

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ESTRATÉGIAS PARA REDUZIR AS EMISSÕES
GASOSAS E MELHORAR O APROVEITAMENTO DO
NITROGÊNIO DE DEJETOS DE SUÍNOS PELO
MILHO EM PLANTIO DIRETO**

TESE DE DOUTORADO

Ezequiel Cesar Carvalho Miola

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**ESTRATÉGIAS PARA REDUZIR AS EMISSÕES GASOSAS E
MELHORAR O APROVEITAMENTO DO NITROGÊNIO DE
DEJETOS DE SUÍNOS PELO MILHO EM PLANTIO DIRETO**

Ezequiel Cesar Carvalho Miola

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo, Área de Concentração em Biodinâmica e Manejo do Solo,
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como
requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Celso Aita

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Carvalho Miola, Ezequiel Cesar
Estratégias para reduzir as emissões gasosas e
melhorar o aproveitamento do nitrogênio de dejetos de
suínos pelo milho em plantio direto / Ezequiel Cesar
Carvalho Miola.-2014.
114 p. ; 30cm

Orientador: Celso Aita
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2014

1. Emissão de N₂O 2. Volatilização de NH₃ 3.
Diclanodiamida 4. Acúmulo de N 5. Produtividade de milho
I. Aita, Celso II. Título.

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Ezequiel Cesar Carvalho Miola. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho somente poderá ser feita com a autorização do autor.

Endereço eletrônico: ezequielmiola@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**ESTRATÉGIAS PARA REDUZIR AS EMISSÕES GASOSAS E
MELHORAR O APROVEITAMENTO DO NITROGÊNIO DE DEJETOS
DE SUÍNOS PELO MILHO EM PLANTIO DIRETO**

elaborada por
Ezequiel Cesar Carvalho Miola

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Celso Aita, Dr.
(Orientador)

Sandro José Giacomini, Dr. (UFSM)

Stefen Barbosa Pujol, Dr. (UFSM)

Frederico Costa Beber Vieira, Dr. (UNIPAMPA)

Rodrigo da Silveira Nicoloso, Dr. (EMBRAPA)

Santa Maria, 28 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida !!!!!

A minha família, por todo ensinamento, amor, carinho, incentivo e apoio.

À minha esposa Andressa, por todo seu carinho, amor, compreensão e incentivo desde o dia em que nos conhecemos.

Ao professor Celso Aita, pela orientação, ensinamentos, amizade, confiança e contribuição na minha formação.

Ao professor Sandro José Giacomini, pelas orientações durante a condução do trabalho, sugestões e amizade.

Aos grandes amigos e pós-graduandos do LABCEN, Stefen Pujol, Diego Giacomini, Rafael Cantú, Alexandre Doneda, Rogério Gonzatto, Alessandra Bacca, Paola Milanesi, Daniela Santos, Eduardo Lorensi, Maiara, Redin, Guilherme, Alex, Getúlio, Pedro e demais colegas do PPGCS, pela amizade, apoio, auxílio e pelos bons momentos vividos desde a sala da Pós, até os jogos de futebol, churrascos, etc...

Aos grandes amigos e bolsistas do LABCEN, Alexandre (Tocaio), Adônis, Roberto, Géssica, Indiara, Marlon, Laila, Maicon, Paula, Patrícia e Stevan (CBT). Certamente esse trabalho não teria chegado ao fim sem o auxílio e prestatividade que vocês sempre tiveram. Agradeço também pelos vários momentos de alegria e descontração que tivemos em nossas festas, futebol, etc...

A UFSM, ao PPGCS e ao Departamento de Solos e os seus professores, pelo conhecimento adquirido e pela amizade.

A todos os pesquisadores do Agriculture and Agri-Food Canada pelas orientações durante o período de meu doutorado sanduiche (março de 2012 a fevereiro de 2013).

Ao CNPq e CAPES, pelas bolsas de estudo concedidas, pela taxa de bancada e pelo auxílio financeiro para a execução desse trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Solos, Michel, Rose, Paulinho, Possobon, Finamor, Heverton, Vargas, Eunice e Antonio pelo auxílio, amizade e momentos de descontração.

Agradeço as demais pessoas que, mesmo aqui não citadas, auxiliaram e contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

Enfim, agradeço a todos que me apoiaram e estiveram ao meu lado nessa jornada.

Meus sinceros sentimentos de gratidão a todos vocês!

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

ESTRATÉGIAS PARA REDUZIR AS EMISSÕES GASOSAS E MELHORAR O APROVEITAMENTO DO NITROGÊNIO DE DEJETOS DE SUÍNOS PELO MILHO EM PLANTIO DIRETO

AUTOR: EZEQUIEL CESAR CARVALHO MIOLA

ORIENTADOR: CELSO AITA

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 28 de fevereiro de 2014.

Ao mesmo tempo em que promovem o incremento da produção agrícola, as aplicações de dejetos líquidos de suínos (DLS), em sistema plantio direto (SPD), podem representar uma importante fonte de contaminação ambiental. Por isso, a busca de estratégias tecnológicas para minimizar esse potencial poluidor dos DLS constitui um dos principais desafios atuais da suinocultura. Diante deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar como a injeção subsuperficial de DLS em SPD e o uso do inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD) afetam as emissões de óxido nitroso (N_2O), as perdas de N por volatilização de amônia (NH_3) e o fornecimento de nitrogênio (N) ao milho. O estudo foi conduzido na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), durante as safras agrícolas de milho de 2011/12 e 2012/13. Foram conduzidos dois experimentos, sendo um em Argissolo Vermelho Distrófico arênico e outro em Argissolo Vermelho Alumínico úmbrico. Em ambos os locais, utilizou-se o delineamento experimental de blocos ao acaso com quatro repetições dos seguintes tratamentos: DLS aplicados na superfície do solo (DLSSup.), DLSSup.+DCD, DLS injetados em subsuperfície (DLSInj.), DLSInj.+DCD, testemunha e adubação mineral. A injeção dos DLS reduziu as emissões de NH_3 em 70 %, mas aumentou as de N- N_2O de 2.628 para 6.198 g N_2O N ha^{-1} , em comparação à aplicação superficial. A adição da DCD aos DLS, no momento da sua aplicação ao solo, reduziu as emissões de N_2O em 28 % quando os DLS foram aplicados na superfície do solo e em 66 % quando injetados, mas não influenciou as emissões de NH_3 . O fator de emissão (FE) de N_2O foi mais elevado quando os DLS foram injetados (3,6 %) do que quando aplicados na superfície do solo (1,3 %), sendo que a DCD reduziu tais FE para 0,9 % e 0,8 %, respectivamente. A injeção dos DLS no solo aumentou a eficiência de uso do N e a produtividade de grãos de milho em comparação à aplicação superficial, enquanto que a DCD não afetou estes dois atributos. Quando as emissões de N_2O de cada tratamento foram relacionadas à produtividade do milho, os melhores resultados do ponto de vista ambiental foram obtidos quando a injeção dos DLS foi associada ao uso da DCD. A partir desses resultados conclui-se que a injeção dos DLS no solo em SPD, associada à DCD, constitui uma alternativa promissora, em relação à tecnologia atual de aplicação dos DLS na superfície do solo e sem DCD. Contudo essa estratégia somente poderá ser recomendada e difundida com segurança aos produtores se os seus benefícios agrônômicos e ambientais, forem seguidos de uma análise econômica e também de uma análise de impacto ambiental decorrente da demanda adicional de energia e combustível para poder realizar a operação mecânica de injeção dos DLS no solo.

Palavras-chave: Emissão de N_2O . Volatilização de amônia. Dicianodiamida. Acúmulo de N. Produtividade de milho.

ABSTRACT

Doctor Science Thesis
Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

STRATEGIES TO REDUCE THE GASEOUS EMISSIONS AND IMPROVE THE NITROGEN USE OF PIG SLURRY IN NO-TILL CORN

AUTHOR: EZEQUIEL CESAR CARVALHO MIOLA

ADVISOR: CELSO AITA

Santa Maria, February 28th, 2014.

While promoting increased farm production, applications of pig slurry (PS), in no-tillage systems (NT), may represent an important source of environmental contamination. Therefore, the pursuit of technological strategies to minimize this potential polluter of DLS is one of the main current challenges in pig farming. Given this context, the aim of this study was to evaluate how the subsurface injection of PS in NT and the use of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) affects emissions of nitrous oxide (N_2O), N losses by ammonia (NH_3) volatilization and nitrogen (N) supply to corn. The study was conducted at the Federal University of Santa Maria during the growing seasons of corn in 2011/12 and 2012/13. Two experiments were conducted, one in a Typic Paleudult (Site I) and another in a Typic Paleudult (Site II). In both sites, we used the experimental design of randomized blocks with four replications of the following treatments: Pig slurry surface (PSs), PSs + DCD, pig slurry injected into the subsurface (PSi), PSi + DCD, control without fertilizers or DCD (Control) and mineral fertilization (urea). The injection of PS reduced NH_3 emissions by 70%, but increased N_2O -N from 2.628 to 6.198 g N_2O N ha^{-1} , compared to surface application. The addition of DCD to PS, at the time of its application to the soil, reduced N_2O emissions by 28% when the PS were applied on the soil surface and 66% when injected, but did not influence the emissions of NH_3 . The emission factor (EF) of N_2O was higher when the PS were injected (3.6%) than when applied to the surface of the soil (1.3%), whereas the DCD reduced such EF to 0.9% and 0.8%, respectively. The injection of PS in the soil increased N use efficiency and the yield of corn grains compared to surface application, while the DCD did not affect these two attributes. When N_2O emissions from each treatment were related to corn yield, the best results from an environmental point of view were obtained when the injection of PS was associated with the use of DCD. From these results it is concluded that the injection of PS in the soil under NT associated with DCD, is a promising alternative compared to current technology for the application of PS on the soil surface and without DCD. However, this strategy can only be recommended and widespread safely to producers if their agronomic and environmental benefits are followed by an economic analysis as well as an analysis of the environmental impact of the additional demand for energy and fuel to make the mechanical operation injection of PS in the soil.

Keywords: N_2O emissions. Ammonia volatilization. Dicyandiamide. N accumulation. Corn yield..

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I

- Figure 1 -** Net $\text{NH}_3\text{-N}$ losses (subtracting control) in NT corn after application of urea or pig slurry (PS) that was surface broadcast without (PSs) or with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD) or injected without (PSi) or with DCD (Psi + DCD). Values were expressed relative to NH_3 losses from the PSs + DCD treatment. Values for urea are totals of emissions following pre-plant and sidedress applications. Bars with the same letters are not significantly different ($P < 0.05$)..... 46
- Figure 2 -** Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2011-2012 Site 1. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application. 47
- Figure 3 -** Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2012-2013 Site 1. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application. 48
- Figure 4 -** Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2011-2012 Site 2. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application. 49

Figure 5 - Daily N₂O emissions (a), NH₄⁺ (b) and NO₃⁻ (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2012-2013 Site 2. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application. 50

ARTIGO II

Figure 1 - Cumulated NH₃ field losses after application of poultry manures using wind tunnels (WT) and static chambers (SCN). Short horizontal bars are the mean SCN:WT emission ratio during each period. Error bars indicate standard deviation of the mean (n=3). Vertical dotted lines indicate the dates of simulated rainfall (5 mm); LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry.75

Figure 2 - Mean ratio of NH₃ emissions following soil-surface application of (●) poultry manures (n=7) measured using static chambers (SCN) to those measured using wind tunnels (WT) in the field, and NH₃ emissions following soil-surface application of (○) urea (n=4) measured using non fan-mixed to fan-mixed static chambers in the laboratory. 76

Figure 3 - Mean (n=4) cumulated NH₃ emissions following soil-surface application of urea measured using static in the laboratory. 77

Figure 4 - Relationship between cumulated NH₃ emissions measured using static chambers with and without forced fan-ventilation in the laboratory..... 78

Figure 5 - Mean air temperature (a), soil temperature (b) and soil water content (c) after poultry manure application under wind tunnels and static chambers. Error bars indicate standard deviation of the mean (n=3). LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry..... 79

ARTIGO III

- Figura 1** - Precipitações e irrigações (mm) e, temperatura do ar (°C) após a aplicação dos tratamentos nos locais I [(a) safra 2011/12 e (b) safra 2012/13] e II [(c) safra 2011/12 e (d) safra 2012/13]. 103
- Figura 2** - Emissões de N₂O com base no rendimento de milho após a aplicação superficial e injetada dos dejetos líquidos de suínos no solo, com e sem o inibidor de nitrificação dicianodiamida, em plantio direto..... 104

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

- Table 1** - Application rate and analysis of pig slurry (PS) for dry matter, total N, total ammoniacal nitrogen (TAN), total C contents, and pH at each site and growing season (data expressed on a fresh weight basis)..... 44
- Table 2** - Cumulative N₂O-N emissions and emission factors at each site and growing season..... 45

ARTIGO II

- Table 1** - Details of the poultry manure source, handling and storage conditions..... 72
- Table 2** - Selected characteristics of the poultry manures used in this study (wet basis). 73
- Table 3** - Cumulative NH₃ losses (g N m⁻²) following soil-surface application of various poultry manures using wind tunnels (WT) and static chambers (SCN).. 74

ARTIGO III

- Quadro 1** - Composição dos dejetos de suínos e quantidades aplicadas de matéria seca, carbono total (C total), nitrogênio total (N total), nitrogênio amoniaco total (NAT) na cultura do milho em ambos os locais I e II. 100
- Quadro 2** - Produtividade e acúmulo de N no milho após a aplicação superficial e injetada dos dejetos líquidos de suínos no solo, com e sem o inibidor de nitrificação dicianodiamida, em plantio direto. 101
- Quadro 3** - Recuperação pelo milho do N aplicado com os dejetos líquidos de suínos, com e sem DCD, e com a uréia em sistema de plantio direto. 102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	14
2 HIPÓTESES E OBJETIVOS	18
2.1 Hipóteses.....	18
2.2 Objetivo geral.....	18
2.3 Objetivos específicos.....	18
3 ARTIGO I – A INJEÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS TRATADOS COM DCD REDUZIU A VOLATILIZAÇÃO DE NH₃ SEM AUMENTAR AS EMISSÕES DE N₂O EM PLANTIO DIRETO DE MILHO NO SUL DO BRASIL	19
3.1 Resumo.....	19
3.2 Introdução	20
3.3 Material e Métodos	21
3.4 Resultados e Discussão	27
3.5 Conclusão e Perspectivas.....	35
3.6 Referências	36
4 ARTIGO II – TENDENCIOSIDADE DE CÂMARAS ESTÁTICAS EM MEDIR A VOLATILIZAÇÃO DE NH₃ A PARTIR DA INTERAÇÃO DE SOLOS ADUBADOS COM A DURAÇÃO DA IMPLANTAÇÃO E AS CARACTERISTICAS DOS ESTERCOS	51
4.1 Resumo.....	51
4.2 Introdução	52
4.3 Material e Métodos	55
4.4 Resultados.....	57
4.5 Discussão	59
4.6 Conclusão.....	64
4.7 Referências.....	65

5 ARTIGO III – INJEÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS NO SOLO E USO DE INIBIDOR DE NITRIFICAÇÃO: EFEITO NO FORNECIMENTO DE NITROGÊNIO E NA PRODUTIVIDADE DE MILHO EM PLANTIO DIRETO.....	80
5.1 Resumo.....	80
5.2 Summary	81
5.3 Introdução	81
5.4 Material e Métodos	85
5.5 Resultados e Discussão	88
5.6 Conclusões.....	93
5.7 Literatura Citada	93
6 DISCUSSÃO GERAL.....	105
7 CONCLUSÕES GERAIS	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento acelerado da população mundial, sobretudo nas últimas décadas, vem impondo sobre a agricultura o desafio e a necessidade de aumentar a produção de alimentos de forma sustentável. Inserida neste contexto está a suinocultura, constituindo um dos setores mais expressivos e produtivos do complexo agropecuário brasileiro.

Com um rebanho de 41,3 milhões de cabeças (ABIPECS, 2012), o Brasil ocupa o quarto lugar na lista dos maiores produtores e exportadores de carne suína do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, União Europeia e China (USDA, 2013). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), aproximadamente 48% do rebanho brasileiro de suínos encontra-se nos estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná. Ainda que a maior parte da produção nacional esteja concentrada principalmente na região Sul, em anos recentes, torna-se evidente a expansão dessa atividade para as regiões Centro-Oeste e Sudeste, onde estão situadas as principais áreas produtoras de milho e soja do Brasil (SANTOS FILHO et al., 2011).

Com a intensificação do processo de criação de suínos no país, houve uma crescente tendência em adotar os chamados sistemas de confinamento total dos animais em todas as fases do ciclo produtivo. Ao mesmo tempo em que apresentam características positivas do ponto de vista produtivo e operacional, tais sistemas implicam no consumo de quantidades elevadas de água para a higienização frequente das instalações, trazendo como uma importante consequência negativa a produção final de grandes volumes de dejetos líquidos (DLS), os quais são armazenados, principalmente, em esterqueiras anaeróbicas para posterior utilização como fertilizantes (KUNZ et al., 2005). Pelo fato de possuírem teores muito elevados de água, o que encarece o seu transporte, a aplicação dos dejetos é feita, normalmente, em áreas agrícolas próximas aos locais de produção.

Embora existam diversas alternativas de reciclagem dos dejetos produzidos pela suinocultura, uma das mais recomendadas consiste no seu uso como fertilizante de culturas agrícolas (SEGANFREDO, et al 1999). Por conter macronutrientes essenciais ao crescimento de plantas, como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K), além de vários micronutrientes (CERETTA et al., 2005; CERETTA et al., 2003; SCHERER et al., 2010; CASSOL et al., 2013), os dejetos de suínos podem proporcionar rendimentos satisfatórios das culturas, substituindo parcialmente ou completamente a adubação mineral (DAUDÉN; QUÍLEZ, 2004; BERENQUER et al., 2008).

Ao mesmo tempo em que promovem incremento na produção agrícola (DURIGON et al., 2002; CERETTA et al., 2005; ASSMANN et al., 2007; GIACOMINI et al., 2009, CASSOL et al., 2013; SCHIRMANN et al., 2013), os DLS podem representar uma importante fonte de contaminação do solo, da água e do ar. Problemas ambientais decorrentes da utilização agrícola dos DLS estão associados, normalmente, às suas excessivas e/ou consecutivas aplicações nas mesmas áreas. Além de limitarem a expansão sustentável da suinocultura, tais práticas conduzem a perdas de N por volatilização de amônia (NH_3), emissão de óxidos de nitrogênio (N_2O , N_2 , NO_x), lixiviação de nitrato (NO_3^-) e escoamento superficial do amônio (NH_4^+) e do N orgânico (GIACOMINI; AITA, 2006; VELTHOF; MOSQUERA, 2011), com reflexos negativos também do ponto de vista econômico.

