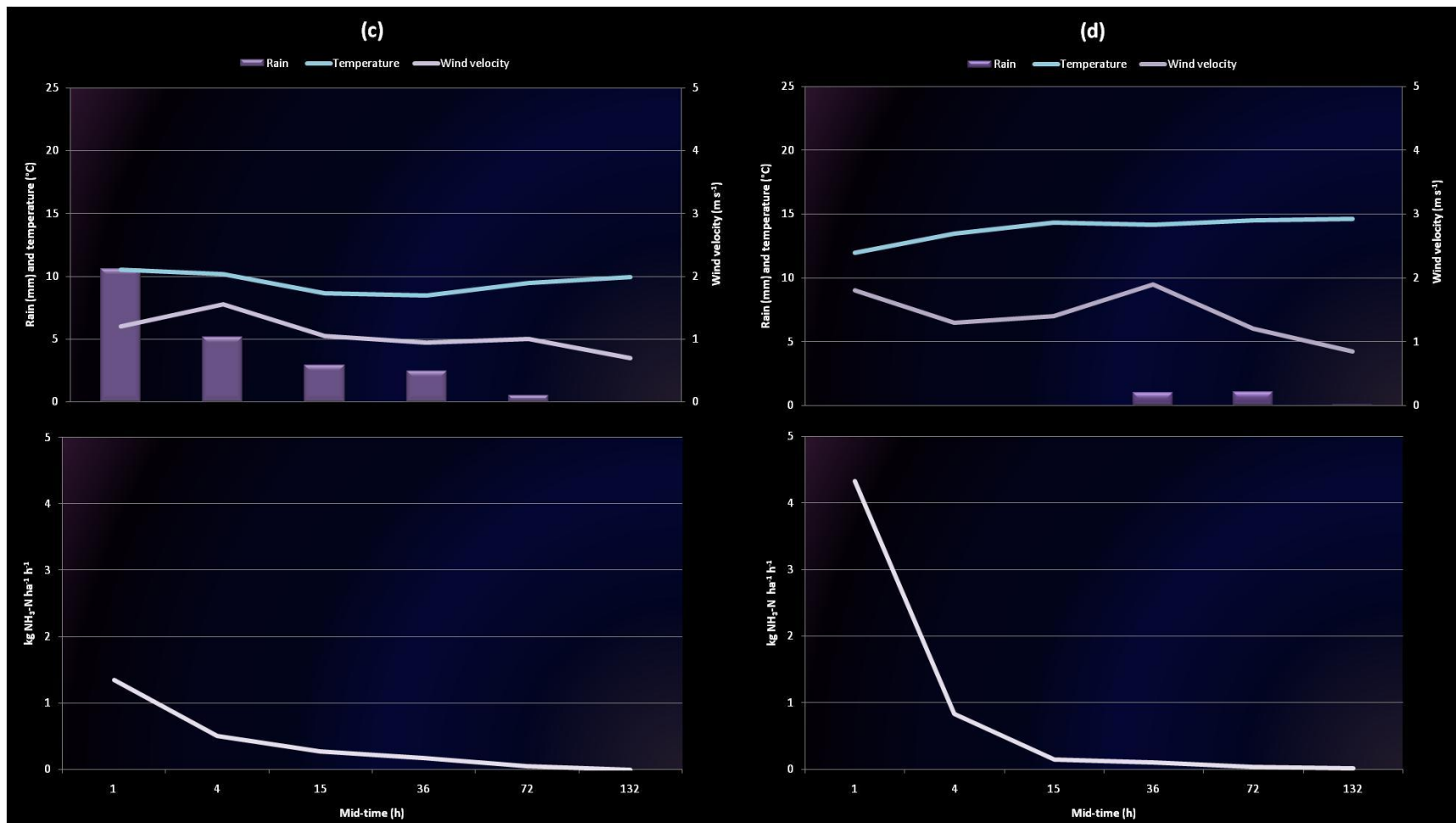


Figure 15. Ammonia emission rate ($\text{kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{h}^{-1}$) following slurry applied to grasslands on Andosols of Southern Chile in a) winter 2009; b) winter 2011; c) early spring 2011; d) late spring 2011. Mean ambient air temperature ($^{\circ}\text{C}$), mean daily wind velocity (m s^{-1}) and daily rainfall (mm) for each experiment are also shown



Continuation of Figure 15

In addition, results reported elsewhere (e.g. Huygens et al., 2008, 2007; 2005; Alfaro et al., 2006) suggests that Southern Chilean Andosols are very retentive of bioavailable N, particularly in the upper soil layers due to the C and OM content influence (Cárdenas et al., 2013), with very low NO_3^- leaching losses and low N_2O emissions following slurry applications. In this regard a N leaching study, carried out for three years in an Andosol of Southern Chile, indicated that despite the high N rate ($400 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$) and application time, N leaching losses were very small with cumulative average N leaching losses of only 2.7 and $2.6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ for slurry and urea treated plots, respectively (Martínez-Lagos et al., 2013; Salazar et al., 2012b). In the other hand, Vistoso et al. (2012) applying urea fertilizer (40 kg N ha^{-1}) to the same type of soil during an autumn season trial (8 weeks), found N losses as N_2O -N emissions of only 0.114%. This value is almost one-tenth of the current default IPCC value used in the Chilean green house gas (GHG) inventory.

The high C (10-14%) and OM content (18-25%) (Table 7) suggests a high soil biomass activity, as reported by Dixon et al. (2011), explaining the generally low ammonium concentrations in the soil over the experimental period (Table 8). This further supports the hypothesis that NH_3 emissions occurred in the present study primarily from the slurry prior to infiltration into the soil.

The results obtained during the experiments (winter average losses of 8% and 28% of total N and TAN, respectively; and spring average losses of 18% and 81% of total N and TAN, respectively) showed that NH_3 volatilization is an important pathway of N loss in fertilized grasslands of Southern Chile. This implied that measurement to reduce N loss due NH_3 volatilization could be a key management practice to improve N use efficiency in local grasslands. However, there is no legislation currently in Chile regarding slurry application timings, rates or methods, but as NH_3 emissions could represent the major N loss pathway, it is important from both an agronomic and environmental perspective that mitigation strategies are developed and decision support tools are made available for use by farmers.

Management practices has been implemented in other countries to reduce NH_3 volatilization emission during slurry applications, such as the reduction of the slurry DM content (e.g. mechanical separation), physical incorporation or direct injection of the slurry in the soil, and changes in the livestock diet (Martínez-Lagos et al., 2010; Mattila and Joki-Tokola, 2003; Sommer and Hutchings, 1995). However, the implementation of some of these measures could have implications in other ways of N losses. Therefore, these practices should be evaluated and implemented on local dairy farms in order to improve farm N efficiency and to reduce the negative impacts to the wider environment when slurry is applied to grasslands.

The results presented in the present study represent the first data for Chile under field conditions regarding the use of slurry on grasslands and its NH_3 emission. These data are useful for the determination of local emission factors that can be used in the Chilean NH_3 emission inventory (e.g. Martínez-Lagos et al., 2010).

3.5 Conclusions

Ammonia volatilization is an important pathway of N loss in cattle slurry fertilized grasslands of Southern Chile. Nitrogen losses via NH_3 volatilization were much greater following spring compared to winter slurry applications to grassland, representing 21 and 16% of the total N applied in late and early spring, and 8 and 7% in 2011 and 2009 winter applications, respectively. As a percentage of the TAN applied losses were higher being equivalent up to 88% during early spring application. Most of the NH_3 occurs within the first hours after slurry application, representing more than 50% of the total emissions within the 24h.

Dairy slurry can be an important nutrient source in agricultural grasslands, however NH_3 emissions can be high in Andosols of Southern Chile when is used as N source. The inefficient management of the slurry could lead to nutrient losses to the wider environment, where N fluxes could be affected on pristine ecosystems. The incorporation of best management practices (e.g. selection of appropriate time, rate and application techniques in addition to soil and climate conditions) could reduce N losses through NH_3 volatilization to the environment, increasing the grassland productivity due to more efficient use of available N on farms.

3.6 References

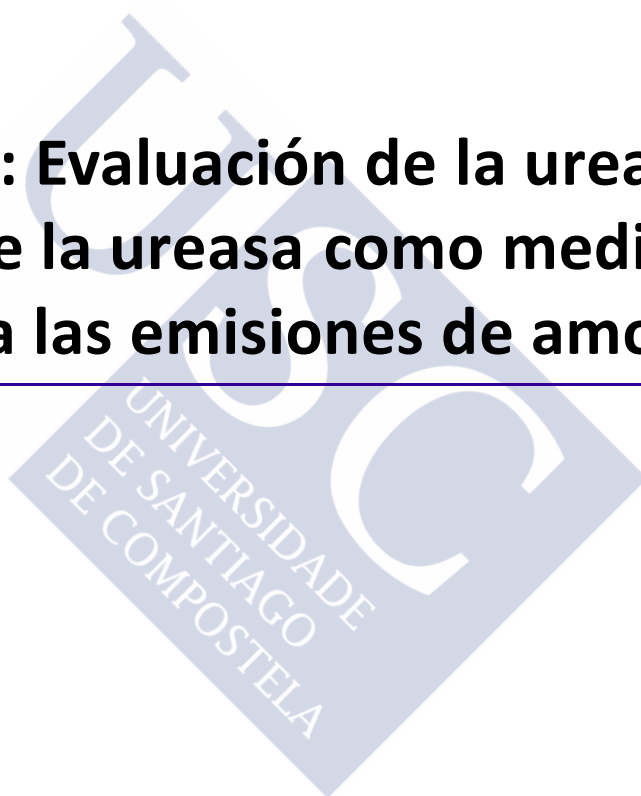
- Alfaro, M., Salazar, F., Endress, D., Dumont, J. and A. Valdevenito. 2006. Nitrogen leaching losses on a volcanic ash soil as affected by the source of fertilizer. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 6:54-63.
- Alfaro, M. and F. Salazar. 2005. Ganadería y contaminación difusa, implicancias para el sur de Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 65:330-340.
- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th edition. Association of Official Agricultural Chemist, Washington, DC, USA.
- Beusen A., Bouwman, A., Heuberger, P., Van Drecht, G. and K. Van Der Hoek. 2008. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmospheric Environment* 42:6067-6077.
- Black, A., Sherlock, R. and N. Smith. 1987. Effect of timing of simulated rainfall on ammonia volatilization from urea applied to soil of varying moisture content. *Journal of Soil Science* 38:679-687.
- Bourdin, F., Sakrabani, R., Kibblewhite, M. and G. Lanigan. 2014. Effect of slurry dry matter content, application technique and timing on emissions of ammonia and greenhouse gas from cattle slurry applied to grassland soils in Ireland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 188:122-133.
- Bouwman, A., Boumans, L. and N. Batjes. 2002. Estimation of global NH_3 volatilization loss from synthetic fertilizers and mineral manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochemical Cycles* 16(2):8.1-8.15.
- Bouwman, A., Lee, D., Asman, W., Dentener, F., VanderHoek, K. and J. Olivier. 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11: 561-587.
- Bussink, D. and O. Oenema, 1996. Differences in rainfall and temperature define the use of different types of nitrogen fertilizer on managed grassland in UK, NL and Eire. *Net. Journal of Agricultural Sciences* 317-339.
- Cárdenas, L., Hatch, D., Scholefield, D., Jhurrea, D., Clark, I., Hirsch, P., Salazar, F., Rao-Ravella, S. and M. Alfaro. 2013. Potential mineralization and nitrification in volcanic grassland soils in Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 59:380-391.
- Chang, E., Chung, R. and Y. Tsai. 2007. Effect of different application rates of organic fertilizer on soil enzyme activity and microbial population. *Soil Science and Plant Nutrition* 53:132-140.
- Cuevas, J. 2006. Organic matter and management effect over hydrophobicity in volcanic ash soils. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 6:13-27.
- CIREN. 2005. Descripciones de suelos, materiales y símbolos. Estudio agrológico X Región, Tomo II. P. 412. Publicación N° 123. Centro de Información de Recursos Naturales (CIREN), Santiago, Chile.
- Denmead, O., Simpson, J. and J. Freney. 1977. Direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. *Soil Science Society of America Journal* 41:1001-1004.
- Di Castri, F. y E. Haek. 1976. Bioclimatología de Chile. Vicerrectoría Académica de la Universidad Católica de Chile, Inscripción N° 45.477, P. 163.

- Dixon, E., Cárdenas, L., Alfaro, M., Salazar, F. and D. Hatch. 2011. High rates of nitrogen cycling in volcanic soils from Chilean grasslands. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25:1-6.
- Doerr, S., Shakesby, R. and R. Walsh. 2000. Soil water repellency: its causes, characteristics and hydrogeomorphological significance. *Earth-science Reviews* 51: 33-65.
- Eckard, R., Chen, D., White, R. and D. Chapman. 2003. Gaseous nitrogen loss from temperate perennial grass and clover dairy pastures in south-eastern Australia. *Australian Journal of Agricultural Research* 54:561-570.
- Ellies, A., Grez, R. and C. Ramírez. 1996. Efecto de la materia orgánica sobre la capacidad de humectación y las propiedades estructurales de algunos suelos de la zona centro sur de Chile. *Agro Sur*, 24:48-58.
- Erisman, J., Bleeker, A., Galloway, J. and M. Sutton. 2007. Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution* 150:140-149.
- Hatch, D., Sprosen, M., Jarvis, S. and S. Ledgard. 2002. Use of labeled nitrogen to measure gross and net rates of mineralization and microbial activity in permanent pastures following fertilizer applications at different time intervals. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16:2172-2178.
- Huygens, D., Roobroeck, D., Cosyn, L., Salazar, F., Godoy, R. and P. Boeckx. 2011. Microbial nitrogen dynamics in south central Chilean agricultural and forest ecosystems located on an Andisol. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 89:175-187.
- Huygens, D., Boeckx, P., Templer, P., Paulino, L., Van Cleemput, O., Oyarzún, C., Muller, C. and R. Godoy. 2008. Mechanisms for retention of bioavailable nitrogen in volcanic rainforest soils. *Nature Geoscience* 1:543-548.
- Huygens, D., Rütting, T. and P. Boeckx. 2007. Soil nitrogen conservation mechanisms in a pristine south Chilean Nothofagus forest ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry* 39:2448-2458.
- Huygens, D., Boeckx, P. and O. Van Cleemput. 2005. Aggregate and soil organic carbon dynamics in south Chilean Andisols. *Biogeosciences* 2:159-174.
- Hyde, B., Carton, O., O'Toole, P. and T. Misselbrook. 2003. A new inventory of ammonia emissions from Irish agriculture. *Atmospheric Environment* 37:55-62.
- IUSS. 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006; a framework for international classification, correlation and communication. Working Group WRB. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, Italy.
- Keeney, D. and D. Nelson. 1982. Nitrogen inorganic forms. In: *Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy Monographs No. 9, 2nd edition. ASA-SSSA, Madison, Wisconsin, USA, P. 643-698.
- Leuning, R., Freney, J., Denmead, O. and J. Simpson. 1985. A Sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* 19(7):1117-1124.
- Lewis, D., McGechan, M. and I. McTaggart. 2003. Simulating field-scale nitrogen management scenarios involving fertilizer and slurry applications. *Agricultural Systems* 76:159-180.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013. Lixiviación de nitratos en suelos volcánicos del sur de Chile por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. *Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS)*. XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2010. Inventory of ammonia emissions from livestock production in the Los Lagos and Los Rios Regions, Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70(1):95-103.
- Mattila, P. and E. Joki-Tokola. 2003. Effect of treatment and application technique of cattle slurry on its utilization by ley: Slurry properties and ammonia volatilization. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 65:221-230.