Caracterizado como um gás de efeito estufa (GEE) potencialmente prejudicial ao ambiente, o óxido nitroso (N_2O) tem recebido muita atenção por parte da sociedade civil e da pesquisa mundial. Além de possuir um potencial de aquecimento global (PAG) 296 vezes superior ao do CO_2 (IPCC, 2007), ele também é um dos principais gases responsáveis pela depleção da camada de ozônio (PORTMANN et al., 2012). Estimativas realizadas em 2007 pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) colocam a agricultura como um dos setores que mais contribui com as emissões antrópicas de N_2O . Estimuladas, principalmente, pelas constantes aplicações de fertilizantes nitrogenados em solos agrícolas, tais emissões ocorrem a partir dos processos microbianos de nitrificação e desnitrificação (BATEMAN; BAGGS, 2005). Durante a nitrificação, o N_2O é produzido pela desmutação química do nitroxil (NOH) e, principalmente pela ação da enzima redutase sobre o nitrito (NO_2^-) em condições de deficiência de O_2 . Já na desnitrificação, o NO_3^- é reduzido, em condições anaeróbias à N_2 através da ação sequencial de diversas enzimas, sendo que um dos subprodutos desse processo redutivo é o N_2O , que pode ser emitido para a atmosfera (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Segundo Vallejo et al. (2005), a magnitude de ambos os processos varia com a temperatura, pH, presença de NH_4^+ e NO_3^- , matéria orgânica, porosidade e umidade do solo.

Além da emissão de N_2O , o uso de dejetos de animais como fertilizante também pode contaminar o ambiente através da volatilização de NH_3 . Além de contribuírem para a contaminação ambiental, as emissões de NH_3 representam a principal via de perda de N após a aplicação de dejetos de animais na superfície do solo (MKHABELA et al., 2006; SMITH et al., 2009). Para Bouwman et al. (2002), 23% das emissões globais de NH_3 são oriundas do uso de dejetos como fertilizante às culturas. Embora a amônia em si não seja um GEE, a sua emissão para a atmosfera e posterior deposição no solo pode resultar na produção de N_2O

(ZAMAN et al., 2019). Desse modo, a amônia contribui, indiretamente, ao aquecimento global e à depleção da camada de ozônio, já que o N_2O está fortemente implicado nesses dois processos. Na atmosfera, a amônia emitida pode ainda reagir com ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) e retornar na forma de chuva ácida causando problemas ambientais como a eutrofização das águas de superfície e a acidificação do solo (ZAMAN et al., 2009). De acordo com o IPCC (1996), cada quilograma de N emitido para a atmosfera na forma de NH_3 irá resultar na emissão de 0,01 kg de N na forma de N_2O .

Como as emissões gasosas de N, especialmente aquelas relacionadas à suinocultura, aumentaram consideravelmente nas últimas décadas, há necessidade de intensificar os trabalhos de pesquisa que busquem estratégias eficientes de uso e manejo dos dejetos produzidos por esta atividade, que visem mitigar tais emissões. Nesse sentido, uma estratégia que já está sendo utilizada no Brasil e, com resultados positivos na maioria das situações, consiste na injeção dos dejetos líquidos no solo (DAMASCENO, 2010; GONZATTO, 2012). Embora haja um consenso de que a injeção dos dejetos no solo reduz as perdas de N por volatilização de NH_3 , a sua eficiência depende das condições do solo, das características dos dejetos e do próprio desempenho do sistema injetor (MAGUIRE et al., 2011).

Além da injeção dos DLS no solo, o uso de produtos inibidores de nitrificação no momento da aplicação dos dejetos, também vem sendo empregado com objetivos agrônomicos e ambientais. Um dos principais produtos usados para esse fim é a dicianodiamida (DCD), que possui efeito bacteriostático retardando a oxidação bacteriana do NH_4^+ a nitrito (NO_2^-), sem afetar a oxidação subsequente do NO_2^- a NO_3^- (SINGH et al., 2008). Com essa inibição temporária da oxidação de NH_4^+ para NO_3^- o objetivo é reduzir a emissão de N_2O e a lixiviação de NO_3^- , dois dos principais problemas ambientais decorrentes do uso agrícola dos dejetos de animais (ASING et al., 2008). Todavia, se por um lado a manutenção do N dos dejetos na forma de $N-NH_4^+$ reduz as perdas de NO_3^- para o ambiente e aumenta a oportunidade de imobilização microbiana de $N-NH_4^+$ (COOKSON; CORNFORTH, 2002), por outro lado isso poderá favorecer as perdas de N por volatilização de NH_3 . Essa complexidade de interações envolvidas nas transformações do N no solo, decorrentes do uso de inibidores de nitrificação, evidencia a necessidade de intensificar os estudos nessa área.

Outro aspecto que influencia a intensidade dos fluxos e, por consequência, a magnitude das perdas de N por volatilização de NH_3 após a aplicação de dejetos no solo em diferentes condições edafoclimáticas, refere-se às metodologias empregadas para quantificar as emissões dessa forma gasosa de N. Ao utilizarem câmaras estáticas para quantificar as

perdas de NH_3 após aplicação de dejetos líquidos de suínos, Port et al. (2003), Smith et al. (2007) e Pujol (2012) constataram que esse sistema subestima as perdas de NH_3 , porém os valores são bastante variáveis. Para Smith et al. (2007), as câmaras dinâmicas (túneis), com circulação de ar, são mais adequadas à medição de volatilização de NH_3 em condições de campo do que as câmaras estáticas, já que estas restringem a circulação do ar no seu interior. Por outro lado, os resultados de Rochette et al. (2009) sugerem que as câmaras dinâmicas podem superestimar a emissão de NH_3 proveniente de dejetos líquidos de suínos no campo. Essa falta de consenso entre os diferentes autores resulta das dificuldades metodológicas em reproduzir no interior das câmaras as condições ambientais que interferem na volatilização de NH_3 e mostra a importância em intensificar os estudos relativos à busca de metodologias que permitam aumentar a precisão na quantificação das perdas de N por volatilização de NH_3 . É preciso buscar métodos que sejam rápidos, de fácil execução e de baixo custo para aplicação em estudos de campo.

Apesar de a injeção dos DLS no solo e do uso de inibidores de nitrificação serem estratégias já disponíveis aos produtores rurais em nível mundial, a maior parte das informações nessa área são oriundas de regiões de clima temperado. É preciso ampliar a base de conhecimento para condições subtropicais brasileiras, a fim de avaliar o seu potencial como técnicas eficazes de preservação do N no solo. Estudos comparando as perdas atmosféricas de N após a injeção e a aplicação superficial de DLS, com e sem inibidores de nitrificação, ainda são raros (de KLEIN et al., 1996; VALLEJO et al., 2005; KIM et al., 2012). Além disso, poucos são aqueles em que foi avaliada a resposta de cereais como o milho (SUTTON et al., 1982; BALL-COELHO et al., 2006) quanto ao acúmulo de N e a produtividade de grãos. Na maioria das situações, a injeção ou incorporação de dejetos de animais, associadas ao uso de inibidores, tem sido simulada em condições controladas de laboratório (TAO et al., 2008) ou então utilizada no campo, mas em pastagens (de KLEIN et al., 1996).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o efeito da injeção e o uso do inibidor de nitrificação dicianodiamida sobre as emissões de N_2O , as perdas de N por volatilização de NH_3 e o fornecimento de N ao milho. Para isso foram conduzidos dois experimentos de campo, em duas safras agrícolas de milho, em sistema de plantio direto.

2 HIPÓTESES E OBJETIVOS

2.1 Hipóteses

a) A injeção dos dejetos líquidos de suínos no solo reduz as perdas de N por volatilização de NH_3 , mas aumenta as emissões de N_2O , em relação à aplicação superficial.

b) A adição de DCD aos dejetos, no momento da sua aplicação na superfície do solo, reduz as emissões de N_2O , mas favorece a perda de N por volatilização de NH_3 .

c) A injeção dos DLS no solo aumenta o fornecimento de N e a produtividade do milho, em relação à aplicação superficial.

d) A adição de DCD aos dejetos, tanto na injeção quanto na aplicação superficial, favorece o acúmulo de N e a produtividade do milho.

2.2 Objetivo geral

Avaliar como a injeção subsuperficial de dejetos líquidos de suínos no solo em sistema de plantio direto e o uso do inibidor de nitrificação dicianodiamida afetam as emissões de óxido nítrico, as perdas de N por volatilização de amônia e o fornecimento de nitrogênio ao milho.

2.3 Objetivos específicos

a) Determinar o efeito da modalidade de aplicação (superficial e injetada) dos dejetos líquidos de suínos em sistema de plantio direto, associada ou não, ao inibidor de nitrificação dicianodiamida sobre:

- As emissões de NH_3 e N_2O .
- A produtividade e o acúmulo de N pelo milho;
- Porcentagem de recuperação pelo milho do N aplicado com os DLS;

b) Determinar a eficiência de um coletor estático semiaberto em estimar a NH_3 volatilizada do solo.

3 ARTIGO I

Injection of Dicyandiamide-Treated Pig Slurry Reduced Ammonia Volatilization without Enhancing Soil Nitrous Oxide Emissions from No-till Corn in Southern Brazil¹

Abbreviations list: NT, no-till; PS, pig slurry; DCD, dicyandiamide; PSs, surface broadcast of PS; PSi, injection of PS; IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change; EF, emission factor; TAN, total ammoniacal nitrogen; WFPS, water-filled pore space.

3.1 Abstract

There is a lack of information on how placement in soil and nitrification inhibitors affect nitrous oxide (N₂O) and ammonia (NH₃) emissions from pig slurry (PS) applied under no-till (NT) conditions. Our objective was to determine the impact of injecting PS and treating it with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) on NH₃ and N₂O emissions from soils under NT in subtropical southern Brazil. The emissions of these gases were compared for shallow (~ 10 cm) injection and surface broadcasting of PS, with and without DCD (8.1 to 10.0 kg ha⁻¹; 6.5 to 8.4% of applied NH₄-N). Measurements were made at two sites during two summer growing seasons under NT corn crops. Injection reduced NH₃ volatilization by 70% but increased N₂O emissions 2.4-fold (from 2628 to 6198 g N₂O-N ha⁻¹) compared with surface broadcast. Adding DCD to PS inhibited nitrification and reduced N₂O emissions by an average of 28% (730 g N₂O-N ha⁻¹) for surface broadcast and 66% (4105 g N₂O-N ha⁻¹) for injection but did not increase NH₃ volatilization. Consequently, N₂O emission factors were much higher for injection (3.6%) than for surface broadcast (1.3%) application and were reduced (0.9%) when DCD was added to injected PS. In conclusion, the

¹ Artigo elaborado de acordo com as normas da Journal of Environmental Quality.

injection of DCD-treated slurry is a recommendable practice for reducing NH_3 and N_2O emissions when applying PS on NT corn in southern Brazil.

3.2 Introduction

The increase of pig production in southern Brazil has resulted in an increase in the volume of slurry that needs to be efficiently recycled. Pig slurry (PS) is largely used as a fertilizer for crops such as corn and winter cereals (e.g., wheat and oat), and environmental problems arising from its field application are causing increasing concerns (Chadwick et al., 2011). Concurrently with this increase in pig production, crop production using no-till (NT) has experienced a strong expansion in the last two decades in this region. In a NT system, PS cannot be incorporated by conventional tillage implements and is usually applied at the soil surface. Such surface applications result in a potential increase in unpleasant odours emission (Parker et al., 2013), nutrient losses by runoff (Ball-Coelho et al., 2007; Allen and Mallarino, 2008) and large N losses through ammonia (NH_3) volatilization (Rochette et al., 2001; Chantigny et al., 2004; Dell et al., 2012).

Incorporating PS into the soil quickly after its application can substantially reduce NH_3 emissions (Huijsmans et al., 2003) by limiting the slurry exposure to air and by increasing immobilization of NH_4^+ because of a greater contact of slurry with soil particles (Dell et al., 2011). An alternative to conventional incorporation of PS in NT is direct injection which substantially reduces NH_3 volatilization (Maguire et al., 2011; Nyord et al., 2012; Dell et al., 2012). However, this practice can result in undesirable agronomic and environmental effects, such as increase emission of N_2O , a potent greenhouse gas (Dell et al., 2011). The combination within the injection slots of readily metabolized carbon compounds and nitrate (NO_3^-), resulting from nitrification of slurry ammonium (NH_4^+), may promote microbial activity, deplete oxygen, and create conditions favouring denitrification (Wulf et al., 2002;

Web et al., 2010; Dell et al., 2011). The potential losses due to denitrification may also increase if the N conserved by reducing NH_3 volatilization accumulates as NO_3^- before it is taken up by plants (Dell et al., 2011). However, previous research yielded variable results, with PS injection increasing N_2O emission (Perälä et al., 2006; Thomsen et al., 2010), having no impact on N_2O emissions (Dendooven et al., 1998a; Vallejo et al., 2005), or decreasing N_2O emissions compared to surface application (Sistani et al., 2010; Lovanh et al., 2010). This variability in N_2O emissions among studies could be due to site-specific factors affecting PS NH_4^+ retention, denitrification rate, and N_2O yield of denitrification (Dell et al., 2011).

The addition of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) to PS just before its incorporation or injection into the soil has shown promising potential for reducing N_2O emissions (Vallejo et al., 2005; Vallejo et al., 2006; Meijide et al., 2007). Dicyandiamide has the potential to decrease denitrification losses and N_2O emissions by delaying nitrification, thereby disconnecting NO_3^- production and the mineralization peak of labile slurry C (Dell et al., 2011).

Finding technologies that reduce soil NH_3 and N_2O losses after organic or inorganic fertilizer application is a global research priority. This goal is particularly challenging in areas where PS needs to be managed in NT cropping systems. Our objective was to determine the impact of injecting PS and treating it with DCD on NH_3 and N_2O emissions in corn production under NT in subtropical southern Brazil.

3.3 Materials and methods

Experimental sites

This study was conducted at the Federal University of Santa Maria, Brazil, where the mean maximal temperature is 30.4°C in January, the mean minimal temperature is 9.3°C in June, and the annual precipitation is 1700 mm. The trial consisted of two experiments located

at two sites (Site 1, 29°43'13" S, 53°42'19" W [altitude, 88 m]; Site 2, 29°43'37" S, 53°43'29" W [altitude, 107 m]).

At Site 1, the soil was a Typic Paleudult with 103 g kg⁻¹ clay and 687 g kg⁻¹ sand in the top 10 cm. Selected soil characteristics at the beginning of experiment were: pH (water) 5.6; KCl-extractable Ca = 2.5 cmol_c dm⁻³, Mg = 1.2 cmol_c dm⁻³, and Al = 0.0 cmol_c dm⁻³; base saturation = 63.1%; cation exchange capacity = 3.9 cmol_c dm⁻³; Mehlich-I P = 25.4 mg dm⁻³; and K = 57.0 mg dm⁻³. Total C (7.6 g kg⁻¹) and total N (0.7 g kg⁻¹) contents were analyzed by dry combustion with a graphite furnace (FlashEA 1112, Thermo Finnigan).

Before the experiment, the site had been under a NT winter/summer (oat/corn) crop rotation for 12 years. In April 2010, the soil was limed with dolomitic limestone at a rate of 1.9 t ha⁻¹ and tilled with a moldboard plow to ~20 cm. In June 2010, an oat/corn rotation under NT was initiated when the whole site was fertilized and seeded with oat that was later killed (glyphosate) at flowering stage (October 2010). The site was then fertilized and seeded to corn under NT in November 2010. The experiment started with the application of treatments in oat that was planted on 11 Aug. 2011 followed by corn (15 Nov. 2011), oat (3 July 2012) and corn (27 Oct. 2012).

At Site 2, the soil was a Typic Paleudult with 192 g kg⁻¹ clay and 443 g kg⁻¹ sand in the top 10 cm. Selected soil characteristics at the beginning of experiment were: pH (water) 5.9; KCl-extractable Ca = 9.8 cmol_c dm⁻³, Mg = 3.1 cmol_c dm⁻³, and Al = 0.0 cmol_c dm⁻³; base saturation = 80.4%; cation exchange capacity = 12.9 cmol_c dm⁻³; Mehlich-I P = 6.7 mg dm⁻³; and K = 39.0 mg dm⁻³. Total C and N contents (dry combustion) were 20.5 and 1.6 g kg⁻¹, respectively.

For 5 yr before the experiment, the soil had been left uncultivated and under natural vegetation, which was dominated by South African lovegrass (*Eragrostis plana* Nees). In April 2011, the area was limed with dolomitic limestone at a rate of 4.0 t ha⁻¹ and tilled with a

moldboard plow to ~25 cm, and a cereal/corn rotation was initiated under NT by planting wheat in June 2011. Wheat was harvested in November 2011, and straw was returned on the soil surface. The experiment started with corn planting on 1 Dec. 2011, followed by oat (12 June 2012) and corn (20 Nov. 2012). At Sites 1 and 2, experimental treatments were reapplied to the same plots 1 to 4 d before planting of crops.

Treatments and experimental design

At both experimental sites, the following six treatments were replicated four times in a completely randomised block design: (i) control, (ii) surface broadcast of pig slurry (PSs), (iii) PSs + DCD, (iv) injection of PS (PSi), (v) PSi + DCD and (vi) surface application of urea (urea). Plot size was 3.0 × 15.0 m at Site 1, and 5.25 × 6.0 m at Site 2. At Site 1, Agrotain Plus, containing DCD (81.0%) and the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (12.5%), was applied at 10 kg ha⁻¹ because a product containing DCD alone was not available in Brazil in 2011; therefore, a rate of 8.1 kg DCD ha⁻¹ (6.5–7.2% of applied NH₄-N) was applied with pig slurry at Site 1. It was assumed that the urease inhibitor would not interfere with the results because all of urea in PS was hydrolyzed at the time of application. At Site 2, DCD alone was applied with PS at 10 kg ha⁻¹ (~8.4% of applied NH₄-N).

Slurry, urea, and dicyandiamide application

Injection of slurry was made in furrows (5–7 cm wide × 8–11 cm deep) on both sides of each corn row at a distance of 17.5 cm away from the row (spacing between two adjacent furrows was 35 cm). At Site 1, PS was injected manually in the Psi and Psi + DCD plots because lysimeters were present, precluding the use of machinery. After applying PS, each furrow was manually filled with soil to simulate the slurry injection. At Site 2, PS injection was performed with a mechanical commercial applicator (Model DAOL-i 4000 Tandem, MEPEL).

The treatments with DCD were prepared on site by mixing the inhibitor with PS in a 1000-L tank just before application. Corn was sown manually at 70000 plants ha⁻¹ (70-cm interrow). Rates of PS were determined to provide a target total N supply of 150 kg ha⁻¹ (actual 149–162 kg total N ha⁻¹) (Table 1). Urea application (Site 1: 120 kg N ha⁻¹ in 2011–2012 and 150 kg N ha⁻¹ in 2012–2013; Site 2: 130 kg N ha⁻¹ in both years) was split one third preplant and two thirds sidedressed at the sixth-leaf stage except in 2012–13 at Site 1 when it was sidedressed at the sixth-leaf (1/3) and anthesis (1/3) stages. The treatment with urea was also fertilized with P and K according to local recommendations.

Pig slurry origin, analyses, and characteristics

Pig slurry used in 2011–2012 at Site 1 was collected at the experimental farm of the Federal University of Santa Maria, and PS used in the three other site-years was obtained from a local commercial pig farm. In all cases, slurry was derived from fattening pigs (30–100 kg) and stocked in an anaerobic tank. Solids content of PS was determined gravimetrically after oven-drying slurry at 70°C for 48h. Total N and total ammoniacal N (TAN = NH₃ + NH₄⁺) were determined in fresh PS by the Kjeldahl method and by distilling in the presence of MgO, respectively. Total C in manure solids was determined by dry combustion, and pH was measured directly in the slurry. The main characteristics of the slurries and application rates are presented in Table 1.

Soil sampling and analysis

At both sites and in all plots, composite soil samples (0–10 cm depth) consisting of eight randomly distributed sampling points were taken on the same dates as N₂O flux measurements using a stainless steel auger (3 cm diameter). Gravimetric soil moisture content was determined by oven drying (105°C for 24 h). Inorganic N (NH₄ and NO₃) was extracted by shaking 20 g of field-moist soil in 80 mL of 1M L⁻¹ KCl solution. After decantation for 30 min, the supernatant of the solution was filtered and kept frozen until analysis for NH₄ and

NO_3 by titration with diluted H_2SO_4 , after sequential distillation in presence of MgO and Devarda's alloy, respectively (Keeney and Nelson, 1982).

Meteorological measurements

The average daily temperature was obtained from the University meteorological station, located approximately 1500 m from Site 1 and 500 m from Site 2. The amount of rainfall and irrigation water at each site was measured using rain gauges.

Ammonia volatilization

Ammonia volatilization was monitored using PVC semi-open static chambers (35 x 35 cm and 30 cm height) (Nõmmik, 1973). At each sampling date, a chamber (one per plot) was sealed on a galvanized steel base inserted at 5-cm depth covering the same area as the chamber. The bases were installed immediately after PS application. With injection (PSi and PSi + DCD), the bases were centered on the injection furrow and included the same amounts of PS as the broadcast treatment. Volatilized NH_3 was trapped on foam absorbers (35 cm x 35 cm x 2.5 cm thick) that had been immersed in a glycerol–phosphoric acid solution prepared from 40 mL L^{-1} glycerol and 50 mL L^{-1} of concentrated H_3PO_4 (Nõmmik, 1973) and manually squeezed until it contained approximately 140 mL of solution. Two foams were used per chamber, one placed at 15 cm above the soil surface to trap NH_3 volatilized from the soil and the other one at the top of the chamber to prevent contamination of the lower foam with atmospheric NH_3 . A PVC plate was suspended 2 cm above the top of the chamber to protect the foams from rainfall while allowing free air movement.

Monitoring periods ranged from 2.2 d following treatments application in 2012–2013 at Site 2 to 10 d in 2011–2012 at Site 1. Bottom foams were replaced five times during the measuring periods except at Site 2 in 2012–2013 when they were replaced twice. At each replacement, the bottom foam was placed in plastic bags and immediately transported to the laboratory for extraction of NH_3 , whereas the top absorber was changed every 2 to 3 days.

The bottom absorbers were thoroughly rinsed with four successive portions of 200-mL 1 M L^{-1} KCl solution to extract the trapped NH_3 . The leachate was completed to 1000 mL with 1 M L^{-1} KCl solution, and an aliquot of this solution was kept frozen until analysis by distillation in presence of MgO and titration with H_2SO_4 . Cumulative $\text{NH}_3\text{-N}$ losses were obtained by linearly interpolating emission rates between sampling dates. Emissions from the PSi, PSs+DCD and Urea plots were expressed relative (%) to emissions from PSs plots.

Nitrous oxide fluxes

Soil-surface N_2O fluxes were measured between 10:00 and 12:00 h from treatments application to harvest of corn using insulated, fan-mixed, non-flow-through, non-steady-state chambers (40 cm length, 35 cm width, and 20 cm height). Measurements were made two to three times per week during the first month after PS addition and approximately weekly thereafter. Immediately after treatment application, one galvanized steel base per plot was placed adjacent to a maize row and inserted into the soil (5 cm). With PS injection (PSi and PSi + DCD), the bases were centered on the injection furrow and included the same amounts of PS as the broadcast treatment. The bases were left in place for the duration of the measurement period. During chamber deployment, air samples were taken at 15-min intervals (t_0 , t_{15} , t_{30} and t_{45}) using a 20-mL polypropylene syringe fitted with a three-way stopcock and stored until analysis.

Air samples were analyzed for N_2O concentration within 32 h of sampling on a gas chromatograph (GC-2014, Shimadzu Corp.) equipped with an electron capture detector. Leakage and contamination of samples inside the syringes were quantified using the same approach as Rochette and Bertrand (2003). Losses were estimated to be between 3 and 12% after 1 and 32 h of storage, respectively, and N_2O concentrations were corrected accordingly.

Soil-surface N₂O fluxes (F_{N_2O} ; $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) were calculated using the rate of change of its concentration (dG/dt ; $\mu\text{mol mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) inside the chamber during deployment (Rochette and Hutchinson, 2005):

$$F_{N_2O} = dG/dt \times V/A \times Mm/Vm \times (1 - ep/P)$$

where G ($\mu\text{mol mol}^{-1}$) is determined in dry air samples, V (m^3) is the chamber volume, A (m^2) is the area covered by the chamber, ep (kPa) is the partial pressure of water vapor in chamber air, P (kPa) is the barometric pressure, Mm (g mol^{-1}) is the molecular mass of N₂O, and Vm ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) is the molecular volume at chamber temperature and barometric pressure. Both ep and Vm are determined at deployment time = 0.

Cumulative N₂O-N losses were obtained by linearly interpolating emission rates between sampling dates. Emission factors were calculated by subtracting the cumulative N₂O-N emission of control plots from cumulative N₂O-N emissions of the amended plots and dividing by the amount of total N added.

Statistical analysis

Nitrous oxide emissions for individual sampling dates and cumulative values were subjected to ANOVA using the software Sisvar (version 5.3-Build 75) and SigmaPlot (Systat Software). Treatment means were compared using Fisher's protected least significant difference (LSD). Statistical significance was set a priori to the 5% confidence level.

3.4 Results and discussion

Ammonia losses

The effectiveness of PS injection to decrease NH₃ volatilization and the possible influence of DCD on this process were expressed relative to emissions from the PSs+DCD

plots, which we considered as the treatment with the greatest potential for NH_3 volatilization (Fig. 1).

Injection of pig slurry

Compared with broadcast application, injection of PS in NT corn reduced NH_3 volatilization by 60 (Fig. 1a) to near 100% (Fig. 1c and 1d), in agreement with previous studies (Huijsmans et al., 2003; Dell et al., 2012; Nyord et al., 2012). This reduction was achieved by limiting exposure of slurry to air and by favouring adsorption and retention of manure NH_4^+ on soil particles (Dell et al., 2011). Using a shallow (10 cm) disk injection, similar to our study at Site 2, Dell et al. (2012) reported that injection of PS decreased NH_3 volatilization by 93% compared with broadcast application. In the present work, injection of slurry was less efficient at reducing NH_3 volatilization at Site 1 (Fig. 1a and 1b) than at Site 2 (Fig. 1c and 1d), suggesting that manual injection (Site 1) was less efficient than mechanical injection (Site 2). Ammonia losses following application of PS and urea cannot be directly compared in this study because all PS was applied before planting, whereas urea was split into several applications. Both smaller and greater values from urea among sites and years indicate that environmental conditions at the time of application had a greater impact on volatilization than the N source.

Addition of dicyandiamide

The effect of DCD has been intensively studied on urine patches in grazed systems and was generally reported to increase NH_3 volatilization (Zaman et al., 2009; Zaman and Nguyen, 2012; Zaman et al., 2013). However, only a few studies dealt with NH_3 volatilization following application of PS mixed with DCD, and all were conducted under controlled conditions. They reported conflicting results, with DCD reducing NH_3 volatilization losses by 17.5% (Dendooven et al., 1998b) or having no effect on NH_3 emissions (Mkhabela et al., 2006a,b). In the present field study, the concentration of NH_4^+ -N in the 0- to 10-cm soil layer

of plots treated with DCD was greater than without DCD at all monitoring periods (Fig. 2b-5b), especially where slurry was injected, clearly showing the inhibitory effect of DCD on nitrification. Inhibition of nitrification by DCD may increase NH_3 emissions by maintaining high NH_4 concentration in soil over a longer period of time (Kim et al., 2012). However, such an increase in volatilization was not observed in our study (Fig. 1), even for surface broadcast slurry, probably because slurry infiltrated quickly into the soil due to its low dry matter content (Table 1). This was true for all four cropping seasons despite variations in soil conditions and slurry characteristics. Because infiltration of PS occurred rapidly in all cropping seasons, the possible influence of DCD added with PS to NT corn on NH_3 volatilization should be further explored under conditions where infiltration is limited (e.g. greater dry matter content of slurry and slower soil hydraulic conductivity).

Estimation of actual NH_3 -N losses

Although semi-open static chambers are useful for comparing volatilization losses between experimental treatments (Smith et al., 2008), they are recognized to underestimate NH_3 volatilization because of shaded conditions and restricted air movement inside the chamber (Smith et al., 2007, 2008). Accordingly, the amount of NH_3 -N lost with surface application of PS to NT corn (average of four growing seasons) was 8.9 kg ha^{-1} , or 7.5% of applied TAN, which is much lower than the mean N loss (34% of applied TAN) found by different authors that applied PS on soil surface (Chantigny et al., 2004, 2009; Smith et al., 2008; Rochette et al., 2009; Nyord et al., 2012). Our static chambers were compared to wind tunnels under similar soil and climatic conditions (Miola et al., unpublished data), and it was found that NH_3 -N loss was underestimated by 70% using the static chambers. Assuming a similar bias in the present study, actual NH_3 -N volatilization losses for surface broadcast PS were estimated to 30 kg ha^{-1} (25% of applied TAN) and highlight the economic and

environmental benefits of PS injection (60 to 100% abatement) under NT conditions in southern Brazil.

Nitrous oxide emissions

Emissions of N₂O were low on control plots (mean, 31.7 μg N₂O-N m⁻² h⁻¹) but were rapidly increased up to 3550 μg N₂O-N m⁻² h⁻¹ by slurry application before decreasing to near background levels less than 30 d after application (Fig. 2a–5a). In the absence of DCD, slurry-induced N₂O emissions were only observed when soil mineral N were above control levels. These observations in a subtropical environment are in agreement with previous studies with PS application at typical agronomic rates under cool humid (Chadwick et al., 2000; Rochette et al., 2000; Chantigny et al., 2013) and warmer (Vallejo et al., 2005, 2006) climates. Increases in N₂O emissions following PS application are generally attributed to greater nitrification and denitrification rates in response to the addition of C and N substrates (Chadwick et al., 2011; Dell et al., 2011). In this study, nitrification of the slurry NH₄⁺-N was rapid in absence of DCD as indicated by the concomitant decrease in soil NH₄⁺-N and increase in soil NO₃-N concentrations shortly after application (Fig. 2c–5c). Similarly, initial WFPS above 60% in 2012–2013 has likely resulted in greater denitrification (Linn and Doran, 1984) and contributed to greater N₂O emissions than in 2011–2012.

Injection of pig slurry

In the absence of DCD, the injection of slurry resulted in N₂O emissions that were much greater ($p < 0.05$) than surface broadcast application at both sites and both years despite contrasting rainfall patterns (Fig. 2–5). The increase in cumulative N₂O emissions compared to control ranged from 3483 (2011–12, Site 2) to 7317 g N₂O-N ha⁻¹ (2012–13, Site 1) and the average emissions from injected slurry were 2.4 times greater than those where slurry was broadcasted (Table 2). Considering that equal amounts of slurry were applied, greater N₂O emissions from PSi than PSs plots indicate that net soil N₂O production responded to the

increased concentration of slurry C and N substrates into a restricted soil volume. This was likely the result of anoxic hotspots inside injection slots due to greater water content (Petersen et al., 1996) and O₂ demand by microbial respiration (Markfoged et al., 2011) favoring denitrification. Indeed, very low redox potentials (Eh ~ -200mV) were observed within the injection slot 1 d after cattle slurry application (Flessa and Beese, 2000). Another reason for the smaller N₂O emission from broadcasted slurry may be that part of TAN was lost through ammonia volatilization, whereas injection preserved this N. Therefore, the amount of mineral N that remained available to sustain nitrification and denitrification was smaller in PSs than in PSi plots.

Higher soil N₂O emissions have been reported when PS (Thompsen et al., 2010; Velthof and Mosquera, 2011) and cattle slurry (Ellis et al., 1998; Möller and Stinner, 2009) were injected compared with surface applications. In contrast, Vallejo et al. (2005) and Thompsen et al. (2010) observed similar losses from both slurry application methods. Finally, Sistani et al. (2010) reported both greater and smaller emissions from injected swine effluent in consecutive years and concluded that these differences between years probably resulted from differences in rainfall distribution. These contrasting results show that interactions between climatic conditions, soil type, and slurry dry matter and dose may eliminate or even reverse the effects of slurry injection on N₂O emissions.

Injection affected the temporal pattern of emissions, especially after 31 d when emissions in PSi plots were significantly greater than the control in three field trials but in only one trial for PSs (Table 2). These results show that conditions favorable to N₂O production lasted longer in the injection slots than in the surface soil affected by broadcast application. This is in agreement with observations by Comfort et al. (1988) of greater water content and NO₃-N concentrations in the injection zone than in the surrounding soil during 99 and 26 d after injection, respectively.

Our results indicate that injection of animal slurries into NT soils under warm and humid climatic Brazilian conditions can result in large increase in N₂O emissions that partly offset the environmental benefit obtained from the reduction in NH₃ volatilization. Therefore, slurry injection should be accompanied by conservation strategies that mitigate N₂O emissions.

Addition of dicyandiamide

The addition of DCD to PS was very efficient at decreasing N₂O emissions, with mean reductions of 28% (730 g ha⁻¹) for surface application and 66% (4105 g ha⁻¹) for injection compared with untreated PS (Table 2). Moreover, emissions after injection of DCD-treated PS were on average 20% lower (+13 to -55%) than those after broadcast application, indicating that the nitrification inhibitor more than offset the increase in emissions associated with injection. Our results are in agreement with reductions of 46% in N₂O emissions after PS injection in an irrigated grassland in Northern Spain (Vallejo et al., 2005) and of 83 and 64% when PS was broadcasted and incorporated into the upper soil layer (0–5 cm) in potato (Vallejo et al., 2006) and corn (Mejjide et al., 2007) crops. These reductions also compare well with those observed in dairy-grazed pastoral systems in New Zealand (37–70%), where urine is the primary form of nitrogen deposited onto soils (Di et al., 2007; Zaman and Blennerhassett, 2010, Wakelin et al., 2013; Zaman et al., 2013). Similar reductions in N₂O emissions in these contrasted situations suggest that DCD can be successfully used over a wide range of manure types, application methods, and climatic conditions.

Environmental conditions affected DCD efficiency: its half-life in soils was estimated to be 72 d at 10°C (Kelliher et al., 2008) but only 6 to 15 d at 25°C (Singh et al., 2008). In the present study, we estimated that DCD was efficient during 25 to 40 d, as indicated by greater soil NH₄⁺ concentration in Psi + DCD than in P*S*i plots (Fig. 2b–5b). These results compare well with those of Vallejo et al. (2005), who reported that DCD could reduce nitrification of

PS NH_4^+ over 20 to 30 d. Such delay in nitrification is highly efficient in reducing soil N_2O emission likely because the lag before NO_3^- production allows for easily mineralizable C to be oxidized before increases in soil NO_3^- concentration, thereby decreasing denitrification potential. We therefore conclude that the amounts of DCD added to PS in this study were sufficient to efficiently delay nitrification and to decrease net N_2O production under the relatively hot (16.0–32.1°C) and humid subtropical Brazilian summer conditions.

The N_2O emissions following injection of PS were significantly reduced by the addition of DCD in all four field trials (Table 2). However, the reduction was lowest (42%) in Field 2 in 2012–2013 when frequent rainfall, including a 46-mm event, occurred during the 10 d that followed injection (Fig. 5d). The DCD molecule is soluble in water (Zaman and Nguyen, 2012) and is more mobile than the NH_4^+ cation in soil. Therefore, it may have partly leached below the slurry injection zone and resulted in a reduced inhibition of NH_4^+ oxidation, as observed by McGeough et al. (2012) and suggested by Akiyama et al. (2010). Our results suggest that when large rainfalls occur shortly after slurry application, the efficiency of DCD for decreasing N_2O emissions may be reduced.

Reductions in N_2O emissions by adding DCD to PS were smaller for broadcast application than for injection. This could be attributed to the lower potential for N_2O production under the well-aerated surface soil, to the lower soil mineral N concentrations resulting in a more even distribution of the slurry, and to the greater NH_3 volatilization losses. Therefore, when PS is surface-applied under environmental conditions that favor NH_3 volatilization, as in subtropical NT systems, the use of DCD may be less economically and environmentally advantageous than when slurry is injected into the soil.

Nitrous oxide emission factors

Emission factors (EFs) varied from 0.12 to 4.75% of pig slurry N among the treatments and years (Table 2) and averaged 1.64% across all field trials. We are not aware of

reports of PS-induced N₂O emissions from Brazil, South America or tropical/subtropical regions. However, our EF estimates are in the range of values obtained after PS application in cooler regions such as Eastern Canada (0.6–5.0%) (Rochette et al., 2000, 2004; Chantigny et al., 2010; Pelster et al., 2012) and Europe (0.77–4.8%) (Vallejo et al., 2005; Bertora et al., 2008; Velthof and Mosquera, 2011; Rodhe et al., 2012), suggesting that temperature may not be the major driver for N₂O cumulative emissions after PS application to agricultural soils.

The slurry application method and DCD impacted on EF, with mean values of 1.27% for PSs, 0.79% for PSs + DCD, 3.58% for P_{Si}, and 0.91% for P_{Si} + DCD. Greater EF from P_{Si} than for PSs is in agreement with values of 3.6% for injected and 0.9% for surface-applied PS observed by Velthof and Mosquera (2011). Large EF (1.2–5.0%) were also reported by Chantigny et al. (2010) when four types of pretreated liquid swine manure were banded on clay and on loam soils and were attributed to higher C and N concentrations in PS when slurry was banded. The influence of adding DCD to the PS was small when slurry was surface broadcasted but strong when injected, reducing the EF to a level lower than the Intergovernmental Panel on Climate Change default of 1% (IPCC, 2006). These results under subtropical conditions support the use of specific EFs according to application methods of PS, as suggested for cooler climates (Perälä et al., 2006), and when DCD is added to PS.