- Meisinger, J. and W. Jokela. 2000. Ammonia volatilization from dairy and poultry manure. Pages 334–354 in *Managing, Nutrients and Pathogens from Animal Agriculture*. NRAES-130, Natural Resource, Agriculture, and Engineering Service, Ithaca, NY.
- Misselbrook, T., Nicholson, F. and B. Chambers. 2005a. Predicting ammonia losses following the application of livestock manure to land. *Bioresource Technology* 96:159-168.
- Misselbrook, T., Nicholson, F., Chambers, B. and R. Johnson. 2005b. Measuring ammonia emissions from land applied manure: an intercomparison of commonly used samplers and techniques. *Environmental Pollution* 135:389-397.
- Misselbrook, T., Scholefield, D. and R. Parkinson. 2005c. Using time domain reflectometry to characterize cattle and pig slurry infiltration into soil. *Soil Use and Management* 21:167-172.
- Misselbrook, T., Sutton, M. and D. Scholefield. 2004. A simple process-based model for estimating ammonia emissions from agricultural land after fertilizer applications. *Soil Use and Management* 20:365-372.
- Misselbrook, T., Smith, K., Johnson, R. and B. Pain. 2002. Slurry application techniques to reduce ammonia emissions: results of some UK field-scale experiments. *Biosystems Engineering* 81:313-321.
- Mizota, C., Yamaguchi, Y. and K. Noborio. 2006. Microbial transformation of nitrogen in cattle slurry as applied to an Andisol grassland. *Journal of the Japanese Society of Soil Physics* 104:13-26.
- Ndayegamye, A. and D. Cote. 1989. Effect of long-term pig slurry and solid cattle manure application on soil chemical and biological properties. *Canadian Journal of Soil Science* 69: 39-47.
- Núñez, P., Demanet, R., Misselbrook, T., Alfaro, M. and M. Mora. 2010. Nitrogen losses under different cattle grazing frequencies and intensities in a volcanic soil of Southern Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:237-250.
- Sadzawka, A. 1990. Métodos de análisis de suelos. P. 20. Serie La Platina Nº 16, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Santiago, Chile.
- Sadzawka, A., Carrasco, M., Demanet, R., Flores, H., Grez, R., Mora, M. and A. Neaman. 2007. Métodos de análisis de tejidos vegetales. P. 139. Segunda edición. Serie La Platina Nº 40, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Santiago, Chile.
- Salazar, F. 2012. Manual de manejo y utilización de purines de lechería. Consorcio Lechero/ Fundación para la Innovación Agraria (FIA). P. 119.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012a. Ammonia emissions from urea application to permanent pasture on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 61:395-399.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012b. Low nitrogen leaching losses following a high rate of dairy slurry and urea application to pasture on a volcanic soil in Southern Chile. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160:23-28.
- Salazar, F., Dumont, J., Chadwick, D., Saldaña, R. and M. Santana. 2007. Characterization of Dairy Slurry in Southern Chile Farms. *Agricultura Técnica* 67(2):155-162.
- Salazar G., Casanova, M. y W. Luzio. 2005. Correlación entre World Reference Base y Soil Taxonomy para los suelos de la X Región de Los Lagos de Chile. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 5(2):35-45.
- Salazar, F., Dumont, J., Santana, M., Pain, B., Chadwick, D. and E. Owen. 2003. Prospección del manejo y utilización de efluentes de lecherías en el sur de Chile. *Archivos de Medicina Veterinaria* XXXV(2): 215-225.
- Searle, P. 1984. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen, a review. *Analyst* 109: 549-568.
- Sogaard, H., Sommer, S., Hutchings, N., Huijsmans, J., Bussink, D. and F. Nicholson. 2002. Ammonia volatilization from field-applied animal slurry and the ALFAM model. *Atmospheric Environment* 36:3309-3319.

- Soil Survey Staff. 2010. Keys to Soil Taxonomy. 11th. ed. USDA. Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA.
- Sommer, S., Jensen, L., Clausen, S. and H. Sogaard. 2006. Ammonia volatilization from surface-applied livestock slurry as affected by slurry composition and slurry infiltration depth. *Journal of Agricultural Science* 144:229-235.
- Sommer, S., Schjoerring, J. and O. Denmead. 2004. Ammonia Emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82: 558-622.
- Sommer, S., Genermont, S., Cellier, P., Hutchings, N., Olesen, J. and T. Morvan. 2003. Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. *European Journal of Agronomy* 19: 465-486.
- Sommer, S. and N. Hutchings. 2001. Ammonia emission from field applied manure and its reduction e invited paper. *European Journal of Agronomy* 15:1-15.
- Sommer, S. and N. Hutchings. 1995. Techniques and strategies for the reduction of ammonia emission from agriculture. *Water Air Soil Pollution* 85:237-248.
- Sommer, S., Olesen, J. and B. Christensen. 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *Journal of Agricultural Science* 117:91-100.
- Sommer, S. and J. Olesen. 1991. Effects of dry matter content and temperature on ammonia loss from surface-applied cattle slurry. *Journal of Environmental Quality* 20:679-683.
- Vistoso, E., Alfaro, M., Saggari, S. and F. Salazar. 2012. Effect of nitrogen inhibitors on nitrous oxide emissions and pasture growth following an autumn application in a volcanic soil. *Chilean Journal of Agricultural Research* 72(1):133-139.

Capítulo 4: Evaluación de la urea con inhibidor de la ureasa como medida de mitigación a las emisiones de amoniaco





Resultados publicados en:

- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2014. Ammonia emission from a permanent grassland on volcanic soil after the treatment with dairy slurry and urea. *Atmospheric Environment* 95:591-597.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013. Factores de emisión de amoníaco por la aplicación de fertilizantes en praderas del Sur de Chile. *Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.*

Ammonia volatilization following application of dairy slurry, urea and urea with a urease inhibitor to permanent grasslands on Andosols of Southern Chile

Volatilización de amoníaco por la aplicación de purín bovino lechero, urea y urea con inhibidor de la ureasa a praderas permanentes en Andosoles del sur de Chile

4.1 Abstract

Ammonia (NH_3) is an air pollutant largely emitted from agricultural activities including the application of livestock manures and fertilizers to grassland. This gas has been linked with important negative impacts on natural ecosystems. In Southern Chile, the use of inorganic and organic fertilizers (e.g. slurries) has increased in cattle production systems over recent years, heightening the risk of N losses to the wider environment. The objectives of this study were to evaluate on permanent grasslands on Andosols of Southern Chile 1) the N loss due to NH_3 volatilization following surface application of dairy slurry and urea fertilizer and 2) the effect of a urease inhibitor on NH_3 emissions from urea fertilizer application. Small plot field experiments were conducted over spring, fall, winter and summer seasons over a four year study, using a system of wind tunnels to measure NH_3 emissions. Ammonia losses ranged from 1.8% (winter) to 26.0% (fall) and 3.1% (winter) to 20.5% (summer) of total N applied for urea and slurry, respectively. Based on the readily available N applied (ammoniacal N for dairy slurry and urea N for urea fertilizer), losses from dairy slurry were much greater, at 16.1 and 82.0%, for winter and summer, respectively. The use of a urease inhibitor proved to be an effective option to minimize the N loss due NH_3 volatilization from urea fertilizer, with a significant average reduction ($p < 0.05$) of 71% across all seasons. The results of this and other recent studies regarding N losses suggest that NH_3 volatilization is the main pathway of N loss from grassland systems in Southern Chile when urea and slurry are used as N source. The use of good management practices, such as the inclusion of a urease inhibitor with urea fertilizer could have a beneficial impact on reducing N losses due NH_3 volatilization and the environmental and economic impact of these emissions.

4.2 Introduction

Agriculture is the main source of ammonia (NH_3) emissions to the atmosphere, accounting for more than 90% of the total NH_3 emissions in Europe (Erisman et al., 2008) and more than 50% of the global NH_3 emissions (Bouwman et al., 1997). In agricultural systems, NH_3 emissions derive mainly from livestock excreta and subsequent manure management and from field applied N fertilizers (Beusen et al., 2008). Volatilized NH_3 can be the cause of important environmental impacts such as soil acidification and eutrophication with subsequent loss of biodiversity, the formation of acid fine particulates with impacts on human health, and secondary emissions of nitrous oxide (N_2O) following deposition (Erisman et al., 2008; Asman et al., 1998).

Dairy production systems in Southern Chile are predominantly grazing based, with mineral and organic fertilizations all year round. Dairy slurry is usually used as a source of nutrients in local grasslands, either alone or as a complement to inorganic fertilizers (Salazar et al., 2003). Cattle production is estimated to contribute >85% of total agricultural NH_3 emissions for this area (Martínez-Lagos et al., 2010). Nitrogen (N) fertilization to grasslands has increased in the last decade in Southern Chile, in order to achieve higher milk yields and stocking rates (Alfaro and Salazar, 2005).

Throughout the world, urea is the predominant source of inorganic N used in agriculture accounting for 50% of the total world fertilizer N consumption (Sanz-Cobena et al., 2008). In order to reduce nutrient losses, there is an interest in the development and use of stabilized N fertilizers associated with urease inhibitors. The inhibitor delays the hydrolysis of urea to ammonium N, allowing the urea to infiltrate into the soil by diffusion or convection (Trenkel, 2010) prior to significant losses through NH₃ volatilization. The application of urea fertilizer plus urease inhibitor has proven to be very effective depending on management and environmental conditions (Sommer et al., 2004).

Internationally, there have been a number of efforts aimed at achieving NH₃ emission reductions (e.g. the Gothenburg Protocol under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution of the United Nations). However in Chile there is currently no legislation to control NH₃ emissions from agricultural sources and there are few published data regarding NH₃ losses specific to Chilean soils (e.g. Martínez-Lagos et al., 2013; 2010; Salazar et al., 2012a; Núñez et al., 2010; Casanova and Benavides, 2009).

The objectives of this study were to evaluate on permanent grasslands on Andosols of Southern Chile: 1) the N loss due to NH₃ volatilization following surface application of dairy slurry and urea fertilizer; and 2) the effect of a urease inhibitor on NH₃ emissions from urea fertilizer application.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Experimental site

The experiments were carried out on permanent grasslands, with no recent history (3 years) of N fertilization or livestock grazing, located at the Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA-Remehue) (40° 31'S, 73° 03'W, 65 m.a.s.l). A total of seven experiments were conducted between 2009 and 2012, with a different area being used for each experiment. The soil in the experimental area is an Andisol of the Osorno serie (CIREN, 2005; Salazar et al. 2005), classified in modern systems as Silandic Andosol (IUSS, 2007) and Typic Hapludand medial, mesic (Soil Survey Staff, 2010). The soil at the site has a high carbon (C) and organic matter (OM) content and low pH (Table 1; 2).

The climate is a typical Mediterranean cold weather (Di Castri and Haek, 1976); with a 39 year mean annual temperature of 11.2 °C and mean annual precipitation of 1.253 mm, according to INIA-Remehue meteorological station. The grassland was a permanent one, established by direct seeding. The grassland was predominantly perennial ryegrass (*Lolium perenne*) without irrigation, as commonly used in local grazing milk production systems.

4.3.2 Dairy slurry vs. urea fertilizer experiments

Comparisons between emissions from dairy slurry and urea fertilizer applications were made in 2009 spring, 2010 fall, 2010 winter and 2012 summer. Urea was used as the fertilizer N source in the experiments because it is the most commonly used mineral fertilizer among local farmers, mainly due to its lower cost (Salazar et al., 2003). The target application rate of fertilizers was equivalent to 100 kg of total N ha⁻¹, applied in one dressing. This was at the higher end of the range of typical application rates for a single dressing to grasslands for the region which may vary between 20-100 kg N ha⁻¹ (Salazar et al., 2003; 2007).

Three replicate plots (2 x 1 m each) with grass sward height of 5 cm were established for each treatment in a randomized block design for each experiment. In the 2012 summer experiment only two replicates were done as the three treatments were evaluated in the same trial. This was due to logistical aspects and because in previous experiments there were no major differences between results of each replicates for the different treatments.

Urea fertilizer was surface applied by hand and dairy slurry was applied using watering cans fitted with a small splash plate for slurry distribution across the plot (Figure 16). Dairy slurry was obtained directly from the slurry storage of the dairy unit located at INIA-Remehue (Figure 12). A slurry sample was taken 2 weeks prior to application in order to determine the application rate to use according to the slurry N content.

During application, further samples were collected and analyzed. Slurry dry matter (DM) content was determined by drying sub-samples of slurries at 105 °C until constant weight (Sadzawka, 1990). Total N was determined by Kjeldahl digestion (Gerhardt model Vapodest 5) according to the methodology described by AOAC (1990). Total ammoniacal N (TAN) content was analyzed by shaking 6 g of fresh dairy slurry with 100 ml of 2 M KCl for 1 h (Keeney and Nelson, 1982) followed by automated colorimetry (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands).