Mean EF on plots receiving urea at the same N rate as PS was three times smaller (0.42%) than for broadcast PS (1.27%). Greater EF from PS than urea in the present study are in agreement with the observation that, when compared to mineral fertilizer, farm manures tend to increase emissions in soils with low organic C contents (Rochette et al., 2000; Chantigny et al., 2010). However in this study, the impact of N source type was confounded with the application practices because total urea N was split between seeding (1/3) and at sixth-leaf stage (2/3), whereas slurry was applied shortly after seeding. Therefore, although we cannot determine the impact of the N source type on soil N₂O emissions, our results

indicate that PS resulted in greater N₂O emissions than urea under typical N fertilizer management practices.

3.5 Conclusion and Perspectives

Surface broadcasting is widely used in Brazil as the standard method for land application of PS in NT conditions, which may result in large losses of N by NH₃ volatilization. Our results confirm that these NH₃-N losses are substantially reduced when PS is shallow injected into the soil in NT corn. However, a portion of this environmental benefit was offset by increased N₂O emissions when compared with broadcast application. When PS was injected at recommended rates in association with DCD, N₂O emissions were significantly reduced compared with surface broadcast without DCD, indicating that DCD more than offset the increase in emissions associated with injection. Our results suggest that combining slurry injection and the use of a nitrification inhibitor is a recommendable practice for reducing gaseous N losses in both NH₃ and N₂O forms after the application of PS to NT corn in Southern Brazil. This study only considered the summer phase of the rotation, and the intercropping and winter crop periods need to be taken into consideration for an annual assessment of the effects of pig slurry application techniques and DCD addition on soil NH₃ and N₂O emissions from NT conditions in southern Brazil.

Acknowledgments

This work was supported by CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) Foundation (Brazil). The technical assistance of several students in laboratory and field activities is gratefully acknowledged.

3.6 References

- Akiyama, H., X. Yan, and K. Yagi. 2010. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N₂O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. *Glob. Change Biol.* 16:1837-1846.
- Allen, B.L., and A.P. Mallarino. 2008. Effect of liquid swine manure rate, incorporation, and timing of rainfall on phosphorus loss with surface runoff. *J. Environ. Qual.* 37:125-137.
- Ball-Coelho, B.R., R.C. Roy, E. Topp, and D.R. Lapen. 2007. Tile water quality following liquid swine manure application into standing corn. *J. Environ. Qual.* 36:580-587.
- Bertora, C., F. Alluvione, L. Velthof, and C. Grignani. 2008. Pig slurry treatment modifies slurry composition, N₂O, and CO₂ emissions after soil incorporation. *Soil. Biol. Biochem.* 40:1999-2006.
- Chadwick, D., S. Sommer, R. Thorman, D. Figueiro, L. Cardenas, B. Amon, and T. Misselbrook. 2011. Manure management: Implications for greenhouse gas emissions. *Anim. Feed Sci. and Technol.* 166-167: 514-531.
- Chadwick, D., B.F. Pain, and S.K.E. Brookman. 2000. Nitrous oxide and methane emissions following application of animal manures to grassland. *J. Environ. Qual.* 29:277-287.
- Chantigny, M.H., D.E. Pelster, M. Perron, P. Rochette, D.A. Angers, L. Parent, D. Massé, and N. Ziadi. 2013. Nitrous oxide emissions from clayey soils amended with paper sludges and biosolids of separated pig slurry. *J. Environ. Qual.* 42:30-39.
- Chantigny, M.H., P. Rochette, D.A. Angers, S. Bittman, K. Buckley, D. Massé, G. Bélanger, N. Eriksen-Hamel, and M. Gasser. 2010. Soil nitrous oxide emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. *J. Environ. Qual.* 39:1545-1553.
- Chantigny, M.H., J.D. MacDonald, C. Beaupré, P. Rochette, D.A. Angers, D. Massé, and L. Parent. 2009. Ammonia volatilization following surface application of raw and treated liquid swine manure. *Nutr. Cycling. Agroecosyst.* 85:275-286.

- Chantigny, M.H., P. Rochette, D.A. Angers, D. Massé, and D. Côté. 2004. Ammonia volatilization and selected soil characteristics following application of anaerobically digested pig slurry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:306-312.
- Comfort, S.D., K.A. Kelling, D.R. Keeney, and J.C. Converse. 1988. The fate of nitrogen from injected liquid manure in a silt loam soil. *J. Environ. Qual.* 17:317-322.
- Dell, C.J., P.J.A. Kleinman, J.P. Schimdt, and D.B. Beegle. 2012. Low-disturbance manure incorporation effects on ammonia and nitrate loss. *J. Environ. Qual.* 41:928-937.
- Dell, C.J., J.J. Meisinger, and D.B. Beegle. 2011. Subsurface application of manures slurries for conservation tillage and pasture soils and their impact on the nitrogen balance. *J. Environ. Qual.* 40:352-361.
- Dendooven, L., E. Bonhomme, R. Merckx, and K. Vlassak. 1998a. Injection of pig slurry and its effects on dynamics of nitrogen and carbon in a loamy soil under laboratory conditions. *Biol. Fertil. Soils* 27:5-8.
- Dendooven, L., E. Bonhomme, R. Merckx, and K. Vlassak. 1998b. N dynamics and sources of N₂O production following pig slurry application to a loamy soil. *Biol. Fertil. Soils* 26:224-228.
- Di, H.J., K.C. Cameron, and R.R. Sherlock. 2007. Comparison of the effectiveness of a nitrification inhibitor, dicyandiamide, in reducing nitrous oxide emissions in four different soils under different climatic and management conditions. *Soil Use Manage.* 23:1-9.
- Ellis, S., S. Yamulki, E. Dixon, R. Harrison, and S.C. Jarvis. 1998. Denitrification and N₂O emissions from a UK pasture soil following the early spring application of cattle slurry and mineral fertiliser. *Plant and Soil* 202:15-25.
- Flessa, H., and F. Beese. 2000. Laboratory estimates of trace gas emissions following surface application and injection of cattle slurry. *J. Environ. Qual.* 267:117-127.

- Huijsmans, J.F.M., J.M.G. Hol, and G.D. Vermeulen. 2003. Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. *Atmos. Environ.* 37:3669-3680.
- IPCC. 2006. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories, prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. Institute for Global Environmental Strategies, Japan.
- Keeney D.R, and D.W. Nelson. 1982. Nitrogen in organic forms. In: Page AL (ed) *Methods of Soil Analysis. Part 2. Agronomy monograph, vol 9, 2nd edn.* ASA and SSSA, Madison, WI, pp 643–698.
- Kelliher, F.M., T.J. Clough, H. Clark, G. Rays, and J.R. Sedcole. 2008. The temperature dependence of dicyandiamide (DCD) degradation in soils: A data synthesis. *Soil Biol. Biochem.* 40:1878-1882.
- Kim, D., S. Sagar, and P. Roudier. 2012. The effect of nitrification inhibitors on soil ammonia emissions in nitrogen managed soils: a meta-analysis. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 93:51-64.
- Linn, D.M., and J.W. Doran. 1984. Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1267-1272.
- Lovanh, N., J. Warren, and K. Sistani. 2010. Determination of ammonia and greenhouse gas emissions from land application of swine slurry: A comparison of three application methods. *Bioresour. Technol.* 101:1662-1667.
- Maguire, R.O., P.J.A. Kleinman, C.J. Dell, D.B. Beegle, R.C. Brandt, J.M. McGrath, and Q.M. Ketterings. 2011. Manure application technology in reduced tillage and forage systems: A review. *J. Environ. Qual.* 40:292-301.

- Markfoged, R., L.P. Nielsen, T. Nyord, L.D.M. Ottosen, and N.P. Revsbech. 2011. Transient N₂O accumulation and emission caused by O₂ depletion in soil after liquid manure injection. *Eur. J. Soil Sci.* 62:541-550.
- McGeough, K.L., R.J. Laughlin, C.J. Watson, C. Müller, M. Ernfors, E. Cahalan, and K.G. Richardas. 2012. The effect of cattle slurry in combination with nitrate and the nitrification inhibitor dicyandiamide on in situ nitrous oxide and dinitrogen emissions. *Biogeosciences* 9:4909-4919.
- Mejjide, A., J.A. Díez, L. Sánchez-Martín, S. López-Fernández, and A. Vallejo. 2007. Nitrogen oxide emissions from an irrigated maize crop amended with treated pig slurries and composts in a Mediterranean climate. *Agric. Ecosyst. Environ.* 121:383-394.
- Mkhabela, M.S., R. Gordon, D. Burton, A. Madani, W. Hart, and A. Elmi. 2006a. Ammonia and nitrous oxide emissions from two acidic soils of Nova Scotia fertilized with liquid hog manure mixed with or without dicyandiamide. *Chemosphere* 65:1381-1387.
- Mkhabela, M.S., R. Gordon, D. Burton, A. Madani, and W. Hart. 2006b. Effect of lime, dicyandiamide and soil water content on ammonia and nitrous oxide emissions following application of liquid hog manure to a marshland soil. *Plant Soil* 284:351-361.
- Möller, K., and W. Stinner. 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). *Eur. J. Agron.* 30:1-16.
- Nõmmik, H. 1973. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. *Plant Soil* 39:309-318.
- Nyord, T., M.N. Hansen, and T.S. Birkmose. 2012. Ammonia volatilization and crop yield following land application of solid-liquid separated, anaerobically digested, and soil injection animal slurry to winter wheat. *Agric. Ecosyst. Environ.* 160:75-81.

- Parker, D.B., J. Gilley, B. Woodbury, K. Kim, G. Galvin, S.L. Bartelt-Hunt, X. Li, and D.D. Snow. 2013. Odorous VOC emission following land application of swine manure slurry. *Atmos. Environ.* 66:91-100.
- Pelster, D.E., M.H. Chantigny, P. Rochette, D.A. Angers, C. Rieux, and A. Vanasse. 2012. Nitrous oxide emissions respond differently to mineral and organic nitrogen sources in contrasting soil types. *J. Environ. Qual.* 41:427-435.
- Perälä, P., P. Kapuinen, M. Esala, S. Tyynela, and K. Regina. 2006. Influence of slurry and mineral fertiliser application techniques on N₂O and CH₄ fluxes from a barley field in southern Finland. *Agric. Ecosyst. Environ.* 117:71-78.
- Petersen S.O., T.H. Nielsen, A. Frostegard, and T. Olsen. 1996. O₂ uptake, C metabolism and denitrification associated with manure hot-spots. *Soil Biol. Biochem.* 28:341-349.
- Rochette, P., D.A. Angers, M.H. Chantigny, J.D. MacDonald, M. Gasser, and N. Bertrand. 2009. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 84:71-80.
- Rochette, P., and G.L. Hutchinson, 2005. Measuring soil respiration using chamber techniques. Pages 227-266 in J. Hatfield and J.M. Baker, eds. *Micromet studies of the soil-plant-atmosphere continuum*. ASA monograph, Madison, WI.
- Rochette, P., D.A. Angers, M.H. Chantigny, N. Bertrand, and D. Coté. 2004. Carbon dioxide and nitrous oxide emissions following fall and spring applications of pig slurry to an agricultural soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1410-1420.
- Rochette, P., and N. Bertrand. 2003. Soil air sample storage and handling using polypropylene syringes and glass vials. *Can. J. Soil. Sci.* 83:631-637.
- Rochette, P., M.H. Chantigny, D.A. Angers, N. Bertrand, and D. Coté. 2001. Ammonia volatilization and soil nitrogen dynamics following fall application of pig slurry on canola crop residues. *Can. J. Soil Sci.* 81:515-523.

- Rochette, P., E. van Bochove, D. Prévost, D.A. Angers, D. Coté, and N. Bertrand. 2000. Soil carbon and nitrogen dynamics following applications of pig slurry for the 19th consecutive year: II. Nitrous oxide fluxes and mineral nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1396-1403.
- Rodhe, L.K.K., J. Abubaker, J. Ascue, M. Pell, and A. Nordberg. 2012. Greenhouse gas emissions from pig slurry during storage and after field application in northern European conditions. *Biosystems Engineering* 113:379-394.
- Singh, J., S. Saggar, D.L. Giltrap, and N.S. Bolan. 2008. Decomposition of dicyandiamide (DCD) in three contrasting soils and its effect on nitrous oxide emission, soil respiratory activity, and microbial biomass- an incubation study. *Aust. J. Soil Res.* 46:517-525.
- Sistani, K.R., J.G. Warren, N. Lovanh, S. Higgins, and S. Shearer. 2010. Greenhouse gas emissions from swine effluent applied to soil by different methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74:429-435.
- Smith, E., R. Gordon, C. Bourque, and A. Campbell. 2008. Management strategies to simultaneously reduce ammonia, nitrous oxide and odour emissions from surface-applied swine manure. *Can. J. Soil. Sci.* 88:571-584.
- Smith, E., R. Gordon, C. Bourque, and A. Campbell. 2007. Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. *Can. J. Soil. Sci.* 87:469-477.
- Thomsen, I.K., A.R. Pedersen, T. Nyord, and S. O. Petersen. 2010. Effects of slurry pre-treatment and application technique on short-term N₂O emissions as determined by a new non-linear approach. *Agric. Ecosyst. Environ.* 136:227-235.
- Vallejo, A., U. M. Skiba, L. García-Torres, A. Arce, S. López-Fernández, and L. Sánchez-Martín. 2006. Nitrogen oxides emission from soils bearing a potato crop as influenced by fertilization with treated pig slurries and composts. *Soil Biol. Biochem.* 38:221-230.

- Vallejo, A., L. García-Torres, J.A. Díez, A. Arce, and S. López-Fernández. 2005. Comparison of N losses (NO_3^- , N_2O , NO) from surface applied, injected or amended (DCD) pig slurry of an irrigated soil in a Mediterranean climate. *Plant Soil* 272:313-325.
- Velthof, G.L., and J. Mosquera. 2011. The impact of slurry application technique on nitrous oxide emission from agricultural soils. *Agric. Ecosyst. Environ.* 140:298-308.
- Wakelin, S.A., T.J. Clough, E.M. Gerard, and M. O'Callaghan. 2013. Impact of short-interval, repeat application of dicyandiamide on soil N transformation in urine patches. *Agric. Ecosyst. Environ.* 167:60-70.
- Web, J., B. Pain, S. Bittman, and J. Morgan. 2010. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response - A review. *Agric. Ecosyst. Environ.* 137:39-46.
- Wulf, S., M. Maeting, and J. Clemens. 2002. Application technique and slurry co-fermentation effects on ammonia, nitrous oxide, and methane emissions after spreading: II. Greenhouse gas emissions. *J. Environ. Qual.* 31:1795-1801.
- Zaman, M., S. Zaman, M.L. Nguyen, T.J. Smith, and S. Nawas. 2013. The effect of urease and nitrification inhibitors on ammonia and nitrous oxide emissions from simulated urine patches in pastoral systems: a two-year study. *Sci. Total Environ.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.014>
- Zaman, M., and M.L. Nguyen. 2012. How application timings of urease and nitrification inhibitors affect N losses from urine patches in pastoral system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 156:37-48.
- Zaman, M., and J.D. Blennerhassett. 2010. Effects of the different rates of urease and nitrification inhibitors on gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, nitrate leaching and pasture production from urine patches in an intensive grazed pasture system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 136:236-246.

Zaman, M., S. Sagar, J.D. Blennerhassett, 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 Biol. Biochem.* 41:1270-1280.

Table 1. Application rate and analysis of pig slurry (PS) for dry matter, total N, total ammoniacal nitrogen (TAN), total C contents, and pH at each site and growing season (data expressed on a fresh weight basis).

Variable	Site 1		Site 2	
	2011/12	2012/13	2011/12	2012/13
Dry matter (g kg ⁻¹)	20.9 (960.9) [†]	16.5 (945.4)	27.0 (1350.0)	23.0 (1138.5)
Total C (g kg ⁻¹)	6.05 (278.3)	5.60 (320.8)	7.02 (351.0)	7.33 (362.8)
Total N (g kg ⁻¹)	3.26 (149.9)	2.69 (154.1)	2.99 (149.5)	3.28 (162.3)
TAN-N (g kg ⁻¹)	2.45 (112.7)	2.17 (124.3)	2.35 (117.9)	2.42 (119.8)
TAN-N (% of total N)	75.2	80.7	78.6	73.8
C/N	1.86	2.08	2.30	1.82
pH	8.24	7.15	8.20	7.20
Application rate (m ³ ha ⁻¹)	46	57.3	50.0	49.5

[†] Values in parentheses are addition rates (kg ha⁻¹)

Table 2. Cumulative N₂O-N emissions and emission factors at each site and growing season.

Treatments	Cumulative N ₂ O-N emitted by period (g ha ⁻¹)				N ₂ O emission factor (%)
	0-10 d	11-30 d	31 d-to end	Total	
Site 1 - 2011/12		153 d			
Control	20 c†	61 b	360 b	441 d	
Urea	68 c	121 b	864 a	1053 b	0.51 b
PSs	241 b	132 b	468 b	841 bc	0.27 c
PSs + DCD	47 c	97 b	481 b	625 cd	0.12 c
PSi	2113 a	2123 a	522 b	4758 a	2.88 a
PSi + DCD	272 b	171 b	510 b	953 bc	0.34 bc
Site 1 - 2012/13		172 d			
Control	31 d	47 c	99 c	177 e	
Urea	141 d	183 bc	421 a	745 d	0.38 c
PSs	1171 b	465 b	284 b	1920 b	1.13 b
PSs + DCD	768 c	308 bc	267 b	1343 c	0.76 bc
PSi	3430 a	3759 a	305 b	7494 a	4.75 a
PSi + DCD	517 c	437 b	328 ab	1282 cd	0.72 c
Site 2 - 2011/12		156 d			
Control	158 b	146 b	383 b	687 c	
Urea	328 b	111 b	525 b	964 c	0.21 c
PSs	1850 a	362 b	557 b	2769 b	1.39 b
PSs + DCD	271 b	200 b	556 b	1027 c	0.23 c
PSi	1989 a	1275 a	906 a	4170 a	2.33 a
PSi + DCD	443 b	311 b	497 b	1251 c	0.38 c
Site 2 - 2012/13		161 d			
Control	506 c	340 d	438 d	1284 c	
Urea	659 c	657 d	724 bc	2040 c	0.58 c
PSs	3184 a	1200 c	600 cd	4984 b	2.28 b
PSs + DCD	2080 b	1665 b	854 ab	4599 b	2.04 b
PSi	3985 a	3245 a	1139 a	8369 a	4.37 a
PSi + DCD	2175 b	1773 b	938 ab	4886 b	2.22 b

† Values followed by the same letter (column) are not significantly different ($P < 0.05$).

PSs= surface-broadcast pig slurry; PSi= injected pig slurry; DCD= dicyandiamide.

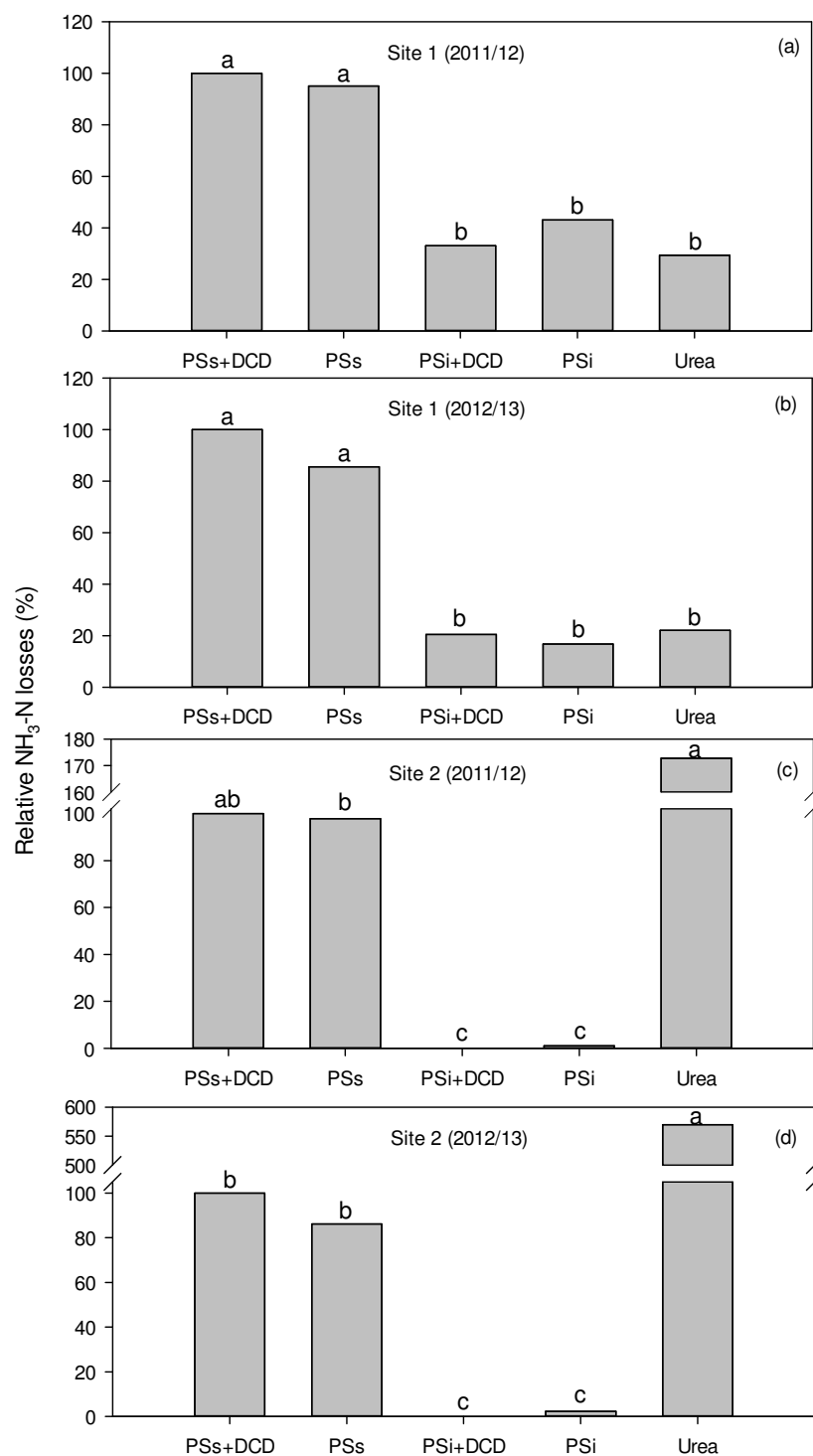


Figure 1. Net $\text{NH}_3\text{-N}$ losses (subtracting control) in NT corn after application of urea or pig slurry (PS) that was surface broadcast without (PSs) or with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD) or injected without (PSi) or with DCD (PSi + DCD). Values were expressed relative to NH_3 losses from the PSs + DCD treatment. Values for urea are totals of emissions following pre-plant and sidedress applications. Bars with the same letters are not significantly different ($P < 0.05$).

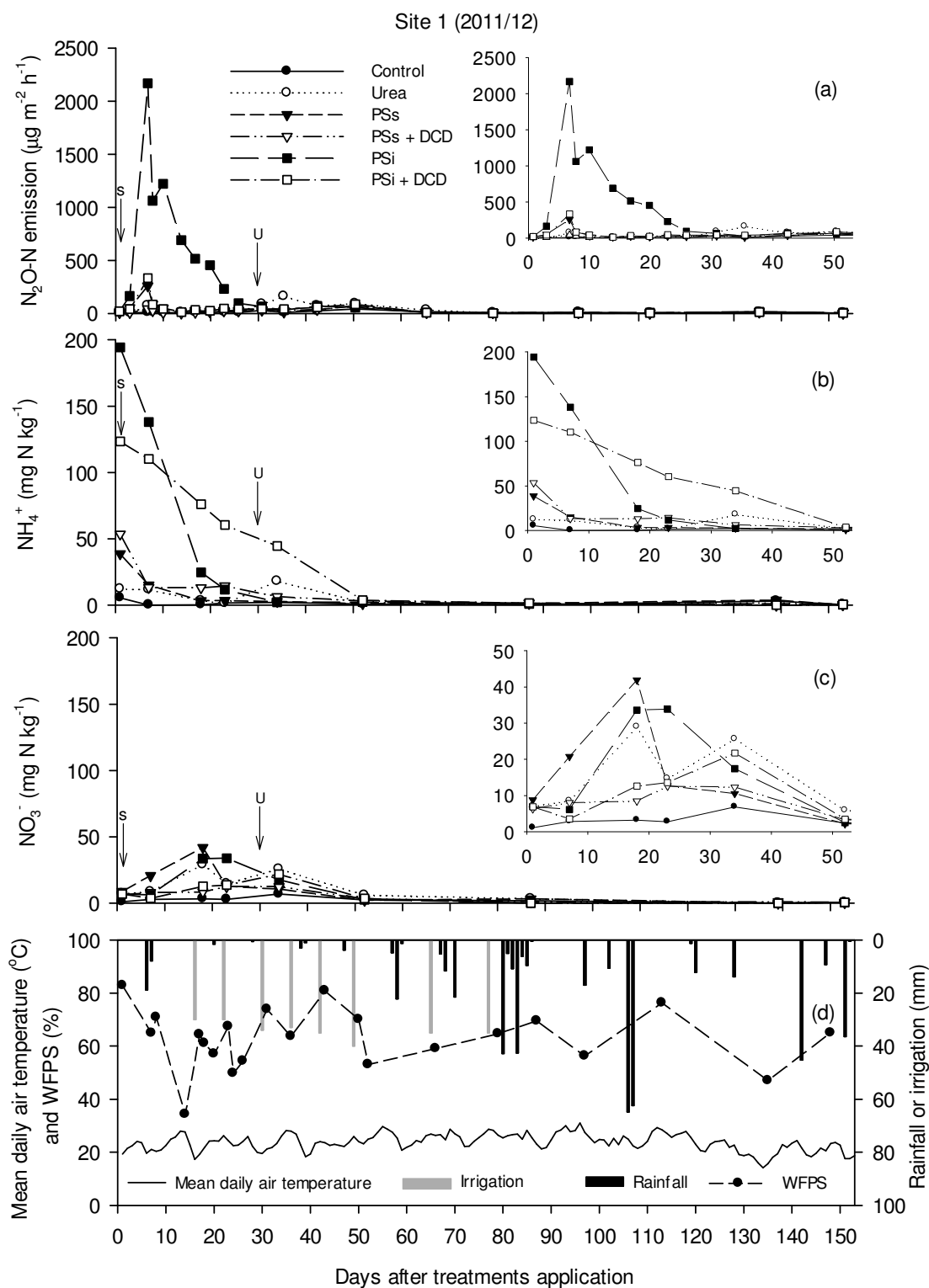


Figure 2. Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2011-2012 Site 1. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application.

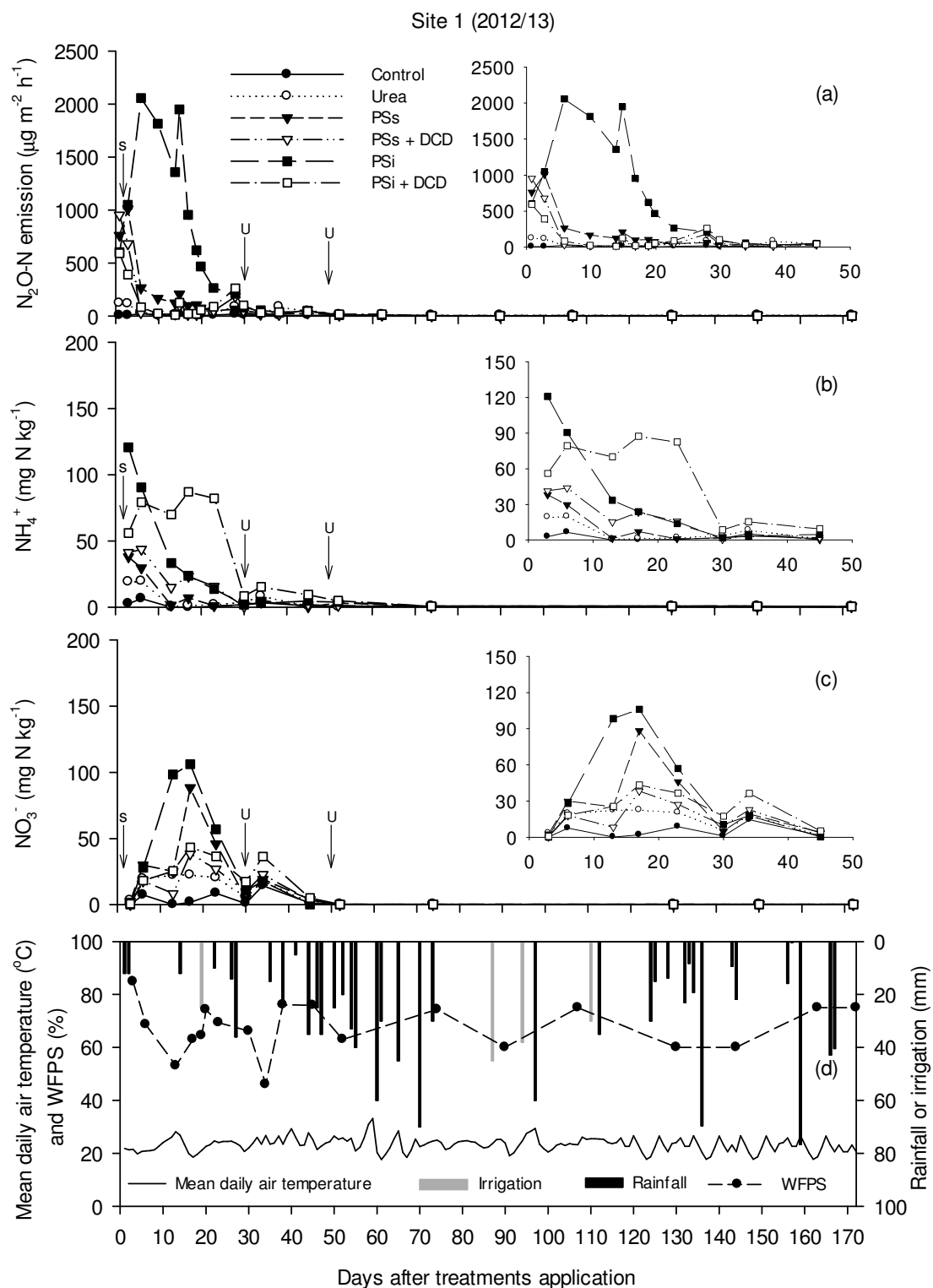


Figure 3. Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2012-2013 Site 1. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application.

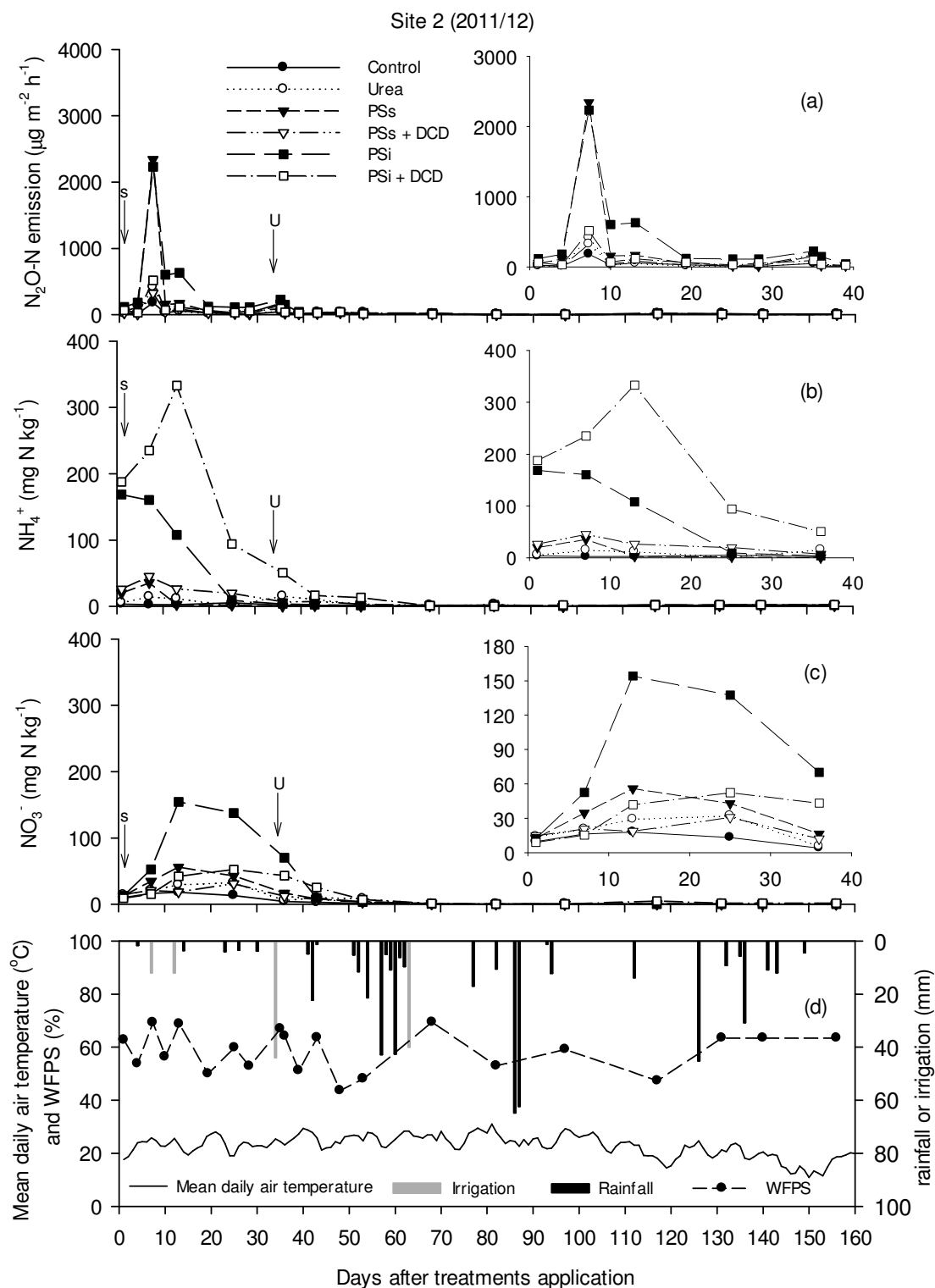


Figure 4. Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2011-2012 Site 2. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and Psi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application.

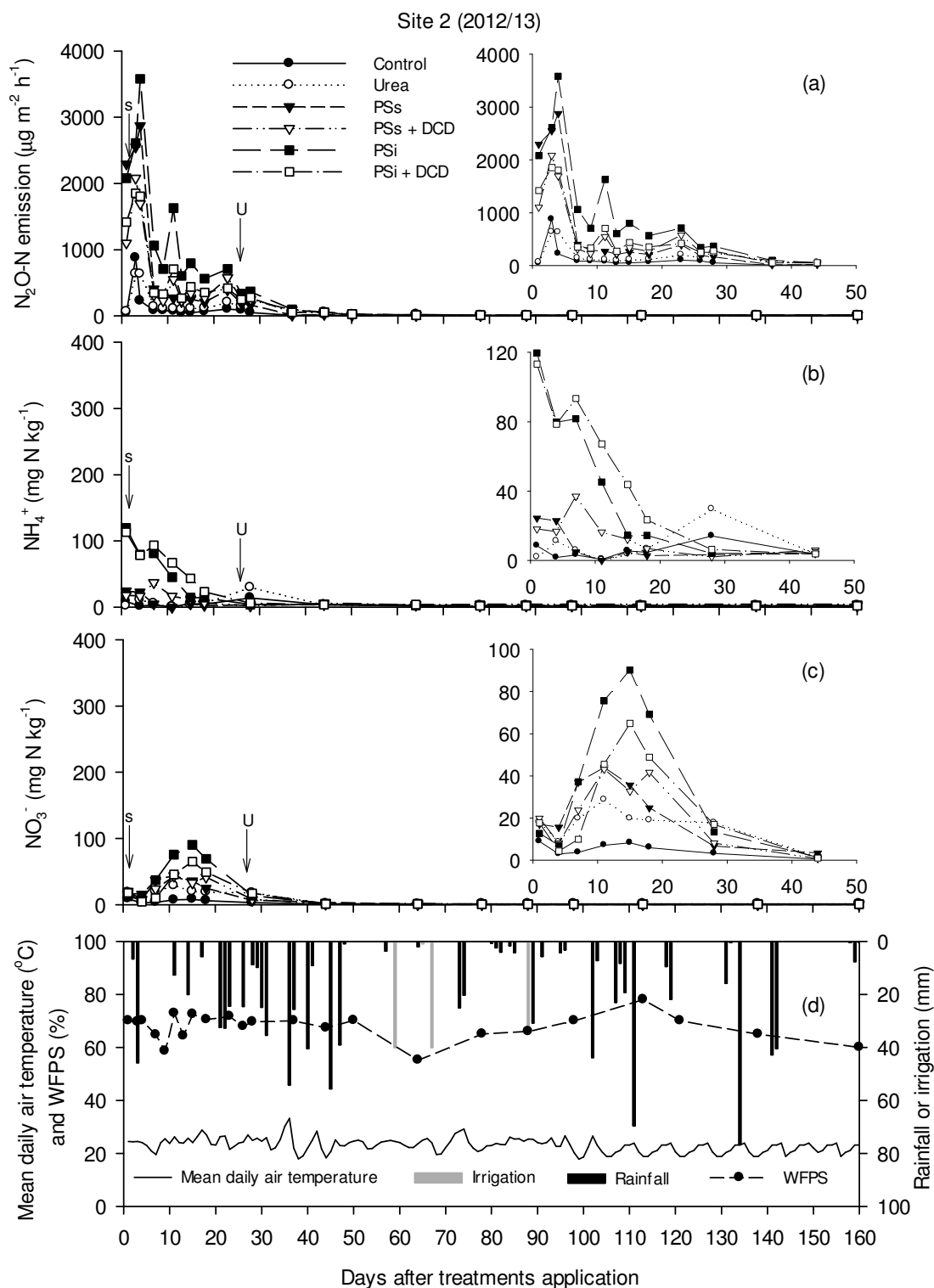


Figure 5. Daily N_2O emissions (a), NH_4^+ (b) and NO_3^- (c) soil concentrations and water-filled pore space (WFPS) (d) after treatment application in corn 2012-2013 Site 2. Treatments were: Control, Urea, surface-broadcast pig slurry (PSs), PSs with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) (PSs + DCD), injected pig slurry (PSi) and PSi + DCD. Arrows indicate sowing (S) and sidedress urea (U) application.