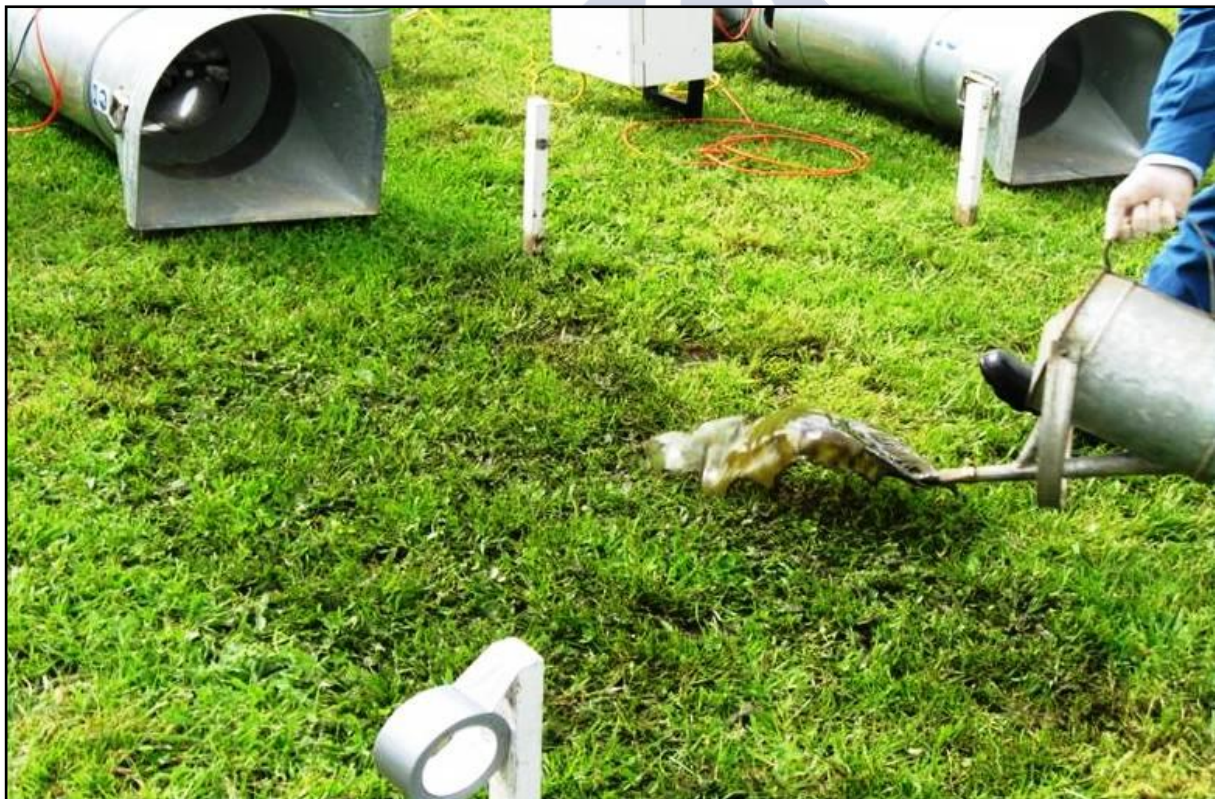


Figure 16. Application of dairy slurry in the experimental plots

Source: author's archives.

4.3.3 Urea fertilizer vs. urea plus an urease inhibitor experiments

Experiments comparing emissions from urea fertilizer and urea plus a urease inhibitor application were carried out during 2010 spring, 2011 fall, 2011 winter and 2012 summer. The urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric acid triamide (NBPT) was used as a commercially available coated urea product (trade name AmiNtec®). Fertilizers were surface applied by hand in one dressing, at a target rate of 100 kg of total N ha⁻¹. As well as in the slurry vs. urea fertilizer experiments, three replicate plots (2 x 1 m each) with grass sward height of 5 cm were set up in a randomized block design. As we mentioned before, in the 2012 summer trial only two replicates per treatment were used as slurry was evaluated in the same experiment.

4.3.4 Ammonia emission measurements

Ammonia emissions were evaluated using a system of small wind tunnels (Lockyer, 1984; Figure 17). Each wind tunnel comprises two parts; 1) a transparent section formed from a polycarbonate sheet (2,0 x 1,2 x 0,002 m) which is flexed and pinned to the soil along each 2 m edge to form a tunnel covering an area of 1 m² (0,5 x 2 m), and 2) a circular steel duct which contains a co-axial fan to draw air through the transparent section. The fan is fitted with speed control and the air flow rate is measured by a vane anemometer mounted in the steel duct and coupled to an air-speed indicator. Air flow through the tunnels was controlled at a constant rate of 1 m s⁻¹. The concentrations of NH₃-N in air entering and leaving the tunnels were measured by drawing air continuously from the inlet and outlet of each tunnel through absorption flasks containing orthophosphoric acid (0.002 M).

Ammonia emission measurements were conducted for 21 days following application in each experiment. Absorption flasks were changed every 24 h and, for the experiments involving slurry, an additional 2 changes during the first 24 h after application. Following exposure, samples from the flasks were diluted with deionised water and the extracts were stored at <4°C prior to analysis for ammonium (NH₄⁺-N) concentration using automated colorimetry (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands). Ammonia loss was calculated according to Misselbrook et al. (2005a) as the product of the total air volume flow during sampling period and the difference between NH₃ concentrations in the air entering and leaving the tunnel.

An independent samples t-test was used to determine statistically significant differences between results of the treatments during fall, winter and spring seasons. A one-way analysis of variance (ANOVA) was used to test for differences in the means of the three treatments results evaluated during 2012 summer experiment. Thereafter a post-hoc test (Tukey's HSD) was used to clarify which treatment in specific has significant differences among all treatments. All statistical analysis was done using Genstat 7,1.

4.3.5 Meteorological and soil data

Cover and surface temperature and evaporation measurements were also taken during evaluation periods using the INIA-Remehue meteorological station, located 300 m from the experimental site. Temperature inside the tunnels during experiments was not measure because elsewhere studies indicated very small differences, thus the effect of the canopy in the NH₃ volatilization is negligible according to Ryden and Lockyer (1985). Three soil samples (0-10 cm.) were collected at the beginning

and finish of each experiment. Selected properties (pH, C, OM, total N, N-NH_4^+ , N-NO_3^- , cation exchange capacity -CEC-) were analyzed according to Sadzawka (1990). Soil dry matter was only estimated at the N application time for all experiments and was determined by drying samples at 105 °C until constant weight (Sadzawka, 1990).

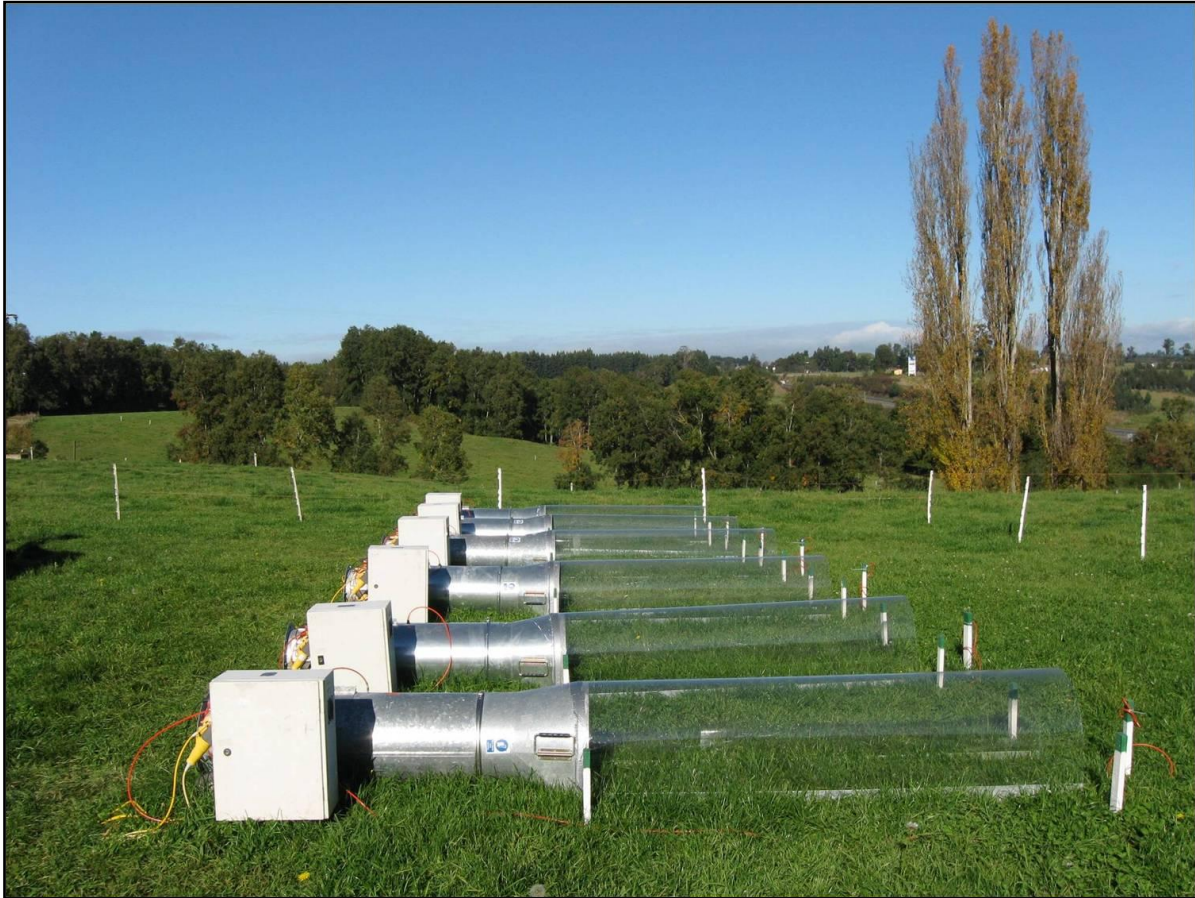


Figure 17. Small wind tunnels system at INIA-Remehue experimental area

Source: author's archives.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Dairy slurry properties, meteorological and soil data

The total N contents of applied slurries were similar for all the experiments ($0.8\text{-}1.2 \text{ kg ton}^{-1}$) with TAN representing between 12 to 38% of the total N. The DM content was greatest in 2012 summer application and lowest for 2010 winter application. Other properties such as slurry pH and OM were similar for all experiments (Table 11). The characteristics of the applied slurries are within the range for typical slurry applications to grasslands in the area (Salazar, 2012c; Salazar et al., 2007) and similar to the slurries produced in dairy grazing farms of South American countries (Salazar et al., 2010).

The slurries produced in Southern Chile are diluted, which is characteristic from dairy system based on pasture, where rainwater and cleaning water are an important source of slurry production on farms (Salazar et al., 2003). This low DM slurries easily infiltrated into the soil, which could reduce NH₃ volatilization by reducing contact of manure with the atmosphere (Misselbrook et al., 2005a; Sommer and Hutchings, 2001). Instead, higher DM content slurries could induce to greater NH₃ emissions (Bourdin et al., 2014; Sommer and Olesen, 1991).

Table 11. Characterization of dairy slurry applied in the experiments (fresh weight basis)

Parameter	Unit	Experiments*			
		2009 spring	2010 fall	2010 winter	2012 summer
pH		7.2 ± 0.02	7.4 ± 0.01	7.0 ± 0.01	6.9 ± 0.04
Dry matter	%	2.5 ± 0.12	3.1 ± 0.03	2.3 ± 0.06	4.7 ± 0.20
Organic matter	%	55.1 ± 0.37	52.7 ± 0.12	58.8 ± 0.38	64.4 ± 0.47
Kjeldahl N	kg ton ⁻¹	0.8 ± 0.05	1.2 ± 0.06	0.8 ± 0.01	1.2 ± 0.07
Organic N	kg ton ⁻¹	0.5 ± 0.05	0.9 ± 0.07	0.6 ± 0.01	0.9 ± 0.04
Ammoniacal N	kg ton ⁻¹	0.3 ± 0.00	0.3 ± 0.01	0.1 ± 0.00	0.3 ± 0.03

*n=3 samples in each experiment

Mean surface temperature ranged from 5.4-16.3 °C, the minimum in the 2011 winter and the maximum in the 2012 summer experiments, respectively. Mean evaporation value reached a maximum during the 2012 summer experiment, which was in response to the higher temperatures and dry conditions characteristic of this season of the year in the Southern Chile. Mean evaporation was very similar (3.6-3.7 mm) for the spring experiments, while evaporation values during winter/autumn applications remained low (Table 12).

In general some weather variables, such as temperature, can increase the evaporative factor which could influence the NH₃ emissions, as it provides energy and driving force for the soil-gas exchange (Meisinger and Jokela, 2000). The rate of NH₃ volatilization can increase with increasing temperature, and the magnitude of N loss highly depends on the transformations of the TAN in soil (Sommer et al., 2003). A greater temperature effect can be observed in the first hours after slurry application (e.g. Sommer and Hutchings, 2001; Sommer et al., 1991; Sommer and Olesen, 1991); however since urea fertilizer contains no TAN, there is not NH₃ immediately volatilized after application. This applied urea can absorb some water of the soil and air to produce TAN, which could be turned into NH₃ form afterwards (Sommer et al., 2004).

Higher soil DM percentages at the N application day were determined during 2012 summer, followed by spring and autumn, while lower DM percentages were registered during the winter seasons (Table 13). Initial soil pH and CEC were similar for all the experiments (5.7-6.5 and 45.0-65.6 cmol(+) kg⁻¹ for pH and CEC respectively). However, effective cation exchange capacity (CECe) may be lower than the CEC registered during the experiments. The total N content ranged from 24.0-64.9 ppm, being the minimum in the 2010 fall experiment and the maximum in 2011 fall experiment. The C and OM content of the soil was high for all experiments ranging between 9.6-12.4% and 16.6-21.4%, respectively (Table 13).

Table 12. Surface temperature, evapotranspiration and soil dry matter at time of N application for the experimental periods (\pm SE)

Experiment	Measurement Period	Mean surface temperature \pm SE and minimum/maximum values ($^{\circ}$ C)*	Mean actual evapotranspiration \pm SE (mm.)*	Soil dry matter at time of N application \pm SE (%)
Spring of 2009	25 Nov - 15 Dec	14.3 \pm 0.57 (9.3 - 17.9)	3.6 \pm 0.29	71.7 \pm 1.57
2010 fall	07 - 28 Apr	10.6 \pm 0.60 (5.9 - 14.4)	0.9 \pm 0.10	74.3 \pm 1.85
2010 winter	18 Aug - 08 Sep	8.5 \pm 0.55 (3.4 - 12.7)	1.2 \pm 0.13	48.8 \pm 0.29
2010 spring	15 Nov - 06 Dec	13.2 \pm 0.47 (10.1 - 19.7)	3.7 \pm 0.30	72.0 \pm 1.40
2011 fall	28 Mar - 17 Apr	11.7 \pm 0.47 (7.0 - 14.8)	1.6 \pm 0.10	72.5 \pm 1.58
2011 winter	21 Jun - 12 Jul	5.4 \pm 0.59 (1.3 - 9.9)	0.5 \pm 0.13	57.4 \pm 0.69
2012 summer	18 Jan - 08 Feb	16.3 \pm 0.37 (13.5 - 18.9)	5.3 \pm 0.35	82.2 \pm 0.87

* These data correspond to the values registered in the meteorological station and are referred to outside canopy conditions.

4.4.2 Effect of the type of N fertilizer on N losses due NH₃ volatilization

There was a large effect of the N source on the NH₃ emissions when fertilizers were surface applied to grassland in the different seasons of the year (Tables 14 and 15). Higher peak NH₃ emission rates were observed from slurry treated plots in comparison with urea fertilizer (Figure 18). Peak emission rates from the slurry occurred in the first sampling period (0-2h) for all experiments. The highest initial volatilization rate from slurry application across the four experiments was observed following the 2012 summer application, while the lowest was following the 2010 winter application (Figure 18). Ammonia volatilization rates from the slurry treated plots declined progressively until reaching background values within 24-48h of application. Within 24 h of the slurry application, 73, 58, 49 and 66% of the total emission had been reached for spring 2009, fall 2010, winter 2010 and summer 2012 experiments, respectively.

This pattern can be explained because immediately after spreading, the pH of the slurry can increase as a result of urea hydrolysis and degassing of carbon dioxide (CO₂) which leads in a high initial TAN concentration (Meisinger and Jokela, 2000). The length of this high pH and NH₄-N period varies with environmental conditions (Sommer et al., 2003). The decrease in emission rate observed during the experiments could be the result of the formation of a surface crust; infiltration of dissolved NH₄-N into soil and its adsorption onto soil colloids; and changes in pH and NH₄-N levels (Meisinger and Jokela, 2000). The observed emission pattern is in agreement with Stevens and Laughlin (1997) who found that 30-70% of the total NH₃ loss occurred in the first four to six hour, and 50-90% in the first day.

Table 13. Initial and final soil analysis (\pm SE)

Experiment	Treatments	Samples*	pH	C	OM	N	CEC
				%	%	ppm	cmol (+) kg ⁻¹
Spring of 2009	Urea and slurry	Initial	6.5 \pm 0.7	11.3 \pm 0.4	19.5 \pm 0.7	64.3 \pm 8.8	59.2 \pm 2.0
		Final in unfertilized soil**	nd	nd	nd	140.5 \pm 12.7	61.6 \pm 2.3
		Final in urea plots	nd	nd	nd	189.7 \pm 30.1	62.1 \pm 1.0
		Final in slurry plots	nd	nd	nd	101.6 \pm 14.3	62.6 \pm 1.7
Fall of 2010	Urea and slurry	Initial	6.2 \pm 0.3	11.7 \pm 0.9	20.1 \pm 1.5	24.0 \pm 4.8	nd
		Final in unfertilized soil**	6.1 \pm 0.2	12.7 \pm 0.9	21.9 \pm 1.5	45.1 \pm 2.9	nd
		Final in urea plots	6.2 \pm 0.3	10.7 \pm 0.4	18.5 \pm 0.7	56.2 \pm 12.8	nd
		Final in slurry plots	6.1 \pm 0.2	11.6 \pm 1.0	20.0 \pm 1.7	37.8 \pm 1.7	nd
Winter of 2010	Urea and slurry	Initial	5.7 \pm 0.0	12.4 \pm 0.4	21.4 \pm 0.7	26.5 \pm 2.5	nd
		Final in unfertilized soil**	5.7 \pm 0.0	11.7 \pm 0.2	20.1 \pm 0.4	23.7 \pm 1.8	nd
		Final in urea plots	5.5 \pm 0.0	12.6 \pm 1.4	21.7 \pm 2.4	48.1 \pm 2.7	nd
		Final in slurry plots	5.7 \pm 0.1	11.0 \pm 0.5	19.0 \pm 0.8	30.0 \pm 1.8	nd
Spring of 2010	Urea and urea plus urease inhibitor	Initial	5.8 \pm 0.0	11.6 \pm 0.4	20.0 \pm 0.7	35.2 \pm 1.3	53.7 \pm 0.6
		Final in unfertilized soil**	5.8 \pm 0.0	12.8 \pm 0.2	22.0 \pm 0.4	28.6 \pm 2.3	48.7 \pm 0.7
		Final in urea plots	5.9 \pm 0.1	11.5 \pm 0.2	19.8 \pm 0.4	31.1 \pm 2.8	50.0 \pm 0.7
		Final in urea plus urease inhibitor plots	5.8 \pm 0.0	11.1 \pm 0.6	19.1 \pm 1.0	28.8 \pm 0.1	49.6 \pm 1.0
Fall of 2011	Urea and urea plus urease inhibitor	Initial	5.7 \pm 0.0	10.6 \pm 0.4	18.3 \pm 0.7	64.9 \pm 8.9	65.6 \pm 2.4
		Final in unfertilized soil**	5.7 \pm 0.1	10.6 \pm 0.7	18.2 \pm 1.2	41.5 \pm 5.3	51.0 \pm 1.0
		Final in urea plots	5.7 \pm 0.1	9.8 \pm 0.5	16.9 \pm 0.8	69.4 \pm 16.0	51.8 \pm 0.7
		Final in urea plus urease inhibitor plots	5.7 \pm 0.1	9.6 \pm 0.2	16.6 \pm 0.3	80.3 \pm 12.1	52.4 \pm 0.7
Winter of 2011	Urea and urea plus urease inhibitor	Initial	5.8 \pm 0.0	9.6 \pm 0.2	16.6 \pm 0.3	34.6 \pm 3.3	45.0 \pm 0.1
		Final in unfertilized soil**	5.8 \pm 0.1	10.2 \pm 0.6	17.6 \pm 1.0	28.0 \pm 1.8	48.4 \pm 1.0
		Final in urea plots	5.6 \pm 0.1	10.3 \pm 0.8	17.7 \pm 1.4	59.6 \pm 9.5	47.8 \pm 0.7
		Final in urea plus urease inhibitor plots	5.6 \pm 0.1	10.3 \pm 0.5	17.8 \pm 0.9	51.2 \pm 8.4	47.6 \pm 1.0
Summer of 2012	Urea and urea plus	Initial	5.7 \pm 0.0	10.6 \pm 1.4	18.3 \pm 2.4	32.7 \pm 1.3	51.1 \pm 2.5
		Final in unfertilized soil**	5.7 \pm 0.1	9.2 \pm 0.2	15.9 \pm 0.4	34.0 \pm 9.4	53.6 \pm 0.9

urease inhibitor	Final in urea plots	5.7±0.2	9.2±0.1	15.8±0.1	59.2±15.0	52.9±1.4
	Final in urea plus urease inhibitor plots	5.4±0.4	9.9±0.2	17.0±0.4	57.8±23.7	52.8±0.9
	Final in slurry plots	5.8±0.1	9.1±0.1	15.7±0.1	27.0±1.8	54.5±0.7

* n=3 samples

** Unfertilized soil, belonging to the corridors between the treated plots.

nd= not determined



For urea fertilizer, peak emission rates occurred within 24-72 h for 2009 spring, 2010 fall and 2010 winter applications, but not until the twelfth day after application for the 2012 summer experiment (Figure 18; 19). This difference in emission pattern compared with the slurry applications can be explained because peak timing is highly dependent on the rate of hydrolysis, which is influenced by the moisture content around the urea granules and the fertilizer transformation process in soil (especially with the H⁺ changes) (Kissel et al., 2008; Sommer et al., 2003; Harrison and Webb, 2001; Ferguson et al., 1984). In our study, it is important to note that the method used (wind tunnels) excluded rainfall to the plots; however, on the grassland soil at the beginning of the trial there was sufficient surface moisture to allow the hydrolysis process to occur.

Table 14. Cumulative N volatilization losses as measured in the slurry vs. urea experiments

Experiment season and year	kg NH ₃ -N ha ⁻¹ ± SE		p [*]	% TAN ^{**}
	Urea	Dairy slurry		
2009 spring	25.3 ± 5.84	8.7 ± 1.74	<0.05	51.3
2010 fall	25.7 ± 4.85	7.3 ± 2.73	<0.05	23.5
2010 winter	1.8 ± 3.00	3.1 ± 0.53	>0.05	16.1
2012 summer	15.9 ± 5.37	20.5 ± 0.40	>0.05	82.0

*Statistical significant differences between treatments (kg N-NH₃ ha⁻¹) in the same season (significance = 95%)

** TAN= Total ammonical nitrogen (%).

Table 15. Cumulative N volatilization losses as measured in the urea plus urease inhibitor vs. urea fertilizer experiments

Experiment season and year	kg N-NH ₃ ha ⁻¹ ± SE		p [*]
	Urea	Urea plus urease inhibitor	
2010 spring	23.4 ± 3.97	6.1 ± 1.30	<0.05
2011 fall	26.0 ± 3.35	7.8 ± 1.50	<0.05
2011 winter	16.2 ± 3.81	3.5 ± 1.59	<0.05
2012 summer ^{**}	15.9 ± 5.37	6.3 ± 0.43	<0.05

*Statistical significant differences between both treatments in the same season (significance = 95%).

** The three N sources were evaluated in the same experiment.

The results of the current study are in accordance with Misselbrook et al. (2005b; 2002) who reported maximum loss rates within five to seven days after application. Within the first five days of urea fertilizer application, 57, 69 and 71%, of the total emissions had been reached for 2009 spring, 2010 fall and 2010 winter experiments, respectively. However, for the 2012 summer experiment, only 46% of total emission had been reached by twelve days. This could be related to the higher temperature leading to dry conditions at the soil surface (Table 12), which would reduce the urea hydrolysis rate (McGarry et al., 1987; Ferguson and Kissel, 1986).

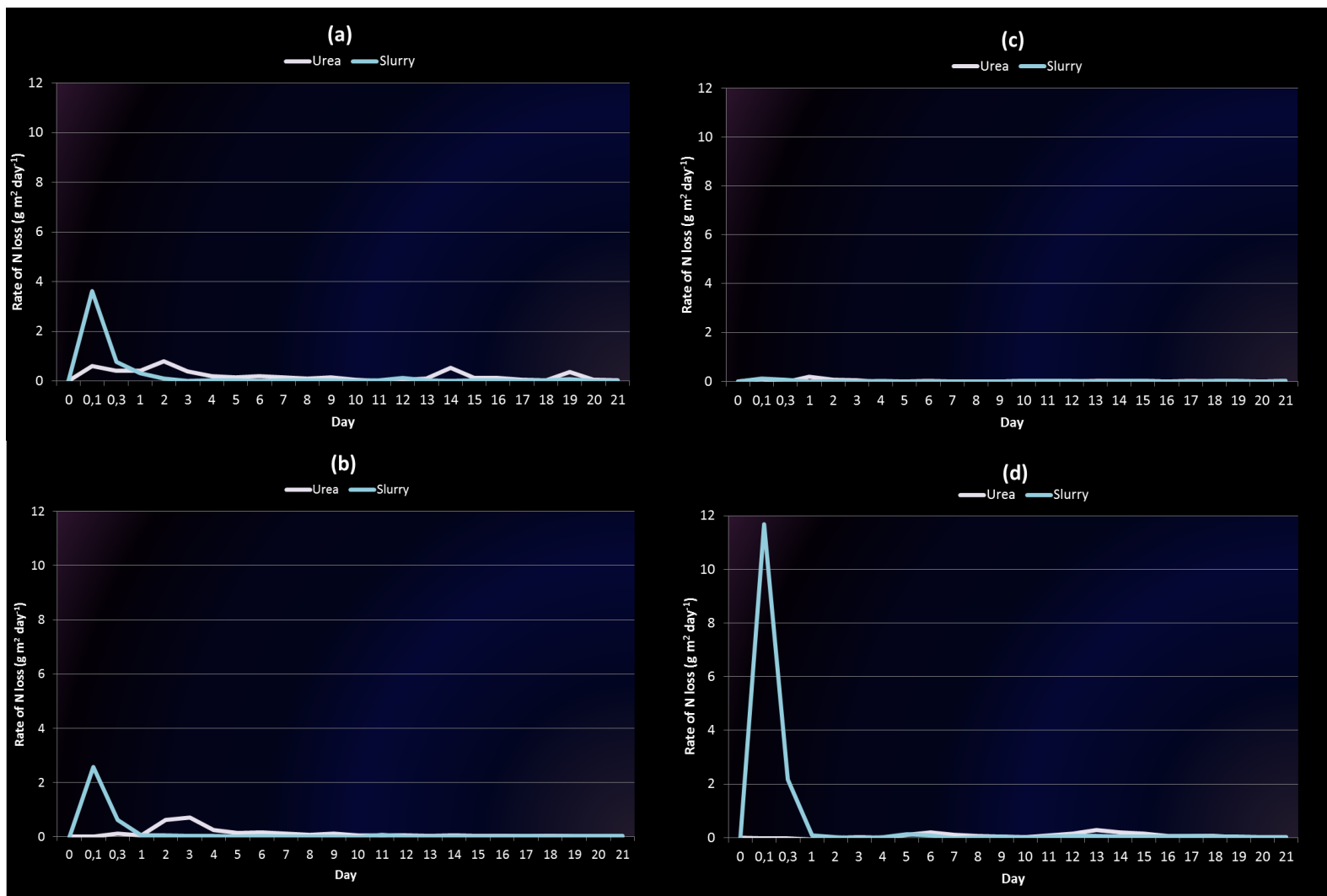


Figure 18. Nitrogen loss due NH_3 volatilization from urea and slurry applied to grasslands on Andosols of Southern Chile in a) 2009 spring, b) 2010 fall, c) 2010 winter and d) 2012 summer