4 ARTIGO II

Static Chambers Biases in NH₃ Volatilization Measurements from Manured Soils Interact with Deployment Duration and Manure Characteristics¹

4.1 Abstract

Static chambers (SCN) are a simple low-cost means for measuring ammonia (NH₃) volatilization from agricultural soils. However, it is uncertain how their estimates relate to more sophisticated methods. In this study, we compared SCNs and wind tunnels (WT) for the field measurement of NH₃ volatilization during 22 d following surface application of seven solid poultry manures to an agricultural soil to determine the impact of chamber deployment duration and manure characteristics on the emission estimates. At the end of the experiment (22 d), cumulated NH₃ losses measured using SCNs were on average 21% lower than using WTs. However, the measurement bias was not constant during the experiment as the SCN:WT emission ratio increased rapidly with deployment time from a value of 0.2 immediately after deployment to a plateau at 1.6, 200 h after manure application. This temporal pattern was attributed to the decreasing impact of atmospheric transfer on emissions relative to the NH₃ source intensity with deployment time. The performance of SCNs was also shown to strongly interact with manure type with SCN:WT emission ratio after 22 d ranging from 0.41 to 1.38. This variation was explained by differences in ammonification rate of manure organic nitrogen which in turn impacted on the NH₃ source intensity. Greater cumulative emissions under the SCNs than under the WTs (138%) for one of the seven manures indicated that the warmer and more humid conditions inside the SCNs could increase

¹ Artigo elaborado de acordo com as normas da Journal of Environmental Quality.

the NH_3 source enough to offset the impact of slower atmospheric transfer on NH_3 volatilization. We conclude that compared to WT, 1) deployment SCNs strongly bias soil-surface NH_3 volatilization ($\approx 80\%$) shortly after deployment and that this underestimation appears independent of the NH_3 source; 2) the bias decreases with deployment time; and 3) the temporal pattern as well as the cumulative bias after a 22-d are impacted by the response of manure decomposition rate to environmental conditions inside the SCNs. Consequently, we recommend great care when interpreting measurements of NH_3 volatilization from manured soils obtained using SCNs as short-term estimates are likely strongly underestimated compared to situations exposed to typical wind speeds whereas estimates over longer periods will reflect emissions from an artificially modified NH_3 source.

4.2 Introduction

Ammonia (NH_3) emissions from agricultural soils are often the major nitrogen (N) loss where ammonium-rich materials are applied (Behera et al., 2013). They result in significant economic, agronomic and environmental impacts (Krupa, 2003) and *in situ* measurements are needed to quantify emissions and to identify practices that reduce volatilization losses.

Among all methods available for measuring soil NH_3 emissions, the non-intrusive micrometeorological techniques are less likely to bias volatilization estimates (McGinn and Janzen, 1998). However, their use requires considerable resources and expertise, and cannot be applied to small agronomic plots. Consequently, volatilization is often measured using a variety of chamber types. Closed chambers with (e.g., Cabrera et al., 2001; Sommer et al., 2001) or without (e.g., Wang et al., 2004; Mulvaney et al., 2008) air flow rate, and various types of small open chambers (e.g., Svensson, 1994; Jantalia et al., 2012) have been used. However, the two most common methods are high-flow-rate wind tunnels (Lockyer, 1984)

deployed over the emitting surface (e.g., Sommer et al., 1993; Rochette et al., 2001; Thompson and Meisinger, 2005; Misselbrook et al., 2005; Smith et al., 2007; Lau et al., 2008) and static chambers (Nömmik, 1973) in which NH_3 is trapped by reaction with an acid imbibed in a sponge placed over the emitting surface (e.g., Marshall and Debell, 1980; Oberle and Bundy, 1987; Beyroudy et al., 1988; Reynold and Wolf, 1988; Grant et al., 1996; Lara Cabezas et al., 1999; Rozas et al., 1999; Gordon et al., 2000; Rawluk et al., 2001; Wang et al., 2004; Bittman et al., 2005; Griggs et al., 2007; Smith et al., 2007; Ma et al., 2010; Alves et al., 2011; Massey et al., 2011; Jantalia et al., 2012; Mariano et al., 2012).

Deployment of all chamber types impacts on the emission rate of volatile compounds by modifying environmental conditions of the emitting surface (Loubet et al., 1999; Rochette and Hutchinson, 2005; Hudson and Ayoko, 2009; Sintermann et al., 2013). However, WT NH_3 loss estimates were equal to those in the open when air velocity inside the tunnel was set to match ambient wind speed (Ryden and Lockyer, 1985). They were also found similar to those obtained using non-intrusive micrometeorological methods following broadcast application of dairy slurry (Misselbrook et al., 2005) and pig slurry (Smith et al., 2007) and band-applied pig slurry (Sintermann et al., 2013). Therefore, there is empirical evidence that, although imperfect, WTs provided estimates of soil NH_3 emissions that are often representative of typical agricultural conditions.

Static or near-static chambers are a simple low-cost method for measuring soil-surface emissions of volatile compounds. However, they were shown to yield estimates lower than dynamic chambers because of higher resistance to atmospheric vertical transfer in absence or under low headspace air movement (Jiang and Kaye, 1996; Paris et al., 2009; Hudson and Ayoko, 2009). There are few reports of direct comparison of estimates of NH_3 volatilization using the Nömmik static chamber (SCN) with other methods. Soil emissions following application of urea were consistently lower using SCN than obtained from ^{15}N balance in the

open ($O^{15}N$) with SCN: $O^{15}N$ ratios of 16 and 50% after 67 h (Reynolds and Wolf, 1988), 50% after 40 d (Marshall and Debell, 1980), 66% after periods of 30 to 70 d (Jantalia et al., 2012), and 50% after 20 d (Lara Cabezas et al., 1999). When compared to micrometeorological measurements techniques, SCN-based estimates following surface application of liquid manures corresponded to 29% (first 24 h) of those obtained using the integrated horizontal flux-mass balance approach (Bittman et al., 2005) and approximately 64% of those measured using the theoretical profile shape approach (Gordon et al., 2000). There is only one report of a direct comparison between SCNs and WTs in which the SCN:WT emission ratio varied between 0.3 to 5% during 5- to 6-d trials (Smith et al., 2007). In the latter study, WTs estimates compared well with estimates from the theoretical profile shape approach, and it is uncertain why SCN estimates were so much lower than in previous comparisons with other methods listed above.

Interpretation of NH_3 volatilization measurements made using SCN is currently difficult. While it is well established that underestimation is expected when static chambers are used, this bias was shown to be highly variable (0.3 to 69%) possibly because of interactions with the nature of the emitting surface (Hudson et al., 2009) and the intensity of the source (Parker et al., 2010). Moreover, all previous evaluations of the SCNs were made in situations where a unique low-organic N amendment (synthetic N or animal slurry) was applied and it is unknown if SCN performance interacts with the amendment characteristics.

The objective of this study was to compare SCNs and WTs for the measurement of NH_3 volatilization losses following surface application of contrasting poultry manures to an agricultural soil. More specifically, we aimed at determining the impact of chamber deployment duration and manure characteristics on the NH_3 volatilization estimates.

4.3 Material and Methods

The study was carried between 6 and 28 August 2012 at the St-Lambert Research Farm of the Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA) located near Québec City, Canada (lat. 46°05'N, long. 71°02'W, elevation 110 m). Mean air temperature in Québec City is 4.0°C and annual precipitation is 1230 mm (Environment Canada, 2012). The soil type and its chemical characteristics are available in Rochette et al. (2013). Selected characteristics of the poultry manures used in this study and details of their handling and storage are presented in Tables 1 and 2.

Ammonia emissions were simultaneously monitored using, WTs and SCNs methods in a randomized complete block design with three replicates of a control plot and seven treatments containing poultry manures with contrasting characteristics (Miola et al., 2014). Wind tunnels were similar to those described by Lockyer (1984) and Rochette et al. (2001) and consisted of a 0.5 m x 2 m acrylic dome attached to a steel duct housing a fan that drew air through the tunnel at a rate of 15 m³ min⁻¹ (1.3 m s⁻¹). Air entering and leaving the dome was sampled at 3 L min⁻¹ and passed through a 100-mL 0.005 M H₃PO₄ trap to capture the NH₃. Air volumes were measured with a domestic gas meter and NH₄⁺ concentrations in the traps was analyzed by colorimetry (Model QuickChem 8000 FIA+, Lachat Instruments Ltd, Loveland, CO). Air temperature and velocity in the tunnels were measured using a hot-wire sensor (Model KM 4007, Comark Ltd., Hertfordshire, UK) immediately down flow from a flange reducing the internal diameter of the steel duct (Lockyer, 1984). The NH₃ volatilization rate (F_{NH₃}, g N m⁻² h⁻¹) was calculated according to Rochette et al. (2001) and cumulative NH₃ losses were obtained by summing emissions during individual periods. During the 22 days of the experiment, two irrigations of 5 mm were performed on 7 and 14 d after treatment application. From manure application to first water addition, ammonia traps were changed 5

times during day 1, 3 times during day 2, 2 times during day 3 and 4, and at least once daily until the end of the experiment.

Semi-open chambers, adapted from Nömmik (1973), were made from PVC sheets (0.40 m high x 0.30 m wide). The chambers were inserted into the soil to the depth of 0.05 m and soil was packed around the edges to minimize NH_3 leakage between the soil and the chamber walls. Two pieces of sponge (0.31 x 0.31 x 0.02 m) were individually moistened in 140 mL of a glycerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) and phosphoric acid (H_3PO_4) solution, which consisted of 40 mL L^{-1} $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ and 50 mL L^{-1} H_3PO_4 . The first sponge (placed 0.15 m from the soil surface, “sponge inside”) had the function of taking up NH_3 volatilized from the soil, and the second (placed 0.38 m from the soil surface, “top sponge”) served to prevent a contamination of the inner system with the atmospheric ammonia. The chambers were built with a removable roof made from PVC sheets (0.45 x 0.45 m), which helped protect the foam absorbers from rainfall and wind. The sponges inside the collector were replaced after 6, 26, 53.5, 77.5, 120.5, 168, 197.5, 239, 288, 335.5, 359.5, 407, 456 and 527 hours after manure application. All removed sponges were placed in zip-lock freezer bags and sealed for subsequent analysis. Ammonia in the glycerol + phosphoric acid solution in each sponge inside was extracted with 1000 mL of 1 M KCl. NH_4^+ concentrations in the KCl extract solution were determined by colorimetry (Model QuickChem 8000 FIA+, Lachat Instruments Ltd, Loveland, CO). Total NH_3 losses (g N m^{-2}) were calculated based on the surface area covered by the chambers (0.09 m^2). All chambers received 5 mm of irrigation at the same dates of wind tunnels.

Laboratory experiment

To test the influence of air flow inside the chamber on the capture of NH_3 volatilized from surface-applied urea, semi-open chambers unventilated (similar to the field experiment) was compared side to side in controlled conditions with semi-open chambers ventilated. Each ventilated chamber had a fan (computer fan) inside it, which was “fed” by an electrical

potential of 12 V and remained activated throughout the evaluation period, which was of 8 days. Each of the eight chambers (4 with fan and 4 without fan) received 200 kg N ha⁻¹ as urea on a bare soil. Immediately after urea application, two pieces of sponges (0.31 x 0.31 x 0.02 m), previously moistened in 140 mL of a glycerol (C₃H₈O) and phosphoric acid (H₃PO₄) solution, were placed 0.15 m from the soil surface “sponge inside” and 0.38 m from the soil surface “top sponge”. The sponges inside the collector were replaced after 7, 24, 31, 48, 55, 72, 79, 96, 103, 120, 144, 168 and 192 h after urea application. Ammonia in the glycerol + phosphoric acid solution in each sponge inside was extracted with 1000 mL of 1 M KCl. NH₄⁺ concentrations in the KCl extract solution were determined by colorimetry (Model QuickChem 8000 FIA+, Lachat Instruments Ltd, Loveland, CO). Total NH₃ losses (g N m⁻²) were calculated based on the surface area covered by the chambers (0.09 m²).

Statistical analysis of the NH₃ emission results over various periods after manure application was performed by analysis of variance (ANOVA) and regression analysis, using SigmaPlot 12.0 (Systat Software, San Jose, CA).

4.4 Results

Cumulated emissions during the entire measurement period (22 d) determined using the WTs accounted for 13 to 35% of total manure N applied (Table 3; Fig. 1). Differences among manures were found to be mostly related to total ammonium-N applied (Miola et al., 2014). Corresponding NH₃ losses measured using SCNs were on average 21% lower than WTs estimates but differences were statistically significant for only two manures (LM-O2 and BL-O).

Although the comparison of cumulated volatilization losses obtained using SCNs and WTs over the seven manures tested indicated a relatively small mean negative bias by SCNs, a more in-depth analysis of the results revealed substantial differences in chambers

performance. Firstly, the bias between methods was not constant with time with the mean SCN:WT ratio being smallest during period 1 (65%) and greatest during period 3 (169%) (Table 3; Fig. 1). When calculated for each measurement interval and averaged over the seven manures, the SCN:WT ratio displayed a clear temporal pattern during the experiment (Fig. 2). Compared to WT's estimates, the mean volatilization rates measured using SCNs were approximately 80% lower shortly after manure application, about equal after 100 h and 60% greater after 200 h (Fig. 2). Moreover, the temporal variations in SCN/WT also depended on the manure type. For example, the LM-O1, LM-O2 and BL-Y manures showed increasing values from period 1 to 3 whereas LM-YD1 and LM-YD2 were greatest in period 1 (Fig. 1). Secondly, large variations were observed among manures with SCNs estimates corresponding from 41 to 138% of WT's estimates over the full measurement period (Table 3). Such differences indicated a strong interaction between the measurement bias of cumulated emissions and manure types.

A comparison of volatilization measurements using SCNs with and without fan mixing was carried out in the laboratory following urea broadcast (Fig. 3). Volatilization increased during the first day, indicating a rapid hydrolysis of urea, was maximum during days 2, 3 and 4 and was very small after 9 d. Over the full 9-d period, cumulative emissions were 2.1 times greater from the SCNs with fan than without fan indicating a greater underestimation of total emissions by chambers in absence of air movement in the laboratory with urea than in the field with manures. Estimates for individual measurement periods from both chambers were closely linearly related (Fig. 4). The no-fan:fan NH_3 emission ratio followed a temporal pattern similar to that observed for the SCN:WT ratio in the field. However, if the initial value was the same as for the field for manures (≈ 0.2), it rose to a lower plateau (0.64) (Fig. 2).

4.5 Discussion

Analysis of the impact of chambers on the NH_3 emissions rate can be described as a two-step process (Hudson and Ayoko, 2008) involving first the diffusion of NH_3 from within the soil-manure-water system to the interface with the atmosphere. This transfer rate or NH_3 “source intensity” is controlled by the concentration gradient and the resistance to diffusion. The second step is the transport of the NH_3 from the soil- or manure-air interface to free atmosphere above the boundary layer or “atmospheric transfer”. Again, this process is controlled by the vertical concentration gradient and the resistance to transfer through the boundary layer. Both processes are obviously not independent and the transfer from the manure source to the atmosphere is partially controlled by both fluxes. However, their relative contribution to emission rate is likely to differ between chambers with contrasting air velocities, and can help explain differences in gaseous emission rates between SCNs and WTs.

In this study, we report three main results: 1) Estimates of short-term NH_3 volatilization rates by SCNs were approximately 80% lower than with WTs based on Lockyer’s design with an air velocity of 1.3 m s^{-1} ; 2) Mean differences between SCNs and WTs decreased with time when chambers were deployed on soil amended with solid poultry manures; and 3) the temporal variations in SCN measurement bias depended of the characteristics of the amendment.

Short-term underestimation of SCN

At the time of chamber deployment, the source intensity is identical under both chamber types. Therefore, the difference in volatilization rate shortly after chamber deployment is a direct estimate of the differences in atmospheric transfer rates between the SCNs and the WTs. The 80% lower flux under the SCN is in agreement with the strong response of chamber fluxes to air velocity. In accordance with boundary-layer theory, the

convective mass transfer coefficient above an emitting surface increases rapidly with increasing wind speed (Bliss et al., 1995). Lee et al. (2004) determined an empirical coefficient that relates the transfer coefficient to the air velocity in a wind tunnel. A sharp increase in the coefficient was observed between 0 and 0.2 m s^{-1} , followed by a slower linear increase above 0.2 m s^{-1} . Accordingly, WT-based emission measurements of odorants increased by 46% when wind speed was increased from 1.3 to 2.5 m s^{-1} (Smith and Watts, 1994), by 80 % for an increase from 1 to 3 m s^{-1} (Hudson and Ayoko, 2009) and by 200 % for an increase from 0.05 to 0.14 m s^{-1} (Parker et al., 2010). Similar reports for NH_3 volatilization rates include increases of 78% (from 1.4 to 2.7 m s^{-1} ; Sommer et al., 1991) and of 60% (from 1.5 to 3 m s^{-1} ; Thompson et al., 1990).