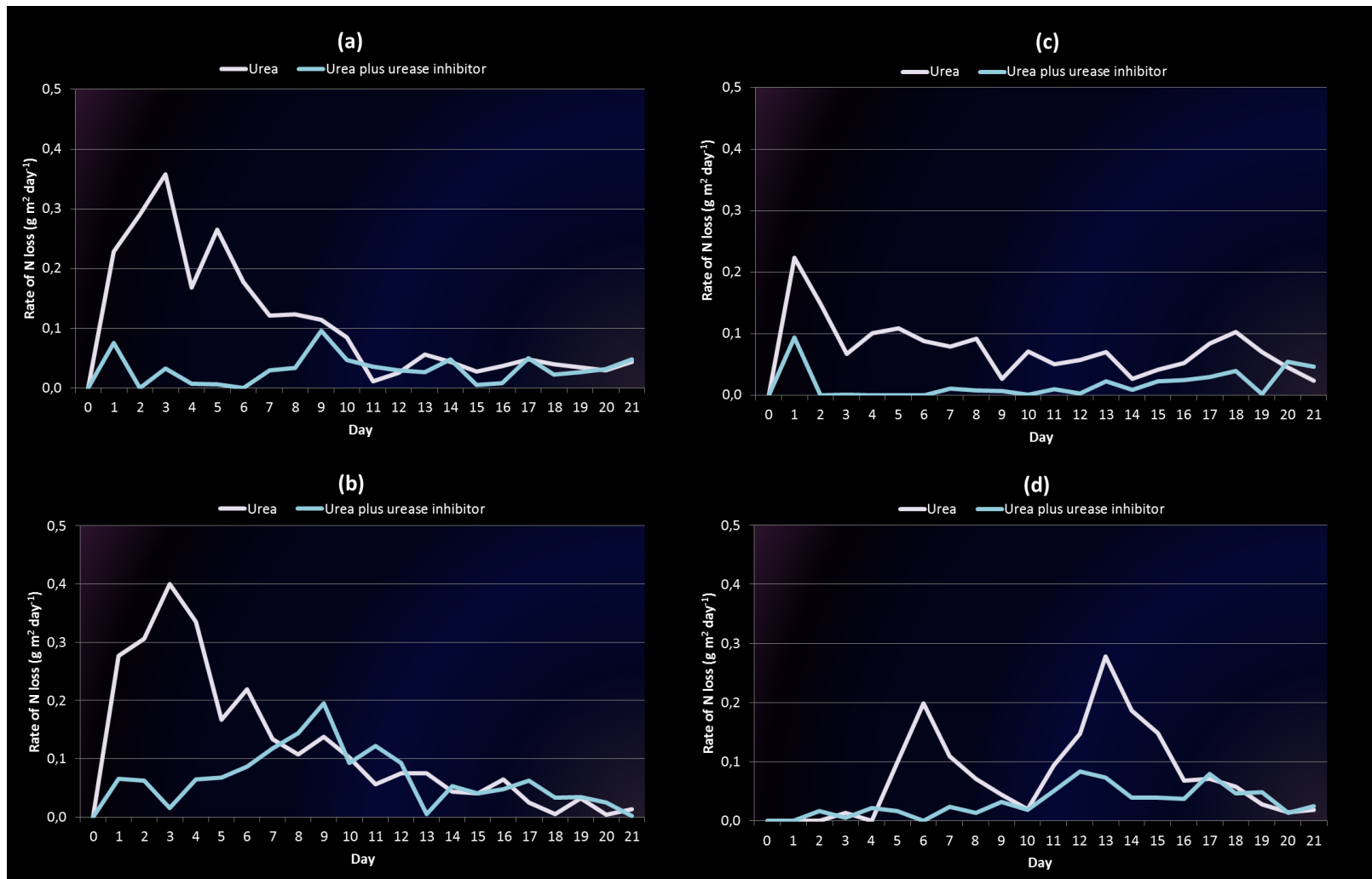


Figure 19. Nitrogen loss due NH₃ volatilization from urea and urea plus urease inhibitor applied to grasslands on Andosols of Southern Chile in a) 2010 spring, b) 2011 fall, c) 2011 winter and d) 2012 summer

Total N losses due to NH₃ volatilization from urea fertilizer application were significantly greater ($p < 0.05$) than from slurry during 2009 spring and 2010 fall at 25 and 26% of applied N, respectively (Table 14). However, during the 2010 winter and 2012 summer losses were not significantly different between slurry and urea ($p > 0.05$). When losses from slurry were expressed as a percentage of the TAN applied, NH₃ emissions from slurry applications were significantly greater ($p > 0.05$) than from urea in 2009 spring, 2010 winter and 2012 summer (Table 14). This NH₃ losses can be expressed as a percentage of the Total ammoniacal N (ammonium-N plus ammonia-N) because it is that portion that is immediately susceptible to be loss and which might be considered equivalent to the urea-N content of the fertilizer (Meisinger and Jokela, 2000).

Losses from the urea applications in this study are in the range of results found elsewhere, with losses of up to 50% of the applied N being reported (Eckard et al., 2003; van der Weerden and Jarvis, 1997). The cumulative NH₃ emission from urea are also in same range of those given by Salazar et al. (2012a), who used a micrometeorological mass balance, integrated horizontal flux method (IHF) for winter and spring urea applications to grasslands in Andosols of southern Chile, reporting N losses ranging 1-8% and 12-27% for winter and spring, respectively. Emissions from the slurry applications are also in the range of results reported elsewhere (Misselbrook et al., 2002; Sommer et al., 2003; 1991; Sommer and Olesen, 1991).

However losses measured in 2009 spring and 2010 winter were lower than those reported by Martínez-Lagos et al. (2013a) for winter and spring slurry applications (22-34% and 74-88%, respectively) measured using a micrometeorological mass balance, integrated horizontal flux method (IHF) under similar soil conditions. These differences could be the result of the applied slurry characteristics (i.e. lower slurry DM and N content), the influence of specific soil and climate conditions, and the differences of the quantification method. In this sense, the micrometeorological method provide a most reliable quantitative data because of the employ of multiple height sampling, however the wind tunnel method is more appropriate for treatment comparisons due its facility to carried out replicated studies (Misselbrook et al., 2005b; Ryden and Lockyer, 1985).

The use of urease inhibitor delayed and reduced the peak emission rates compared with urea fertilizer alone during 2010 spring, 2011 fall and 2012 summer experiments (Figure 19). Some authors have observed that the delay in the emission peak could be the result of the reduction in urease activity through the effect of the applied inhibitor over the first days after application, resulting in a decrease in the exchangeable NH₄⁺ pool (Sanz-Cobena et al., 2008) and a slower increase in soil pH at the fertilizer microsite (Fan and Mackenzie, 1993).

Cumulative N losses due to NH₃ volatilization were consistently lower when the inhibitor was included with the urea, with reductions in emission of 74, 70, 78 and 60% for 2010 spring, 2011 fall, 2011 winter and 2012 summer, respectively (Table 15; $p < 0.05$), comparable with those reported elsewhere (e.g. Sanz-Cobena et al., 2011; 2008; Zaman et al., 2009; Cantarella et al., 2008; Watson et al., 2000). For urea fertilizer, 57, 57, and 40% of the total emission occurred within the first five days after application for spring 2010, fall 2011, and winter 2011 experiments, respectively. A different emission pattern was observed in the 2012 summer experiment where 54% of the N loss was reached by the fourteenth day after application probably due drier climate and soil conditions (McGarry et al., 1987).

The NBPT is globally one of the most used urease inhibitors, since it became commercialized in 1996 in the USA. However, in developing countries it has had only limited uptake because of cost and lack of market availability (Ahmed et al., 2006). In Chile the difference in the price between urea and urea plus urease inhibitor is approximately 13%, which might be acceptable to farmers if the reductions in NH_3 losses result in increases in crop productivity.

Across both experiments, the N losses due to NH_3 volatilization from urea fertilizer were consistent for the 2009 and 2010 springs applications ($p > 0.05$) and 2010 and 2011 fall applications ($p > 0.05$). However, for the winter applications, emissions were higher for the 2011 experiment in comparison with the 2010 experiment ($p < 0.05$) (Table 4; 5). Seasonal average emissions across both experiments were 24, 26, 9 and 16% for spring, fall, winter and summer (only 1 measurement) seasons, respectively.

This study presents the first field data for Chilean conditions regarding the use of urea fertilizer with a urease inhibitor. In addition, the use of the wind tunnel methodology enabled the comparison of NH_3 emissions from two different N sources, which was an advantage considering the method previously used to quantify NH_3 emissions. Regarding other N loss pathways on Andosols of Southern Chile, studies have shown low N leaching losses when high rates of urea and slurry are applied as N fertilizers to grasslands (Martínez-Lagos et al., 2013b; Salazar et al., 2012b). Nitrous oxide (N_2O) emissions are also very low, even less than the default emission factor (1%) given by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 1997) (Vistoso et al., 2012).

Ammonia volatilization is therefore the main pathway of N loss in fertilized grasslands of Southern Chile and must be the main focus in developing mitigation actions. Results of the present study show that important amounts of N can be lost, particularly if urea fertilizer is applied in late spring or autumn and if slurry is applied in spring or summer (Table 14; 15). The use of a urease inhibitor proved to be an effective option reducing N losses due to NH_3 volatilization especially in summer and spring seasons from urea fertilizer.

The use of good management practices (e.g. changes in livestock diet, selection of suitable fertilizer application rate and timing, use of precision mineral fertilizer application equipment, and the employment of appropriate livestock manure application techniques) may increase the efficiency of the N use in grasslands (Sommer and Hutchings, 2001; 1995; Mattila and Joki-Tokola, 2003), reducing the risk of environmental pollution in the area, where N deposition could negatively impact pristine temperate forests and ecosystems (e.g. Oyarzún et al., 2002). However, it is important to note that the use of other practices will often represent additional cost for the local producers and the implementation of some actions could also have implications on other N loss pathways (e.g. denitrification losses).

The information generated in this study will be useful for the development of decision support systems and of regional specific emission factors for the NH_3 emission inventories in Chile.

4.5 Conclusions

According to the experimental conditions, N losses due to NH_3 volatilization are affected when urea fertilizer or dairy slurry are applied as N sources on Southern Chile grasslands. Average cumulative NH_3 emissions were equivalent to 24, 26, 9 and 16% of the urea N applied for spring,

fall, winter and summer, respectively. Losses from slurry application were 9, 7, 3 and 21% of the total slurry N applied for spring, fall, winter and summer, respectively. However, in terms of the TAN applied, losses accounted for up 82% in the summer season. The urease inhibitor NBPT proved to be highly effective in reducing N loss due to NH_3 volatilization from urea, with reductions of between 60-78% across the different seasons.

According to the results of this study, and taking into consideration the results of other previously published studies carried out in the same region but measuring other pathways of N losses, NH_3 volatilization is the main pathway of N loss from grassland systems in Andosols of Southern Chile when urea fertilizer or slurry are used as N sources. However, reduction in NH_3 volatilization through mitigation actions could decrease the risk of N pollution to the wider environment and improve the use of the available N by the grasslands.

4.6 References

- Ahmed, O., Aminuddin, H. and M. Husni. 2006. Reducing ammonia loss from urea and improving soil-exchangeable ammonium retention through mixing triple superphosphate, humic acid and zeolite. *Soil Use and Management* 22:315-319.
- Alfaro, M. and F. Salazar. 2005. Ganadería y contaminación difusa, implicancias para el sur de Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 65:330-340.
- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th edition. Association of Official Agricultural Chemist, Washington, DC, USA.
- Asman, W., Sutton, M. and J. Schjorring. 1998. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytologist* 139:27-48.
- Beusen, A., Bouwman, A., Heuberger, P., Van Drecht, G. and K. Van Der Hoek. 2008. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmospheric Environment* 42:6067-6077.
- Bourdin, F., Sakrabani, R., Kibblewhite, M. and G. Lanigan. 2014. Effect of slurry dry matter content, application technique and timing on emissions of ammonia and greenhouse gas from cattle slurry applied to grassland soils in Ireland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 188:122-133.
- Bouwman, A., Lee, D., Asman, W., Dentener, F., Van der Hoek, K. and J. Olivier. 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11:561-587.
- Cantarella, H., Ocheuze, P., Michelucci, T., Ferreira, F., Rossetto, R., Marcelino, R., Badran, R., and J. Quaggio. 2008. Ammonia volatilization from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. *Scientia Agricola (Piracicaba, Brazil)* 65:397-401.
- Casanova, M. and C. Benavides C., 2009. Mapping potential losses of N-urea by volatilization in soils of central Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 9:14-25.
- CIREN. 2005. Descripciones de suelos, materiales y símbolos. Estudio agrológico X Región, Tomo II. P. 412. Publicación N° 123. Centro de Información de Recursos Naturales (CIREN), Santiago, Chile.
- Eckard, R., Chen D., White R. and D. Chapman. 2003. Gaseous nitrogen loss from temperate perennial grass and clover dairy pastures in south-eastern Australia. *Australian Journal of Agricultural Research* 54:561-570.
- Erisman, J., Bleeker, A., Hensen, A. and A. Vermeulen. 2008. Agricultural air quality in Europe and the future perspectives. *Atmospheric Environment* 42:3209-3217.
- Fan, M. and A. Mackenzie. 1993. Urea and phosphate interactions in fertilizer microsites: ammonia volatilization and pH changes. *Soil Science Society of America Journal* 57:839-845.

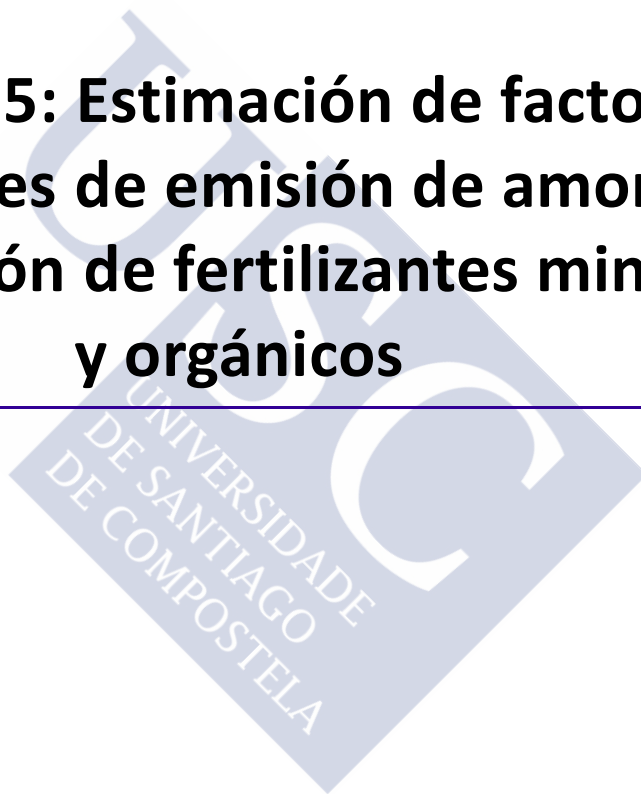
- Ferguson, R. and D. Kissel. 1986. Effect of soil drying on ammonia volatilization from surface applied urea. *Soil Science Society of America Journal* 50:485-490.
- Ferguson, R., Kissel, D., Koelliker, J. and W. Basel. 1984. Ammonia volatilization from surface-applied urea, effect of hydrogen-ion buffering capacity. *Soil Science Society of America Journal* 48:578-582.
- Harrison, R. and J. Webb. 2001. A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions. *Advances in Agronomy* 73:65-108.
- IPCC, 1997. Nitrous oxide and carbon dioxide in agriculture. OECD/IPCC/IEA phase II development of IPCC guidelines for natural greenhouse gas inventory methodology, Workshop Report, 4-6 December, 1995, OECD, IPCC, IEA (Geneva).
- IUSS Working Group WRB. 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007. *World Soil Resources Reports No. 103*. FAO, Rome.
- Keeney, D. and D. Nelson. 1982. Nitrogen inorganic forms. In: *Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy Monographs No. 9, 2nd edition. ASA-SSSA, Madison, Wisconsin, USA, P. 643-698.
- Kissel, D., Cabrera, M. and S. Paramasivam. 2008. Ammonium, ammonia, and urea reaction in soils. In: Schepers, J., Raun, W. (Eds.), *Nitrogen in Agricultural Systems*. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, P. 101-155.
- Lockyer, D., 1984. A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilization. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35:837-848.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2013a. Ammonia volatilization following dairy slurry application to a permanent grassland on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 80:226-231.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013b. Lixiviación de nitratos en suelos volcánicos del sur de Chile por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. *Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2010. Inventory of ammonia emissions from livestock production in the Los Lagos and Los Rios Regions, Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:95-103.
- Mattila, P. and E. Joki-Tokola. 2003. Effect of treatment and application technique of cattle slurry on its utilization by ley: Slurry properties and ammonia volatilization. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 65:221-230.
- McGarry, S., O'Toole, P. and M. Morgan. 1987. Effects of soil temperature and moisture content on ammonia volatilization from urea treated pasture and tillage soils. *Journal of Agricultural Research* 26:173-182.
- Meisinger, J. and W. Jokela. 2000. Ammonia volatilization from dairy and poultry manure. pp. 334-354. In *Proc. from Managing nutrients and pathogens from animal agriculture*, March 28-30, 2000, Camp Hill, PA. Nat. Resour., Agric., Eng. Serv., NRAES-130. Ithaca, NY.
- Misselbrook, T., Nicholson, F. and B. Chambers. 2005a. Predicting ammonia losses following the application of livestock manure to land. *Bioresource Technology* 96:159-168.
- Misselbrook, T., Nicholson, F., Chambers, B. and R. Johnson. 2005b. Measuring ammonia emissions from land applied manure: an intercomparison of commonly used samplers and techniques. *Environmental Pollution* 135:389-397.
- Misselbrook, T., Smith, K., Johnson, R. and B. Pain. 2002. Slurry application techniques to reduce ammonia emissions: results of some UK field-scale experiments. *Biosystems Engineering* 81:313-321.

- Núñez, R., Demanet, R., Misselbrook, T., Alfaro, M. and M. Mora. 2010. Nitrogen losses under different cattle grazing frequencies and intensities in a volcanic soil of Southern Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70:237-250.
- Oyarzún, C., Godoy, R. and S. Leiva. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen in a transect from the Central Valley to Cordillera de Los Andes, south-central Chile. *Revista Chilena de Historia Natural* 75:233-243.
- Ryden, J. and D. Lockyer. 1985. Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilization. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 36:781-788.
- Sadzawka, A. 1990. Métodos de análisis de suelos. P. 20. Serie La Platina Nº 16, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Santiago, Chile.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Camp, V. and A. Vallejo. 2011. Effect of water addition and the urease inhibitor NBPT on the abatement of ammonia emission from surface applied urea. *Atmospheric Environment* 45:1517-1524.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Arce, A., Mingot, J., Diez, J. and A. Vallejo. 2008. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agriculture Ecosystems and Environment* 126:243-249.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012a. Ammonia emissions from urea application to permanent pasture on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 61:395-399.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012b. Low nitrogen leaching losses following a high rate of dairy slurry and urea application to pasture on a volcanic soil in Southern Chile. *Agriculture Ecosystems and Environment* 160:23-28.
- Salazar, F. 2012c. Manual de manejo y utilización de purines de lechería. Consorcio Lechero/ Fundación para la Innovación Agraria (FIA), Osorno, Chile.
- Salazar, F., Herrero, A., Charlón, A. and A. La Manna. 2010. Slurry management in dairy grazing farms in South American countries. In: Cordovil, C. and Ferreira, L. (ed.). *Treatment and use of organic residues in agriculture: challenges and opportunities towards sustainable management. Proceeding of the 14th Workshop of the FAO European Cooperative Research Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture (RAMIRAN)*. CD, np.
- Salazar, F., Dumont, J., Chadwick, D., Saldaña, R. and M. Santana. 2007. Characterization of dairy slurry in Southern Chile farms. *Agricultura Técnica* 67:155-162.
- Salazar, F., Dumont, J., Santana, M., Pain, B., Chadwick, D. and E. Owen. 2003. Prospección del manejo y utilización de efluentes de lecherías en el sur de Chile. *Archivos de Medicina Veterinaria* 35:215-225.
- Sommer, S., Schjoerring, J. and O. Denmead, O. 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82:558-622.
- Sommer, S., Genermont, S., Cellier, P., Hutchings, N., Olesen, J. and T. Morvan. 2003. Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. *European Journal of Agronomy* 19:465-486.
- Sommer, S. and N. Hutchings. 2001. Ammonia emissions from field applied manure and its reduction. *European Journal of Agronomy* 15:1-15.
- Sommer, S. and N. Hutchings. 1995. Techniques and strategies for the reduction of ammonia emission from agriculture. *Water Air and Soil Pollution* 85:237-248.
- Sommer, S., Olesen, J. and B. Christensen. 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *Journal of Agricultural Science* 117:91-100.

- Sommer, S. and J. Olesen. 1991. Effects of dry matter content and temperature on ammonia loss from surface-applied cattle slurry. *Journal of Environmental Quality* 20:679-683.
- Stevens, R. and R. Laughlin. 1997. The impact of cattle slurries and their management on ammonia and nitrous oxide emissions from grassland. *Gaseous nitrogen emissions from grasslands*. (Eds) S.C. Jarvis and B. F. Pain. P. 233-256. CAB Internat. Oxon, UK.
- Trenkel, M. 2010. Slow and controlled release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. *International Fertilizer Association (IFA)*, second edition, Paris, France, P. 163.
- van der Weerden T. and S. Jarvis. 1997. Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Environmental Pollution* 95:205-211.
- Watson, C. 2000. *Urease activity and inhibitions, principles and practice*. The International Fertilizer Society, York, UK. P. 454.
- Vistoso, E., Alfaro, M., Sagggar, S. and F. Salazar. 2012. Effect of nitrogen inhibitors on nitrous oxide emissions and pasture growth following an autumn application in a volcanic soil. *Chilean Journal of Agricultural Research* 72:133-139.
- Zaman, M., Sagggar, S., Blennerhassett, J. and J. Singh. 2009. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture system. *Soil Biology and Biochemistry* 41:1270-1280.



Capítulo 5: Estimación de factores preliminares de emisión de amoniaco por aplicación de fertilizantes minerales y orgánicos



Estimación de los factores preliminares de emisión de amoníaco por aplicación de fertilizantes minerales y orgánicos

Estimating the preliminary ammonia emission factors from the application of mineral and organic fertilizers

5.1 Resumen

A nivel mundial se estima que la agricultura es la mayor fuente de emisión de amoníaco (NH_3), ya que genera más del 50% de las emisiones globales. Una de las principales actividades emisoras en sistemas agrícolas es la fertilización nitrogenada de praderas. Debido a la importancia de este contaminante, a nivel mundial se han establecido políticas y acciones de manejo para regular y reducir las emisiones desde fuentes agropecuarias. Para ello, algunos países han desarrollado factores de emisión (FE), los cuales son utilizados en la construcción de sus inventarios de emisión de gases. A pesar de la importancia del NH_3 a nivel ecosistémico, Chile aún no cuenta con FE propios para el desarrollo de inventarios de emisión. En este sentido, el objetivo de este capítulo es determinar los factores preliminares de emisión de NH_3 por la aplicación superficial de urea, purín bovino lechero y urea con un inhibidor de la ureasa en praderas establecidas en Andosoles del sur de Chile. Para ello, se utilizaron los resultados de un set de experimentos en los cuales se evaluaron las emisiones de NH_3 generadas por la adición de fuentes nitrogenadas en dosis equivalentes a 100 kg N ha^{-1} durante distintas estaciones del año. La cuantificación de las emisiones de NH_3 se realizó mediante dos metodologías: a) balance micrometeorológico de masas, flujo horizontal integrado (FHI) con muestreadores pasivos de flujo, y b) sistema de túneles de viento. Los FE se calcularon utilizando todas las estimaciones obtenidas de acuerdo al tipo de fertilizante y época de aplicación. Los FE promedio para las condiciones locales fueron estimados en $18 \pm 4,2\%$ para urea, $12 \pm 3,4\%$ para purín ($48 \pm 15,2\%$ del NAT) y $6,0 \pm 0,9\%$ para urea con inhibidor de la ureasa. Estos resultados son de gran utilidad para el desarrollo de futuros inventarios nacionales/locales de emisión de NH_3 y para el establecimiento de medidas permanentes de mitigación de emisiones amoniacales en predios agrícolas.

5.2 Introducción

Un inventario de emisión de NH_3 es un recuento de la cantidad de gas que es emitido a la atmósfera procedente de una o más fuentes de emisión en un tiempo y zona geográfica determinada (Bouwman et al., 1997). Los inventarios han sido realizados para evaluar la generación de gases en distintos países y son utilizados para definir políticas nacionales, normativas y medidas de mitigación entre otros (e.g. Díaz-Goebeles et al., 2003; Hyde et al., 2003).

Para la construcción de un inventario es necesario determinar las actividades que provocan las emisiones, los compuestos químicos o procesos físicos involucrados en la generación de las mismas y la metodología utilizada para cuantificar y analizar dichas emisiones desde la fuente (Martínez-Lagos et al., 2010). En este sentido, los factores de emisión (FE) son claves para lograr un inventario de emisión representativo de la realidad. Estos FE surgen como resultado de mediciones de terreno/laboratorio, validadas para que representen gran parte o toda la realidad asociada a las emisiones bajo condiciones específicas (Battye et al., 2003). Los FE pueden

expresarse como el porcentaje de las pérdidas generadas por vía gaseosa a partir del Nitrógeno (N) aplicado al suelo/pradera en distintas dosis y/o épocas, teniendo en también cuenta la emisión de una zona control sin aplicación de fuente nitrogenada (e.g. Hyde et al., 2003; Misselbrook et al., 2000).

Dentro de los gases generados por actividades agropecuarias, uno de los más importantes es el NH_3 . Éste, es un contaminante asociado a importantes impactos ambientales como la acidificación de suelos, eutrofización de cuerpos de agua, formación de material particulado ácido, malos olores, lluvia ácida, daño a bosques y cultivos, problemas para la salud humana e indirectamente a la generación de emisiones de óxido nitroso (N_2O), que es un importante Gas de Efecto Invernadero (GEI) que contribuye al calentamiento global (Saggar et al., 2009; Luo et al., 2007; Erisman et al., 2007).

A nivel mundial se estima que la agricultura es la mayor fuente de emisión de NH_3 generando más del 50% de las emisiones globales (Sommer et al., 2004). Una de las principales actividades emisoras en sistemas agrícolas es la fertilización nitrogenada de praderas (Díaz-Goebes et al., 2003), siendo las fuentes más comúnmente utilizadas en predios ganaderos del sur de Chile la urea y los purines lecheros (Salazar et al., 2003).

Debido a la importancia de este contaminante a nivel mundial se han establecido políticas y acciones de manejo para regular y reducir las emisiones de NH_3 . Ejemplo de ello son los objetivos de reducción establecidos por países europeos en el marco del Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran Distancia (Hyde et al., 2003). En respuesta a los distintos desafíos de reducción fijados, países como USA, Irlanda y Reino Unido han desarrollado FE propios que son utilizados en la construcción de sus inventarios de emisión (Díaz-Goebes et al., 2003; Hyde et al., 2003; Misselbrook et al., 2000; Battye et al., 1994).

A pesar de la importancia de las emisiones de NH_3 y de la producción agrícola para Chile, el país no cuenta con normativa legal que regule la emisión de este contaminante (Martínez-Lagos et al., 2010), ni que especifique el tiempo, dosis, forma de aplicación, ni tipo de fertilizantes nitrogenados que pueden aplicarse a las praderas (Salazar et al., 2003). Por otro lado, en el país, y sobre todo en la Región de Los Lagos, existen ecosistemas (ej. bosques templados lluviosos) con bajo ciclo de nutrientes, en donde la inmisión de NH_3 podría tener un efecto negativo en la biota (e.g. Huygens et al., 2008; 2007).

En el país, el año 2010 se publicó el primer inventario de emisiones de NH_3 desde actividades pecuarias en las Regiones de Los Lagos y de Los Ríos de Chile (Martínez-Lagos et al., 2010), el cual fue realizado utilizando FE internacionales (ej. Hyde et al., 2003; Misselbrook et al., 2000) en ausencia de FE desarrollados para las condiciones locales. En este sentido, el desarrollo de FE propios es importante para la construcción de futuros inventarios, ya que ayudaría a precisar los valores obtenidos, evitando sobre o subestimar emisiones, habiéndose demostrado que éstas pueden ser influidas por las condiciones edafoclimáticas locales (Sommer et al., 2004).

Por otra parte, el aumento en la carga ganadera ha traído consigo un incremento considerable en la cantidad de fertilizantes aplicados en praderas permanentes en las Regiones de Los Lagos y de Los Ríos de Chile (Alfaro et al., 2009), lo que provoca un aumento del N que entra al sistema; esto podría derivar en mayores pérdidas vía volatilización de NH_3 , con implicaciones económicas para los productores e implicaciones ambientales para el agroecosistema.

El objetivo de este capítulo fue estimar los factores preliminares de emisión de NH_3 por la aplicación superficial de urea, purín bovino lechero y urea más inhibidor de la ureasa en praderas permanentes establecidas en Andosoles del sur de Chile.

5.3 Metodología

Para la estimación de los FE preliminares se utilizaron los resultados de un set de experimentos en los cuales se evaluaron las emisiones de NH_3 generadas por la adición de fuentes nitrogenadas en durante distintas estaciones del año. La cuantificación de las emisiones de NH_3 se realizó mediante dos metodologías: a) balance micrometeorológico de masas, flujo horizontal integrado (FHI) con muestreadores pasivos de flujo, y b) sistema de túneles de viento. Los FE preliminares se calcularon promediando todas las estimaciones obtenidas en estos experimentos de acuerdo al tipo de fertilizante y por época de aplicación.