We are not aware of other reports of short-term (<6 h) comparison between SCN and less-intrusive NH_3 emission measurement methods. An underestimation of 71% was observed by Bittman et al. (2005) during the first 24 h following chamber deployment compared to a mass-balance micrometeorological method. This value is nearly identical to those observed over the first 24 h in this study under field (73%) and laboratory conditions (73%). While factors such as wind speed, NH_3 source and surface roughness are potential confounding factors between these situations, it is interesting to note that these three independent assessments of the impact of the low atmospheric transfer inside the SCN on NH_3 emissions yielded similar estimates.

Estimates of NH_3 volatilization shortly after SCN deployment represent emissions in absence of air movement when gas exchange is dominated by molecular diffusion. This suggests that the design of the SCNs may have significant impact, mostly the height at which the sponge is placed, as it will determine the length of the diffusion path for surface-emitted NH_3 . Therefore, it is recommended to test the impact of sponge height above the soil surface as it may impact on the magnitude of the measured fluxes.

Temporal pattern of the bias

The mean (n=7 manures) temporal pattern of the SCN:WT ratio increased rapidly during the first 100 h after chamber deployment and gradually reached a maximum value of 1.6 towards the end of the experiment (Fig. 2). Because air flow rate and resistance to atmospheric transfer in the tunnels were kept constant during the experiment, this increase in SCN:WT ratio indicates that the NH₃ source intensity under the SCNs increased with time relative to that under the WTs. In the first week following deployment, average emissions during day 7 were 193% and 50% of those during day 1 under the SCN and the WTs, respectively, indicating that the more rapid decrease in emissions under the WTs than under the SCNs contributed to this pattern (Fig. 1). The impact of air velocity on NH₃ volatilization was shown to decrease with time after manure application as the relative influence of source intensity of the emission rate increased (Brunke et al., 1988; Thompson et al., 1990). This faster decrease of the volatilization under the WTs is likely explained by more rapid depletion of manure ammoniacal-N content (higher volatilization) and possibly by a faster drying of the ventilated soil and manure surfaces. As a result, the underestimation of cumulative NH₃ losses by SCN relative to WT decreased with time from 73% after 24 h to 51% after 7 d, 27% after 14 d and 21% after 22 d. These values are much smaller than the only previous report of direct comparison between SCN and WT (underestimation >95% after 6 d; Smith et al., 2007) in which cumulative NH₃ emissions from the SCNs were extremely low (0.2 to 1.9% of applied N) following surface application of pig slurry. Other comparisons of SCNs with non-intrusive methods yield greater underestimations for animal slurries (70% after 14 d; Bittman et al., 2005) and for urea (50% after 20 d, Jantalia et al., 2012; 50% after 40 d, Marshall and Debell, 1980; 33% after periods of 30 to 70 d, Reynolds and Wolf, 1988). Interestingly, these previous estimates for animal slurries and urea were very close to the estimate obtained in the laboratory for urea in this study (51% after 8 d). These results suggest that the bias induced by

SCNs may be smaller for mineral N or low-organic matter content slurries than for solid organic sources.

Impact of organic amendment

The increase of the mean SCN:WT ratio with deployment time suggests that long deployment of SCNs may partially offset the underestimation of the flux shortly after deployment of the chamber. However, the analysis of our results reveals a strong interaction between SCN performance and poultry manure type with the SCN:WT ratio at the end of the experiment varying from 0.41 to 1.38. Assuming that there is no other source of $\text{NH}_4\text{-N}$ than the manure initial content and no other fate than volatilization during the 22-d experiment, we would expect that the SCN:WT ratio of cumulative emissions would tend towards unity with time. That the ratio differs from 1 indicates that significant NH_4 transformations occurred in the soil-manure system under the SCNs during their deployment. Decomposition of poultry manures in soil was shown to release considerable amounts of $\text{NH}_4\text{-N}$ with a rapid increase of available N from 12 to 39% of total manure N (Gale and Gilmour, 1986) and maximum soil $\text{NH}_4\text{-N}$ content observed between 3 and 14 d after manure addition (Hadas et al., 1989). Values lower than unity for most manures suggest that NH_4 sinks such as nitrification, fixation/adsorption on soil particles and infiltration were greater than ammonification. Of particular interest is the ratio of 1.38 measured for LM-O1 that indicates that SCN deployment can result in conditions that greatly stimulates decomposition of some manures. Average conditions were a little warmer (2°C) but much more humid (Fig. 5) in the SCNs than in WTs. This resulted in fungal growth that became visible on manures inside SCNs approximately 7 d after deployment but not under WTs, and that likely accelerated the decomposition rate of all manures. Our results therefore suggest that this increase in decomposition rate resulted in increased ammonification that did not compensate for the NH_4 sinks during the experiment for all manures except LM-O1. This is supported by the positive

correlation between the SCN:WT ratio and the total N concentration of manures (SCN:WT = $0.028 \text{ Total N (g kg}^{-1}\text{)}$; $r^2=0.58$; $n=7$) indicating that the increase in the ratio depends on the manure N concentration. In accordance with the impact of SCNs on manure N mineralization, the impact of the manure characteristics (decomposability) on the NH_3 volatilization losses measured by SCN increased with deployment duration. Therefore, volatilization potential of organic amendments determined using SCN is increasingly biased by characteristics with increasing deployment duration.

The response of manure N transformations to conditions inside the SCNs did not only impact on the cumulated NH_3 emissions after 22 d but also on their temporal pattern. During period 1, the SCN:WT ratios were similar (0.38 ± 0.08) for all manures except LM-YD1 and LM-YD2 (Fig. 1), in agreement with the dominant impact of atmospheric transfer of NH_3 shortly after chamber deployment. Higher values for the dried manures (ratio ≥ 1) are the result of higher emission rates in SCN late in the period, likely in response to increased solubilization of ammoniacal N under the more humid environment. During periods 2 and 3, large variations occurred between manures (0.48 to 3.75) with higher ratios measured on N-rich layer manures that were not dried in the barn than on the broiler manures with higher C:N ratios (Table 2). Such differences in the temporal pattern response of the NH_3 emissions to exposition to SCN headspace environmental conditions indicate that comparative estimates of NH_3 emission potential between manures will vary with SCN deployment duration. Deployment duration should not be longer than 7 d when manures (and possibly other organic amendments) are applied to avoid measurement biases caused by artificial chamber feedbacks.

4.6 Conclusion

The deployment of SCNs perturbed the physical environment of the enclosed soil surface compared to Lockyer-type WTs. This resulted in 1) a direct, immediate and large (80%) underestimation bias because the absence of air movement increased the resistance to NH_3 atmospheric transfer; and 2) an indirect and progressive bias that depends on the impact of chamber environment on manure N dynamics. We conclude that the impact of SCNs on NH_3 volatilization estimates will depend on the duration of the measurement period, on the climatic and pedological factors that impact on the chamber headspace temperature and humidity (air temperature, solar radiation, soil water content) and on the characteristics of the amendment. Consequently, we recommend great care when interpreting measurements of NH_3 volatilization from manured soils obtained using SCNs as short-term estimates are likely strongly underestimated compared to situations exposed to typical wind speeds whereas estimates over longer periods will reflect emissions from an artificially modified NH_3 source.

Acknowledgements

This study was funded by the SAGES Initiative of Agriculture and Agri-Food Canada. We thank Johanne Tremblay, Nicole Bissonnette, Jean-Marie Noël, Michel Noël, Gabriel Lévesque, Sean Bélair and Emmanuelle d'Amours for their assistance in field and laboratory work. The financial support of the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (CAPES) of the Brazilian Ministry of Education and Culture to E.C.C. Miola is acknowledged.

4.7 References

- Alves, A.C., P.P.A. Oliveira, V.R. Herling, P.C.O. Trivelin, P.H.C. Luz, T.C. Alves, R.C. Rochetti, and W. Barioni, Jr. 2011. New methods to quantify NH₃ volatilization from fertilized surface soil with urea. *R. Bras. Ci. Solo*, 35:133-140.
- Behera, S.N., M. Sharma, V.P. Aneja, and R. Balasubramanian. 2013. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI: 10.1007/s11356-013-2051-9.
- Beyrouthy, C.A., L.E. Sommers, and D.W. Nelson. 1988. Ammonia volatilization from surface-applied urea as affected by several phosphoroamide compounds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1173–1178.
- Bittman, S., L.J.P. van Vliet, C.G. Kowalenko, S. McGinn, D.E. Hunt, and F. Bounaix. 2005. Surface-banding liquid manure over aeration slots: A new low-disturbance method for reducing ammonia emissions and improving yield of perennial grasses. *Agron. J.* 97:1304-1313.
- Bliss, P., K. Jiang, and T. Schulz. 1995. The development of a sampling system for the determination of odor emission rates from areal surfaces: Part II. Mathematical model. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 45: 989-994.
- Brunke, R.E., P. Alvo, P. Schuepp, and R. Gordon. 1988. Effect of meteorological parameters on ammonia loss from manure in the field. *J. Environ. Qual.* 17:431-436.
- Cabrera, M.L., D.E. Kissel, R.C.Davis, N.P. Qafoku, and W.I. Segars. 2001. Design and ammonia-recovery evaluation of a wind speed-sensitive chamber system. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1302-1306.
- Gale, P.M., and J.T. Gilmour. 1986. Carbon and nitrogen mineralization kinetics for poultry litter. *J. Environ. Qual.* 15:423-426.

- Gordon, R., G. Patterson, T. Harz, V. Rodd, and J. MacLeod. 2000. Soil aeration for dairy manure spreading on forage: Effects on ammonia volatilisation and yield. *Can. J. Soil Sci.* 80:319–326.
- Grant, C.G., S. Jia, K.R. Brown, and L.D. Bailey. 1996. Volatile losses of NH₃ from surface-applied urea and urea ammonium nitrate with and without the urease inhibitors NBPT or ammonium thiosulphate. *Can. J. Soil Sci.* 76: 417–419.
- Griggs, B.R., R.J. Norman, C.E. Wilson, Jr., and N.A. Slaton. 2007. Ammonia volatilization and nitrogen uptake for conventional and conservation tilled dry-seeded, delayed-fl ood rice. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:745–751.
- Hadas, A., B. Bar-Yosef, S. Davidov, and M. Sofer. 1983. Effect of pelleting, temperature, and soil type on mineral nitrogen release from poultry and dairy manures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:1129:1133.
- Hudson, N., and G.A. Ayoko. 2008. Odour sampling 2: Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review. *Biores. Tech.* 99:3993-4007.
- Hudson, N., and G.A. Ayoko. 2009. Comparison of emission rate values for odour and odorous chemicals derived from two sampling devices. *Atmos. Environ.* 43:3175-3181.
- Hudson, N., G.A. Ayoko, M. Dunlop, D. Duperouzel, D. Burrell, K. Bell, E. Gallagher, P. Nicholas, and N. Heinrich. 2009. Comparison of odour emission rates measured from various sources using two sampling devices. *Biores. Tech.* 100:118-124
- Jantalia, C.P., A.D. Halvorson, R.F. Follett, B.J.R. Alves, J.C. Polidoro, and S. Urquiaga. 2012. Nitrogen source effects on ammonia volatilization as measured with semi-static chambers. *Agron. J.* 104:1595-1603.

- Jiang, K., and R. Kaye. 1996. Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from areal sources. *Water Sci. Technol.* 34:583-589.
- Krupa, S.V. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environ. Pollut.* 124:179-221.
- Lara Cabezas, W.A.R.; Trivelin, P.C.O.; Bendassolli, J.A. and Gascho, G.J. 1999. Calibration of a semi-open static collector for determination of ammonia volatilization from nitrogen fertilizers. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 30:389-406.
- Lau, A.K., S. Bittman, and D.E. Hunt. 2008. Development of ammonia emission factors for the land application of poultry manure in the lower Fraser valley of British Columbia. *Can. Biosyst. Engin.* 50:47-55.
- Lee, J.-F., H.-P. Chap, C.T. Chiou, and M. Manes. 2004. Turbulence effects on volatilization rates of liquids and solutes. *Environ. Sci. Tech.* 38: 4327-4333.
- Lockyer, D.R. 1984. A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilisation. *J. Sci. Food Agric.* 35: 837-848.
- Loubet B., P. Cellier, D. Flura, and S. Générmont. 1999. An evaluation of the wind-tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: Part 1. Analysis and improvement of accuracy, *J. Agr. Eng. Res.* 72:71-81.
- Loubet B., P. Cellier, S. Générmont, and D. Flura. 1999. An evaluation of the wind-tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: Part 2. Influence of the tunnel on transfer processes. *J. Agr. Eng. Res.* 72:83-92.
- Ma, B.L., T.Y. Wu, N. Tremblay, W. Deen, N.B. McLaughlin, M.J. Morrison, and G. Stewart. 2010. On-farm assessment of the amount and timing of nitrogen fertilizer on ammonia volatilization. *Agron. J.* 102:134–144.

- Mariano, E., P.C.O. Trivelin, M.X. Vieira, J.M. Leite, R. Otto, and H.C.J. Franco. 2012. Ammonia losses estimated by an open collector from urea applied to sugarcane straw. *R. Bras. Ci. Solo.* 36:411-419.
- Marshall, V.G., and D.S. Debell. 1980. Comparison of four methods of measuring volatilization losses of nitrogen following urea fertilization of forest soils. *Can. J. Soil Sci.* 60:549-563
- Massey C.G., N.A. Slaton, R.J. Norman, E.E. Gbur, Jr., R.E. DeLong, B.R. Golden, 2011. Bermudagrass forage yield and ammonia volatilization as affected by nitrogen fertilization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75:638-648.
- McGinn, S.M., and H.H. Janzen. 1998. Ammonia sources in agriculture and their measurement. *Can. J. Soil Sci.* 78:139–148.
- Miola, E.C.C., P. Rochette, M.H. Chantigny, D.A. Angers, C. Aita, M-O. Gasser, D.E. Pelster, and N. Bertrand. 2014. Poultry manure ammonium N content as a predictor of ammonia losses following soil-surface application. *J. Environ. Qual.* (submitted).
- Misselbrook, T.H., F.A. Nicholson, B.J. Chambers, and R.A. Johnson. 2005. Measured ammonia emissions from land applied manure: an intercomparison of commonly used samplers and techniques. *Environ. Pollut.* 135:389-397.
- Mulvaney, M.J., K.A. Cummins, C.W. Wood, B.H. Wood, and P.J. Tyler. 2008. Ammonia emissions from field-simulated cattle defecation and urination. *J. Environ. Qual.* 37:2022-2027.
- Nömmik, H. 1973. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. *Plant Soil.* 39:309-318.

- Nyord, T., M.N. Hansen, and T.S. Birkmose. 2012. Ammonia volatilization and crop yield following land application of solid-liquid separated, anaerobically digested, and soil injected animal slurry to winter wheat. *Agr. Ecosyst. Environ.* 160:75-81.
- Oberle, S.L., and L.G. Bundy. 1987. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers surface-applied to corn (*Zea mays*) and grass pasture (*Dactylis glomerata*). *Biol. Fertil. Soils* 4:185-192.
- Paris, C.S., D.B. Parker, N.A. Cole, R.W. Todd, E.A. Carraway, M.B. Rhoades, B.Baniya, T.B. Brown, and E. Jordan. 2009. Comparison of ammonia emissions determined with different sampling methods Proceedings. Texas Animal Manure Management Issues Conference 2009 September 29-30 Round Rock, TX 83 90 2009.
- Parker D B, E.A. Caraway, M.B. Rhoades, N.A. Cole, R.W. Todd, and K.D. Casey. 2010. Effect of wind tunnel air velocity on VOC flux from standard solutions and CAFO manure/wastewater. *Trans. ASABE* 53:831-845.
- Rawluk, C.D.L., C.A. Grant, and G.J. RACZ. 2001. Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and varying rates of urease inhibitor NBPT. *Can. J. Soil Sci.* 81:239-246.
- Reynolds, C. M., and D. C. Wolf. 1988. Effects of field methods and soil cover on estimating ammonia loss from N-15-urea. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:706-712.
- Rochette, P., and G.L. Hutchinson, 2005. Measuring soil respiration using chamber techniques. Pages 227-266 in J. Hatfield and J.M. Baker, eds. *Micromet studies of the soil-plant-atmosphere continuum*. ASA monograph, Madison, WI.
- Rochette, P., M.H. Chantigny, D.A. Angers, N. Bertrand, and D. Cote. 2001. Ammonia volatilization and soil nitrogen dynamics following fall application of pig slurry on canola crop residues. *Can. J. Soil Sci.* 81:515-523.

- Rozas, H.S., H.E. Echeverria, G.A. Studdert, and F.H. Andrade. 1999. No-till maize nitrogen uptake and yield: Effect of urease inhibitor and application time. *Agron. J.* 91:950-955.
- Ryden, J. C., and D. R. Lockyer. 1985. Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilization. *J. Sci. Food Agric.* 36:781-788.
- Sanz-Cobena, A., T. Misselbrook, V. Camp, and A. Vallejo. 2011. Effect of water addition and the urease inhibitor NBPT on the abatement of ammonia emission from surface applied urea. *Atmos. Environ.* 45:1517-1524.
- Sintermann, J., A. Neftel, C. Amman, C. Häni, A. Hensen, B. Loubet, and C.R. Flechard. 2013. Are ammonia emissions from field-applied slurry substantially over-estimated in European inventories? *Biogeosc.* 9:1611-1632.
- Smith, E.; Gordon, R.; Bourque, C. and Campbell, A. 2007. Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. *Can. J. Soil Sci.*, 87: 469-477.
- Sommer, S.G., J.E. Olesen, and B.T. Christensen. 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry, *J. Agric. Sci.*, 117:91-100.
- Sommer, S.G., B.T. Christensen, N.E. Nielsen, and J.K. Schjørring. 1993. Ammonia volatilization during storage of cattle and pig slurry: effect of surface cover. *J. Agr. Sci.* 121:63-71.
- Sommer, S.G., H.T. Søgaaard, H.B. Møller, and S. Morsing. 2001. Ammonia Volatilization from Sows on Grassland. *Atmos. Environ.* 35:2023-2032.
- Svensson, L. 1994. A new dynamic chamber technique for measuring ammonia emissions from land-spread manure and fertilizers. *Act. Agric. Scand.* 44:35-46.

- Thompson R.B., and J.J. Meisinger. 2005. Gaseous nitrogen losses and ammonia volatilisation measurement following land application of cattle slurry in the mid-Atlantic region of USA. *Plant Soil*. 266:231-246.
- Thompson, R.B., B.F. Pain, and D.R. Lockyer. 1990. Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant Soil*. 125:109-117.
- van der Weerden, T.J., and S.C. Jarvis. 1997. Ammonia emission factors for N fertilisers applied to two contrasting grassland soils. *Environ. Pollut.* 95:205-211.
- Wang, Z.-H., X.-J. Liu, X.-T. Ju, F.-S. Zhang, and S.S. Malhi. 2004. Ammonia volatilization loss from surface-broadcast urea: comparison of vented- and closed-chamber methods and loss in winter wheat-summer maize rotation in north china plain. *Commun. Soil Sci. Plan.* 35: 2917-2939

Table 1. Details of the poultry manure source, handling and storage conditions.