El balance micrometeorológico de masas, flujo horizontal integrado (FHI) (Denmead et al., 1977), con el uso de muestreadores pasivos de flujo (Leuning et al., 1985), ha sido una de las metodologías más utilizadas para cuantificar emisiones de NH_3 en áreas de gran tamaño. Utilizando este método/técnica se realizaron ocho experimentos en praderas permanentes (sin previa fertilización nitrogenada) del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA-Remehue) (40° 31'S, 73° 03'O, 65 msnm.). Las praderas estaban compuestas principalmente por ballica perenne (*Lolium perenne*) y fueron establecidas en suelo del tipo Andisol de la Serie Osorno (CIREN, 2005; Salazar et al. 2005), clasificado en sistemas modernos como Andosol Silándico (IUSS, 2007) y Hapludand típico medio, méxico (Soil Survey Staff, 2010).

El clima del área de estudio corresponde a un mediterráneo típico (Di Castri y Haek, 1976), con una precipitación histórica media anual de 1253 mm y temperatura media anual de 11,2°C de acuerdo a registros de la estación meteorológica del INIA-Remehue. Cuatro experimentos independientes entre sí fueron realizados aplicando una dosis equivalente de 100 kg de N ha⁻¹ en forma de urea y cuatro más utilizando purín bovino lechero, durante dos épocas de invierno y dos de primavera. En cada experimento se colocaron dos mástiles de 3,0 m de altura en parcelas circulares de 20,0 m de radio para urea y 15,0 m para purín.

El mástil principal se ubicó en el centro de la parcela que recibió el tratamiento nitrogenado, mientras que el segundo mástil fue ubicado en la zona circundante al área tratada (zona control). Cinco muestreadores pasivos de flujo (Leuning et al., 1985), embebidos en una solución al 3,0% de ácido oxálico en acetona, fueron colocados en el mástil principal (a 2,80, 2,00, 1,20, 0,65, y 0,25 m por encima de la superficie), mientras que solamente tres muestreadores (2,80, 1,20 y 0,25 m) se colocaron en el segundo mástil de acuerdo a lo establecido por Misselbrook et al. (2005).

Los muestreadores permanecieron expuestos entre 24-72 h y 2-24 h para urea y purín, respectivamente, hasta completar un periodo de evaluación de 7-18 días para la urea y 7 días para el purín. Luego del periodo de exposición, los muestreadores fueron eluidos en agua desionizada, determinándose el contenido de N-NH_4^+ en las muestras mediante un analizador automático (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands). El flujo horizontal neto por periodo de muestreo se obtuvo sustrayendo el flujo horizontal integrado de la zona control, del flujo de la zona que recibió el tratamiento. Las emisiones de todo el experimento se obtuvieron sumando las emisiones netas

de cada periodo de muestreo (la metodología completa se detalla en los capítulos 2 y 3 de esta tesis).

Por otra parte, en la estimación de los FE preliminares también se utilizaron los resultados de siete experimentos que fueron realizados durante distintas estaciones del año (2 en primavera, 2 en otoño, 2 en invierno y 1 en verano) utilizando el sistema de túneles de viento (Lockyer, 1984). Los experimentos fueron realizados en praderas permanentes (sin previa fertilización nitrogenada) de INIA-Remehue establecidas en el mismo tipo de suelo que los ensayos previamente descritos.

En los sitios experimentales se estableció un diseño de bloques completos al azar (DBCA) con arreglo factorial de 3 repeticiones (a excepción del ensayo de verano donde se probaron simultáneamente tres fuentes nitrogenadas con solo 2 repeticiones), en donde se delimitaron unidades experimentales de 2m² a las que se les aplicó una cantidad equivalente a 100 kg N ha⁻¹ en forma de urea, purín y urea con un inhibidor de la ureasa. En cada ensayo se cuantificaron emisiones por un total de 21 días de duración.

En los túneles de viento utilizados constan de una sección cubierta con una lámina transparente de policarbonato (2,0 x 1,2 x 0,002 m) fijada al suelo en forma de túnel y un ducto circular de acero con un ventilador que empuja aire a través de la sección transparente a velocidad constante. El flujo de aire se hace pasar por muestreadores con ácido ortofosfórico (0,002 M) que fijan el NH₃ emitido dentro y fuera del área de tratamiento por períodos de hasta 24 horas. La concentración de amonio (N-NH₄⁺) en las muestras se determinó con un analizador automático (SKALAR, SA 4000, Breda, The Netherlands).

Para cuantificar las emisiones por período de exposición se multiplicó el volumen de aire por la diferencia en concentración de NH₃ a la entrada y salida de cada túnel. Las emisiones de NH₃ se determinaron promediando los resultados de las repeticiones de acuerdo a la fuente nitrogenada y la época de aplicación. Los FE preliminares se calcularon promediando todas las estimaciones obtenidas en los experimentos descritos previamente. Para el tratamiento estadístico de los datos se utilizó el programa MINITAB 15.

5.4 Resultados y discusión

Los resultados de los experimentos realizados utilizando el balance micrometeorológico de masas, flujo horizontal integrado (FHI) con muestreadores pasivos de flujo indican pérdidas promedio de hasta 20 y 5% del N aplicado como urea en primavera e invierno, respectivamente (Tabla 5; Martínez-Lagos et al., 2013a; Salazar et al., 2012a). Por otra parte, las pérdidas promedio al aplicar purín fueron de 8 y 18% del N total aplicado (28 y 81% del nitrógeno amoniacal total -NAT-) en épocas de invierno y primavera, respectivamente (Tabla 10; Martínez-Lagos et al., 2013b). Los resultados de las estimaciones obtenidas para ambas fuentes nitrogenadas se encuentran en el rango de lo reportado en la literatura internacional (e.g. Misselbrook et al., 2005; 2000; Sommer et al., 2004; Battye et al., 1994).

Al utilizar el sistema de túneles de viento, los resultados indican pérdidas promedio de 24, 26, 9 y 16% del N aplicado como urea durante época de primavera, otoño, invierno y verano, respectivamente (Tabla 14; 15); mientras que al aplicar purín como fuente nitrogenada los

resultados muestran pérdidas de 9, 7, 3 y 21% del N aplicado durante primavera, otoño, invierno y verano, respectivamente (Tabla 14; Salazar et al., 2014; Martínez-Lagos et al., 2013c).

Los resultados indican que, a excepción de la época de verano y en términos de N total aplicado, las mayores emisiones amoniacales se generan al utilizar urea como fertilizante. Sin embargo, si se considera solo el NAT, es decir, el N amoniacal fácilmente aprovechable por las plantas, las emisiones por aplicación de purín son similares o mayores que al aplicar urea. En este sentido, las pérdidas del NAT registradas fueron equivalentes al 51, 24, 16 y 82% para primavera, otoño, invierno y verano, respectivamente (Tabla 14; Salazar et al., 2014; Martínez-Lagos et al., 2013c).

En las aplicaciones de urea con inhibidor de la ureasa como alternativa al uso tradicional de urea se determinó una reducción importante en las emisiones amoniacales ($p < 0,05$), alcanzando una pérdida máxima de 8% del N aplicado en época de otoño (Tabla 15; Salazar et al., 2014; Martínez-Lagos et al., 2013c). Los resultados de estas estimaciones obtenidas para las fuentes nitrogenadas evaluadas también se encuentran en el rango de lo reportado en literatura internacional (e.g. Trenkel, 2010; Misselbrook et al., 2005; 2000; Sommer et al., 2004).

Los FE preliminares, estimados a partir de las pérdidas de N por volatilización de NH_3 por aplicaciones de urea, purín y urea con inhibidor de la ureasa en praderas permanentes establecidas en Andosoles del sur de Chile se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16. Factores preliminares de emisión de NH_3 por aplicación de fuentes nitrogenadas

Época de aplicación	Urea	Purín		Urea con inhibidor de la ureasa
		N total	NAT*	
Primavera	22	13	66	6
Otoño	26	7	24	8
Invierno	7	5	22	4
Verano	16	21	82	6
Promedio	18	12	48	6

* NAT= Nitrógeno amoniacal total.

Las pérdidas de N por volatilización de NH_3 son distintas y varían de acuerdo a la fuente nitrogenada y a su época de aplicación, presentando diferencias en aplicaciones realizadas en época de primavera, otoño y verano al aplicar superficialmente urea, purín y urea con inhibidor de la ureasa a la pradera ($p < 0,05$). Por otra parte en época de invierno no se observaron diferencias entre las fuentes nitrogenadas ($p > 0,05$).

Los FE estimados muestran un mayor riesgo de pérdidas de N por emisiones amoniacales al aplicar urea en otoño, purín en verano y en menor medida urea con inhibidor de la ureasa en otoño. Las diferencias en la magnitud de las emisiones pueden explicarse principalmente por la naturaleza de la fuente nitrogenada aplicada y por las condiciones climáticas. Además, las propiedades del suelo también pudieron influir en el proceso de volatilización de NH_3 (ver secciones 1,3-1,5, 2,4, 3,4 y 4,4).

En el caso de la urea, los FE internacionales presentan gran variabilidad (0-60% del N aplicado), promediando un 14% (Batty et al., 1994). El FE determinado para las condiciones locales ($18\pm 4,2\%$) es mayor a este valor promedio, pero menor que el 23% determinado para Reino Unido (Misselbrook et al. 2000) e Irlanda (Hyde et al., 2003). Sin embargo, al comparar los FE se debe tener en cuenta variaciones de acuerdo a las dosis aplicadas, forma de aplicación, condiciones edafoclimáticas y la metodología de cuantificación.

Por otra parte, en Reino Unido el FE para aplicaciones realizadas entre agosto-abril con purines con materia seca (MS) <4%, 4-8% y >8% es de 15, 37 y 59% del NAT, respectivamente; en tanto, para aplicaciones entre mayo y julio es de 60% (Misselbrook et al., 2000), siendo este el mismo valor fijado para la aplicación de todos los purines (independiente del % de MS) en Irlanda (Hyde et al., 2003). Para las condiciones de Chile, el FE promedio se estimó en $48\pm 15,2\%$ del NAT ($12\pm 3,4\%$ del N total), siendo menor al límite máximo determinado en los FE de Reino Unido e Irlanda y al 55% determinado como FE por defecto por la Agencia Ambiental Europea (EEA, 2009).

Se debe recalcar que los purines lecheros en el sur de Chile pueden ser altamente diluidos por la gran cantidad de agua que se utiliza en el lavado de patios, equipos e instalaciones de las salas de ordeña y por la gran cantidad de lluvia que cae en los pozos purineros, dando como resultado purines con una concentración de MS promedio de 2,7% (en un rango de 0,2-13,7%) (Salazar et al., 2003). En este sentido, los purines aplicados a la pradera durante los experimentos desarrollados en esta tesis doctoral tenían contenidos de MS entre 3,7-5,3% al cuantificar las emisiones amoniacales mediante el balance micrometeorológico de masas, flujo horizontal integrado (FHI) (Martínez-Lagos et al., 2013b) y entre 2,3-4,7% al utilizar el sistema de túneles de viento (Salazar et al., 2014).

La diferencia en el contenido de agua de los purines utilizados en los ensayos se debe principalmente a variables climáticas estacionales (ej. lluvia que cae dentro del pozo purinero) y de manejo del agua en la sala de ordeña y patio de espera. En el centro-norte de Chile la materia seca en los purines lecheros es más alta (>8%), lo que significa que hay mayor contenido de sólidos que podrían sellar los poros del suelo reduciendo la tasa de infiltración y aumentando así el potencial riesgo de pérdidas de N vía volatilización del NH_3 de acuerdo a lo establecido por Bourdin et al. (2014) y Sommer y Olesen (1991).

El FE estimado a partir de la aplicación de urea con inhibidor de la ureasa ($6\pm 0,9\%$) concuerda con los datos reportados internacionalmente (e.g. Trenkel, 2010; Sommer et al., 2004), siendo el uso de este tipo de fertilizante una opción efectiva en la reducción de las emisiones amoniacales. El empleo de esta fuente nitrogenada en el sur de Chile tendría la ventaja ambiental de reducir las pérdidas de N por volatilización, lo que además podría traducirse en menores pérdidas monetarias para los productores locales (por concepto del N perdido en forma gaseosa).

Un aspecto que podría ayudar a incentivar el uso de urea con inhibidor de la ureasa en el sur de Chile es que para el productor la diferencia en el costo de adquisición de este producto no varía significativamente en comparación con la urea sin el inhibidor; registrándose una diferencia de $\pm 9,3$ euros por la compra de 100 kg de urea con inhibidor de la ureasa versus los mismos kg de urea sin el inhibidor (estimación basada en precios comerciales en Chile a septiembre del 2015).

Sin embargo, la masificación del uso de este tipo de fertilizante con inhibidor de la ureasa puede ser cuestionada por el productor, ya que las evaluaciones realizadas por Vistoso et al. (2012) no

muestran un aumento significativo en los rendimientos de materia seca de las praderas, ni diferencias significativas en la absorción de N, en comparación con la urea sin el inhibidor ($p > 0,05$).

Los resultados de esta tesis indican que la volatilización de NH_3 es la principal vía de pérdida en la fertilización nitrogenada de praderas en Andosoles del sur de Chile en comparación con otras vías de pérdida y egresos de N del sistema evaluados en el área como: 1) la extracción de la pradera, la cual se estimó en 152, 314 y 411 kg N ha^{-1} promedio año⁻¹ para parcelas sin aplicación de N y parcelas con aplicación equivalente a 400 kg N ha^{-1} año⁻¹ en forma de purín bovino lechero y de urea, respectivamente ($p < 0,05$; datos parcialmente publicados en Salazar et al., 2012b); 2) Lixiviación de nitratos (NO_3^-), cuyo promedio fue estimado en 1,2, 2,7 y 2,6 kg N ha^{-1} año⁻¹ para parcelas sin aplicación de N y parcelas con una aplicación equivalente a 400 kg N ha^{-1} año⁻¹ en forma de purín bovino lechero y de urea, respectivamente ($p > 0,05$; Martínez-Lagos et al., 2013d; Salazar et al., 2012b); y 3) emisiones de óxido nitroso (N_2O) que fueron estimadas en solamente 0,0254, 0,0708, y 0,0642 $\text{kg N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ en un periodo de 8 semanas en parcelas sin aplicación de N, y parcelas con aplicación de urea y urea con inhibidor de la ureasa en una dosis equivalente a 40 kg N ha^{-1} ($p > 0,05$; Vistoso et al., 2012).

A pesar de las bajas emisiones de N_2O reportadas para el territorio es importante tener en cuenta que emisiones indirectas de este gas pueden resultar de adiciones indirectas de N al suelo y al agua a través del N volatilizado en forma de NH_3 y óxido de N luego de la aplicación de fertilizantes minerales u orgánicos al suelo (Saggar et al., 2009; Azam et al., 2002). Estos gases son re-depositados en el suelo en la forma de amonio particulado (NH_4^+), ácido nítrico (HNO_3) y óxidos de N. Además la escorrentía superficial y lixiviación del N aplicado que llega a las aguas superficiales y/o subterráneas también pueden llegar a generar emisiones indirectas de N_2O a la atmósfera (Bolan et al., 2004). Por lo tanto al ser el NH_3 un precursor indirecto de las emisiones de N_2O , es importante la implementación de medidas de mitigación, teniendo en consideración que el N_2O es un potente gas con efecto invernadero (GEI) que contribuye al calentamiento global, con un potencial 310 veces mayor que el dióxido de carbono (CO_2) en un periodo de 100 años (Saggar et al., 2009).

Por otra parte, las condiciones climáticas (e.g. mayores temperaturas y menor precipitación) y del suelo (e.g. pH alcalino, menor contenido de humedad y de carbono, etc.) del centro-norte de Chile podrían propiciar mayores pérdidas de N vía volatilización de NH_3 (Martínez-Lagos et al., 2010). En la producción pecuaria de la zona centro-norte del país los animales son criados en sistemas más intensivos, con períodos de estabulación más largos durante el año, mayores entradas de N por fertilización y mayor carga animal por unidad de área. Estos factores están relacionados directamente con la magnitud de las pérdidas de N por emisión de NH_3 a la atmósfera de acuerdo a Webb et al. (2002), Webb (2001) y Sommer et al. (2004).

Se estima que en la Región de Los Lagos el ganado bovino es responsable de hasta el 87% del total de emisiones de NH_3 del área, siendo el 62% de este valor atribuido directamente a las vacas lecheras (Martínez-Lagos et al., 2010). Las emisiones de otros animales (caprinos, ovinos, porcinos, equinos y camélidos) solo representan el 13% (Martínez-Lagos et al., 2010). Esto se explica porque las áreas de producción de estas categorías animales no están concentradas en esta zona, sino que la producción porcina se encuentra principalmente en la zona central, la producción ovina se encuentra en el extremo sur del país (Patagonia) y la producción caprina junto con los camélidos

se concentran en la zona norte de Chile, lo que genera zonas con diversos potenciales de emisión de NH_3 a la atmósfera.

Finalmente, los FE estimados son una herramienta importante para el desarrollo de un futuro inventario de emisiones de NH_3 por actividades agropecuarias en Chile. Este inventario sería de relevancia científica y de utilidad para el desarrollo de políticas regionales y/o nacionales en el tema. Sin embargo, es necesario lograr una conexión adecuada entre la forma de medición de las emisiones amoniacales en terreno, la construcción de los FE a utilizar y la elaboración del inventario.

En este sentido, se deberá: profundizar en los conocimientos respecto a los mecanismos de emisión de NH_3 ; mejorar la calidad de los datos en cuanto a su resolución espacial y temporal; potenciar la capacidad de análisis e integración de datos de otras vías de pérdida del N; e implementar el uso de modelos de emisión específicos para NH_3 .

Además, es necesario avanzar en la generación de información acerca de: la cuantificación de emisiones desde cultivos más intensivos en el uso del N (e.g. maíz); determinación de las emisiones amoniacales dentro de naves de estabulación de ganado; estimación de emisiones de NH_3 en praderas con distintas cargas animales; medición de emisiones directas desde pozos purineros; evaluación de la respuesta de Andosoles y otros suelos a la adición de otros tipos de fertilizantes nitrogenados; y el efecto de las dosis y formas de aplicación de N ya que estas pueden tener repercusiones en otras vías de pérdida del N en el sistema.

5.5 Conclusiones

Los FE promedio preliminares para las condiciones locales fueron estimados en $18\pm 4,2\%$ para urea, $12\pm 3,4\%$ para purín ($48\pm 15,2\%$ del NAT) y $6\pm 0,9\%$ para urea con inhibidor de la ureasa. Tomando en cuenta los resultados publicados de las evaluaciones realizadas respecto a otras pérdidas de N (e.g. lixiviación de NO_3^- y emisiones de N_2O) en Andosoles del sur de Chile, la volatilización de NH_3 es la principal vía de pérdida del N en la fertilización de praderas permanentes. El uso de urea con inhibidor de la ureasa es una medida efectiva para reducir las emisiones por volatilización de NH_3 bajo las condiciones locales.

5.6 Referencias

- Antil, R., Lovell, R., Hatch, D. and S. Jarvis. 2001. Mineralization of nitrogen in permanent pastures amended with fertilizer or dung. *Biology and Fertility of Soils* 33: 132-138.
- Azam, F., Müller, C., Weiske, A., Benckiser, G. and J. Ottow. 2002. Nitrification and denitrification as sources of atmospheric nitrous oxide—role of oxidizable carbon and applied nitrogen. *Biology and Fertility of Soils* 35(1):54-61.
- Battye, R., Aneja, V. and P. Roelle. 2003. Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories. *Atmospheric Environment* 37:3873-3883.
- Battye, R., Battye, W., Overcash, C. and S. Fudge. 1994. Development and selection of ammonia emission factors. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, D.C. P. 111.
- Bolan, N., Saggar, S., Luo, J., Bhandral, R. and J. Singh. 2004. Gaseous emissions of Nitrogen from grazed pastures: processes, measurements and modelling, environmental implications, and mitigation. *Advances in Agronomy* 84:37-120.

- Bouwman, A., Lee, D., Asman, W., Dentener, F., Van Der Hoek, K. and J. Oivier. 1997. A global high resolution emission inventory of ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11: 561-587.
- CIREN. 2005. Descripciones de suelos, materiales y símbolos. Estudio agrológico X Región, Tomo II. P. 412. Publicación N° 123. Centro de Información de Recursos Naturales (CIREN), Santiago, Chile.
- Denmead, O., Simpson, J. and J. Freney. 1977. Direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. *Soil Science Society of America Journal* 41:1001-1004.
- Di Castri, F. y E. Haek. 1976. *Bioclimatología de Chile*. Vicerrectoría Académica de la Universidad Católica de Chile, Inscripción N° 45.477, P. 163.
- Díaz-Goebes, M., Strader, R. and C. Davidson. 2003. An ammonia emission inventory for fertilizer application in the United States. *Atmospheric Environment* 37(18): 2539-2550.
- EEA. 2009. EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009. European Environment Agency, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, Section 4.B Animal husbandry and manure management, P. 73.
- Erisman, J., Bleeker, A., Galloway, J. and M. Sutton. 2007. Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution* 150:140-149.
- Hyde, B., Carton, O., O'toole, P. and T. Misselbrook. 2003. A new inventory of ammonia emissions from Irish agriculture. *Atmospheric Environment* 37:55-62.
- Huygens, D., Boeckx, P., Templer, P., Paulino, L., Van Cleemput, O., Oyarzún, C., Muller, C. and R. Godoy. 2008. Mechanisms for retention of bioavailable nitrogen in volcanic rainforest soils. *Nature Geoscience* 1:543-548.
- Huygens, D., Rütting, T. and P. Boeckx. 2007. Soil nitrogen conservation mechanisms in a pristine south Chilean Nothofagus forest ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry* 39:2448-2458.
- IUSS. 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006; a framework for international classification, correlation and communication. Working Group WRB. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, Italy.
- Leuning, R., Freney, J., Denmead, O. y J. Simpson. 1985. A Sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* 19(7):1117-1124.
- Lockyer, D. 1984. A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilization. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35(8):837-848.
- Luo, C., Zender, C., Bian, H. and S. Metzger. 2007. Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions. *Atmospheric Environment* 41:2510-2533.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013a. Uso del balance micrometeorológico de masas para cuantificar emisiones de amoniaco por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. En: Libro de Resúmenes del XXXVIII Congreso de la Sociedad Chilena de Producción Animal (Barchiesi, C. y Morales, R. eds.), 23-25 de Octubre del 2013, Frutillar, Chile. 2013. P. 131-132.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2013b. Ammonia volatilization following dairy slurry application to a permanent grassland on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 80:226-231.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013c. Factores de emisión de amoniaco por la aplicación de fertilizantes en praderas del Sur de Chile. Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.
- Martínez-Lagos, J., Salazar, F. y M. Alfaro. 2013d. Lixiviación de nitratos en suelos volcánicos del sur de Chile por la aplicación de fertilizantes nitrogenados. Asociación Interamericana de

Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). XX Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Octubre, 7-9, Santiago, RM, Chile. CD, sp.

- Martínez-Lagos, J., Salazar, F., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2010. Inventory of ammonia emissions from livestock production in the Los Lagos and Los Rios Regions, Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70(1):95-103.
- Misselbrook, T., Nicholson, F., Chambers, B. and R. Johnson. 2005. Measuring ammonia emissions from land applied manure: an intercomparison of commonly used samplers and techniques. *Environmental Pollution* 135:389-397.
- Misselbrook, T., van der Weerden, T., Pain, B., Jarvis, S., Chambers, B., Smith, K., Phillips, V. y T. Demmers. 2000. Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* 34:871-880.
- Saggar, S., J. Luo, D. Giltrap and M. Maddena. 2009. Nitrous oxide emissions from temperate grassland: processes, measurements, modeling and mitigation. p. 1-66. In Sheldon, I. and E.P. Barnhart (eds.). *Nitrous oxide emissions research progress*. Nova Science Publishers, Inc., New York, USA.
- Salazar G., Casanova, M. y W. Luzio. 2005. Correlación entre World Reference Base y Soil Taxonomy para los suelos de la X Región de Los Lagos de Chile. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 5(2):35-45.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2014. Ammonia emission from a permanent grassland on volcanic soil after the treatment with dairy slurry and urea. *Atmospheric Environment* 95:591-597.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012a. Ammonia emissions from urea application to permanent pasture on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 61:395-399.
- Salazar, F., Martínez-Lagos, J., Alfaro, M. and T. Misselbrook. 2012b. Low nitrogen leaching losses following a high rate of dairy slurry and urea application to pasture on a volcanic soil in Southern Chile. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 160:23-28.
- Salazar, F., Dumont, J., Santana, M., Pain, B., Chadwick, D. y E. Owen. 2003. Prospección del manejo y utilización de efluentes de lecherías en el sur de Chile. *Archivos de Medicina Veterinaria* 35(2):215-225.
- Soil Survey Staff. 2010. *Keys to Soil Taxonomy*. 11th. ed. USDA. Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA.
- Sommer, S., Schjoerring, J. and O. Denmead. 2004. Ammonia Emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82:558-622.
- Trenkel, M. 2010. Slow and controlled release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA)*, second edition, Paris, France, P. 163.
- Webb, J., Pain, B., Sutton, M., Fowler, D., Hornung, M., Ashmore, M., Misselbrook, T., Apsimon, H., Smith, K., Chambers, B., Williams, J., Phillips, R., Chambers, B., Jarvis, S., Harrison, R. and U. Dragosits. 2002. Ammonia in the UK. P. 91. Department for Environment Food & Rural Affairs (DEFRA). Londres.
- Webb, J. 2001. Estimating the potential for ammonia emissions from livestock excreta and manures. *Environmental Pollution* 111:395-406.

Conclusiones de la tesis doctoral



Conclusiones de la tesis doctoral

De acuerdo a lo planteado en el objetivo general se evaluaron las emisiones de NH_3 generadas por aplicación de fertilizantes nitrogenados de origen mineral y orgánico a praderas permanentes en suelos de tipo Andosol del sur de Chile. Los resultados indican que la proporción de nitrógeno (N) perdido a lo largo del año para este tipo de suelo puede variar entre 7-26% para urea y 5-21% (22-82% del nitrógeno amoniacal total -NAT-) para purín bovino lechero, cuando éstos son utilizados como fuentes nitrogenadas en aplicaciones superficiales a praderas permanentes.

Los resultados obtenidos y la revisión de la literatura publicada respecto a otras vías de pérdida de N en praderas permanentes establecidas en Andosoles del sur de Chile, indican que la volatilización de amoniaco (NH_3) es la principal vía de pérdida de N en este tipo de suelos. La cantidad de N perdida por esta vía debe ser considerada por sus potenciales implicaciones económicas y ambientales.

Las emisiones amoniales dependen principalmente del tipo de fertilizante aplicado y las condiciones ambientales predominantes (e.g. temperatura y precipitación). Las condiciones del suelo y de manejo también pueden tener influencia en la magnitud de las emisiones amoniales. El riesgo de tener altas pérdidas de N por volatilización de NH_3 se reduce implementando cambios en las prácticas de manejo agropecuario en el predio. Un ejemplo concreto de ello es que al aplicar a las praderas un producto que contenía un inhibidor de la ureasa junto con la urea, las emisiones amoniales se redujeron significativamente ($p < 0,05$), registrándose pérdidas equivalentes a 4-8% del total de N aplicado.

Existen cambios en las prácticas de manejo que también podrían ser efectivos para las condiciones del sur de Chile y que han sido reportados en literatura internacional, entre ellos: la incorporación de la fuente nitrogenada al suelo; uso de acidificadores para el purín; empleo de fertilizantes con alto contenido de cationes carbonato precipitables; y parcialización de las dosis de N (aplicándolas teniendo en consideración las condiciones ambientales predominantes). A pesar del beneficio que estas medidas pueden tener en cuanto a la reducción de emisiones de NH_3 , el implementar este tipo de cambios tiene repercusiones económicas para los productores locales, además debe tenerse en cuenta que estos cambios también pueden influir en otras vías de pérdidas de N como las emisiones de óxido nitroso.

Mejorar el conocimiento y entender los factores físicos y químicos envueltos en la emisión de NH_3 por aplicación de fertilizantes minerales y orgánicos a praderas permanentes en suelos del tipo Andosol es necesario para diseñar estrategias eficientes de fertilización nitrogenada y así mejorar el uso y aprovechamiento del N aportado. Además es importante realizar evaluaciones respecto a la dosis, método de aplicación y adición de otros tipos de fertilizantes al suelo para determinar el efecto que estos tienen en la dinámica de las emisiones amoniales y así poder determinar medidas de mitigación eficaces. Las condiciones climáticas, propiedades del suelo y los factores relacionados al manejo pecuario son factores importantes a considerar en estas futuras evaluaciones.

Esta información es necesaria para obtener factores de emisión representativos y robustos que sirvan de base para la construcción de inventarios de emisión, los cuales servirán para apoyar los sistemas de decisión y manejo de la producción agropecuaria en Chile.