Manures [†]	Description
LM-O1	Layer manure, old, compact, stockpiled for more than 7 months in a closed shed.
LM-O2	Layer manure, old, stockpiled wet: 4 months on a concrete platform followed by 40 d in the field.
LM-Y	Layer manure, young, stored beneath the cages and removed twice a week.
LM-YD1	Layer manure, young, droppings were dried with an efficient system within 24 h, and then stockpiled for 20 d in a closed shed.
LM-YD2	Layer manure, young, droppings were partially dried within 1-7 d, and then stockpiled for 10 d in a closed shed.
BL-O	Broiler litter with wood shavings, old, stockpiled for more than 7 months in a closed shed.
BL-Y	Broiler litter with wood shavings, young, stockpiled for 5 d in the field.

[†]LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry.

Table 2. Selected characteristics of the poultry manures used in this study (wet basis).

Manures [†]	pH	Dry Matter	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Total N	Total C	C/N
		%	----- g kg ⁻¹ -----				
LM-O1	7.9	61.45 (± 0.03)*	5.61 (± 0.06)	0.01 (± 0.01)	40.90 (± 0.82)	189.11	4.6
LM-O2	8.4	43.50 (± 0.03)	13.91 (± 0.31)	0.00 (± 0.00)	26.81 (± 0.39)	129.20	4.8
LM-Y	8.0	36.98 (± 0.16)	5.99 (± 0.08)	0.00 (± 0.00)	24.54 (± 0.81)	120.62	4.9
LM-YD1	7.9	94.91 (± 0.12)	0.70 (± 0.01)	0.00 (± 0.00)	36.98 (± 2.12)	315.07	8.5
LM-YD2	7.1	69.90 (± 0.10)	2.34 (± 0.08)	0.00 (± 0.00)	35.97 (± 0.57)	235.21	6.5
BL-O	8.5	51.92 (± 0.22)	3.16 (± 0.01)	0.01 (± 0.01)	17.76 (± 0.17)	178.80	10.1
BL-Y	8.4	64.84 (± 0.30)	3.97 (± 0.01)	0.12 (± 0.07)	23.71 (± 0.49)	266.65	11.2

[†] LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry; * Values in parentheses are standard errors ($n=3$).

Table 3. Cumulative NH₃ losses (g N m⁻²) following soil-surface application of various poultry manures using wind tunnels (WT) and static chambers (SCN).

Treatments [†]	Period 1 (0 – 168 h) ^a		Period 2 (168 – 335 h) ^b		Period 3 (335 – 527 h) ^c		Total period (0 – 527 h)	
	WT	SCN	WT	SCN	WT	SCN	WT	SCN
LM-O1	1.56	0.35 ***	0.73	2.06 *	0.4	1.33 *	2.72	3.74 ^{ns}
LM-O2	6.05	2.36 ***	0.77	1.57 **	0.19	0.63 **	7.01	4.56 **
LM-Y	4.46	2.15 **	0.69	2.59 **	0.35	0.45 ^{ns}	5.50	5.19 ^{ns}
LM-YD1	0.80	1.35 *	2.95	1.84 *	0.55	0.68 ^{ns}	4.30	3.87 ^{ns}
LM-YD2	1.06	1.06 ^{ns}	4.38	2.88 ^{ns}	0.74	0.52 *	6.18	4.46 ^{ns}
BL-O	2.48	0.95 ***	0.42	0.20 *	0.36	0.18 ^{ns}	3.26	1.34 ***
BL-Y	2.25	0.90 **	1.27	1.29 ^{ns}	0.39	0.58 ^{ns}	3.90	2.78 ^{ns}

[†] LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry; ^a Period 1: From manure application to first water addition; ^b Period 2: From first to second water addition; ^c Period 3: After second water addition; Significant difference between WT and SCN by the t-test (ns: not significant; *: $P < 0.05$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0.001$).

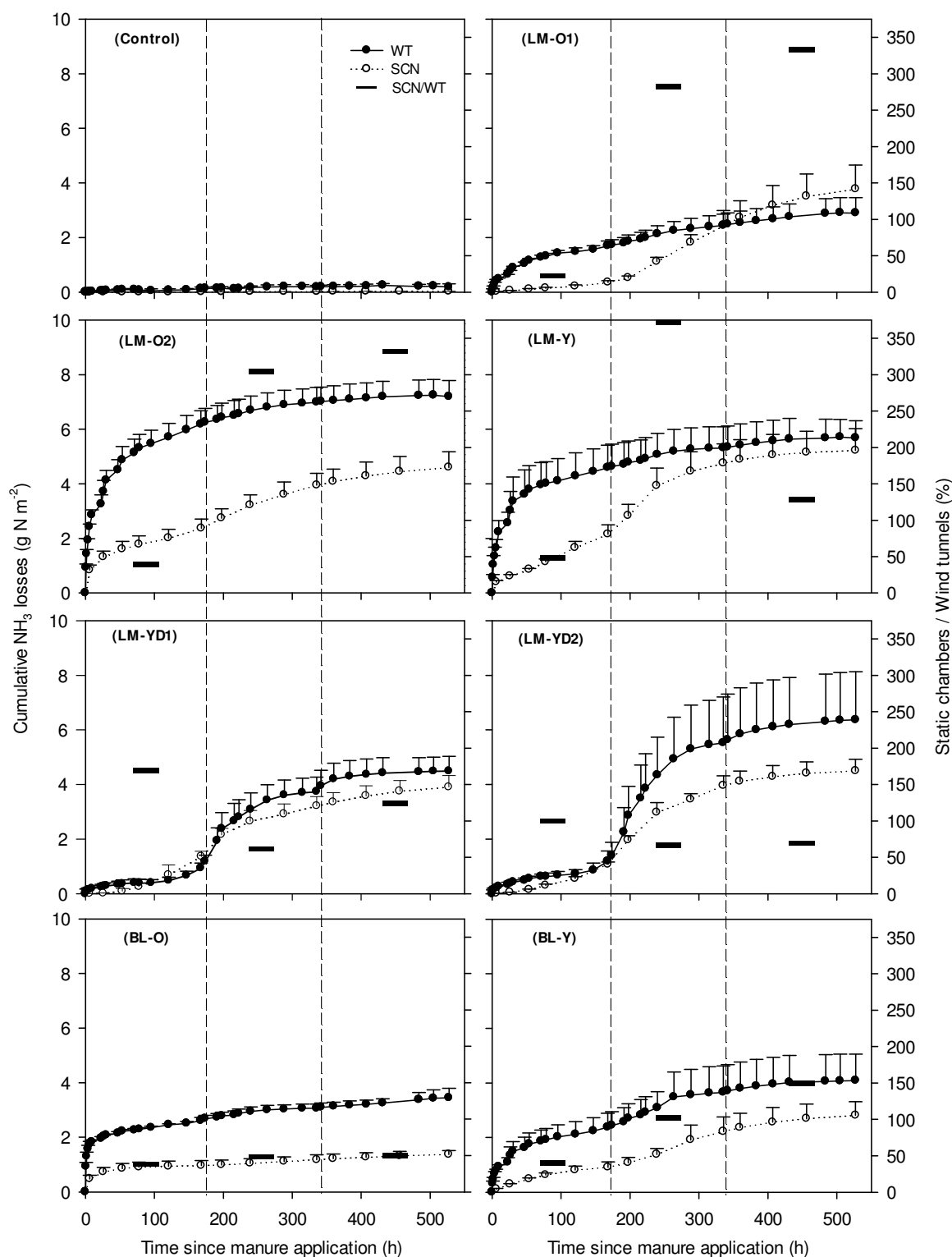


Figure 1. Cumulated NH_3 field losses after application of poultry manures using wind tunnels (WT) and static chambers (SCN). Short horizontal bars are the mean SCN:WT emission ratio during each period. Error bars indicate standard deviation of the mean ($n=3$). Vertical dotted lines indicate the dates of simulated rainfall (5 mm); LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry.

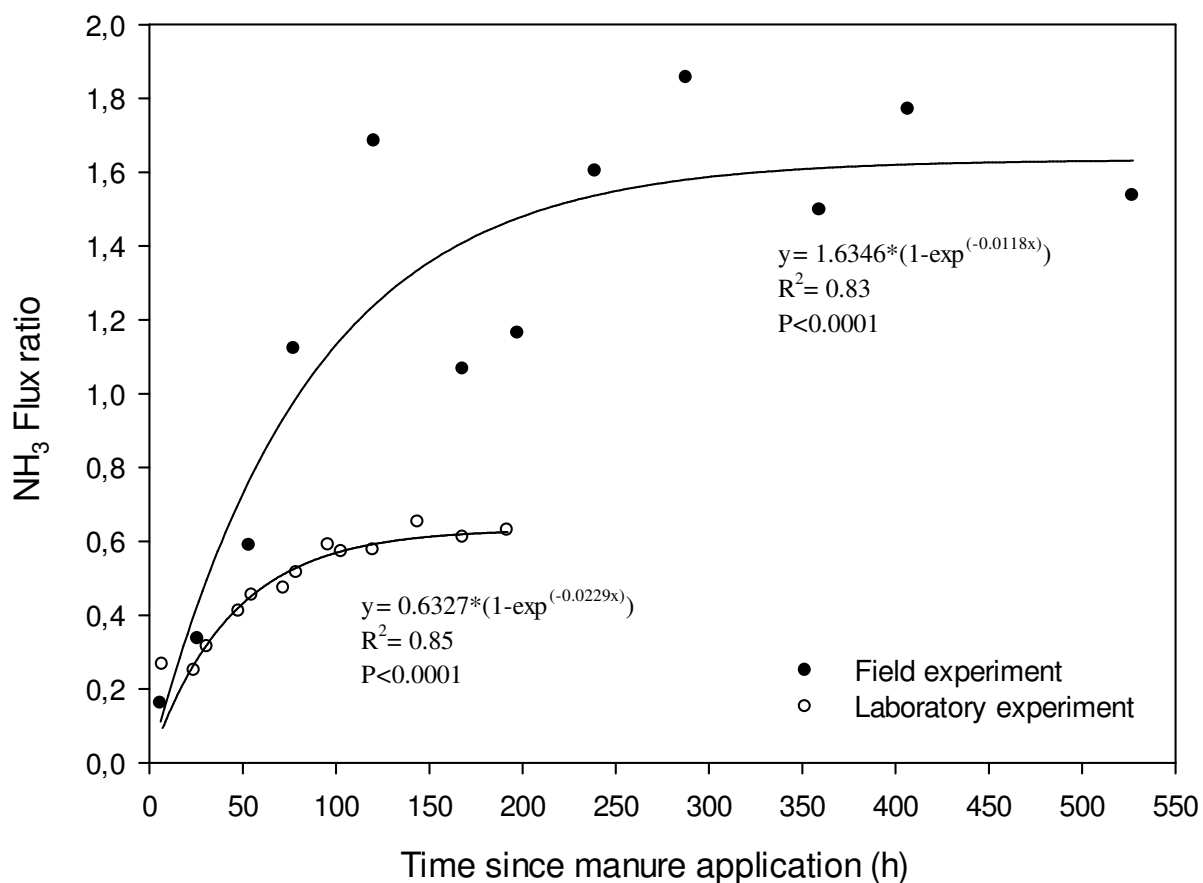


Figure 2. Mean ratio of NH₃ emissions following soil-surface application of (●) poultry manures (n=7) measured using static chambers (SCN) to those measured using wind tunnels (WT) in the field, and NH₃ emissions following soil-surface application of (○) urea (n=4) measured using non fan-mixed to fan-mixed static chambers in the laboratory.

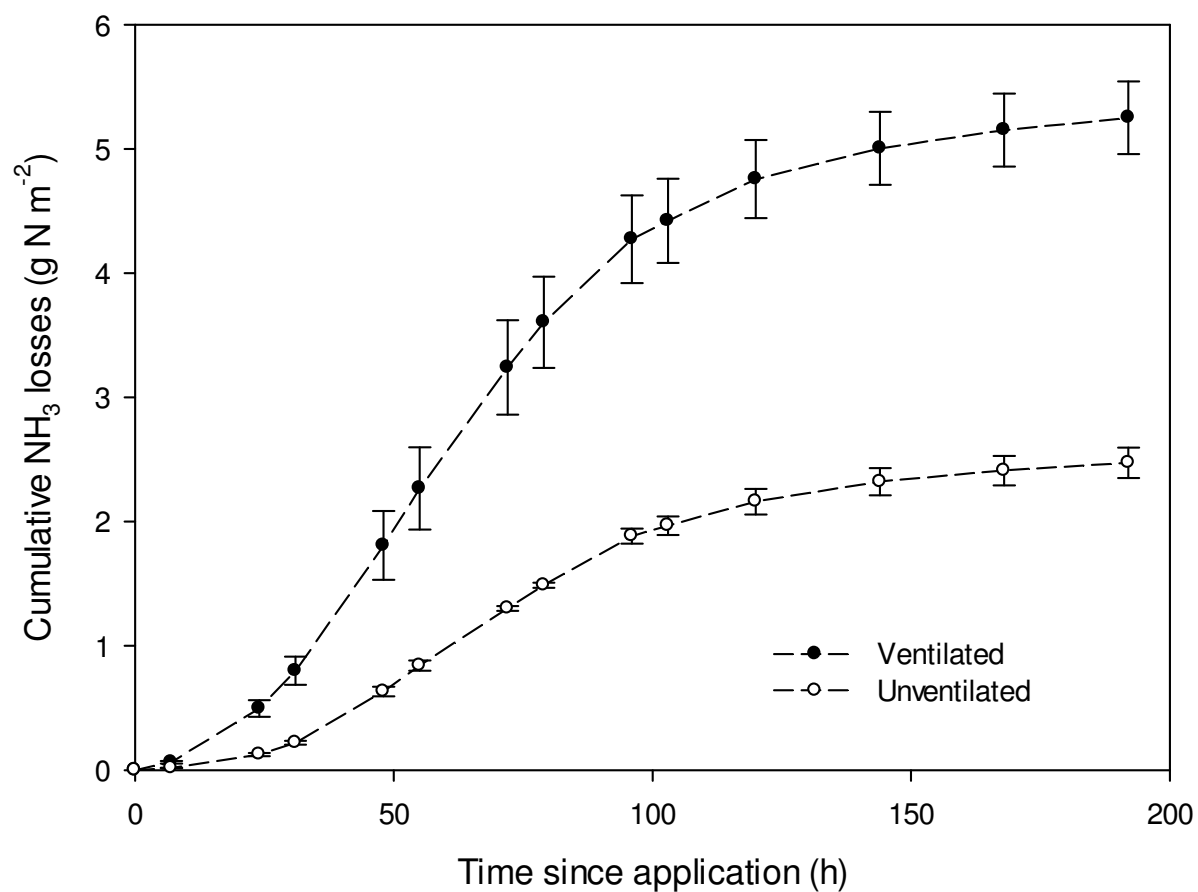


Figure 3. Mean (n=4) cumulated NH₃ emissions following soil-surface application of urea measured using static in the laboratory.

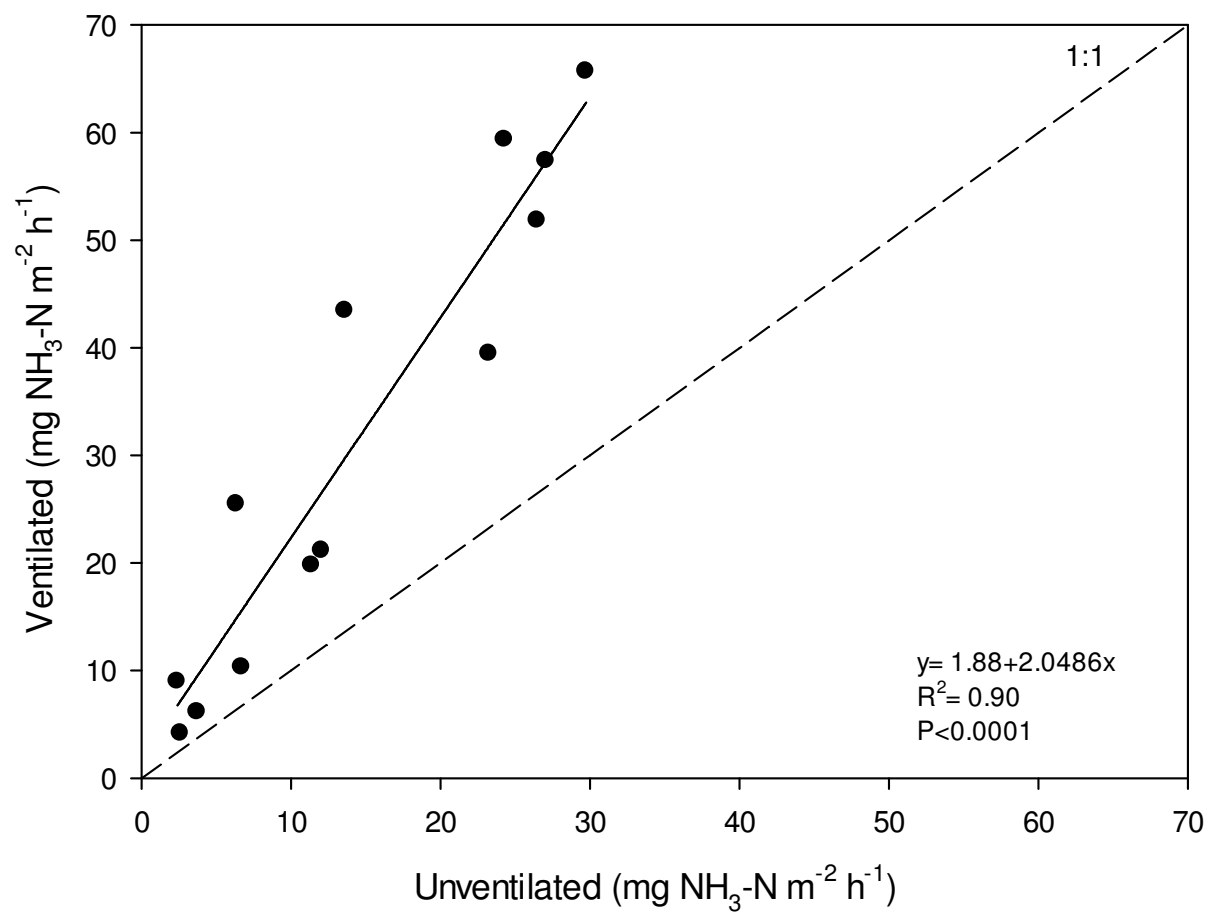


Figure 4. Relationship between cumulated NH₃ emissions measured using static chambers with and without forced fan-ventilation in the laboratory.

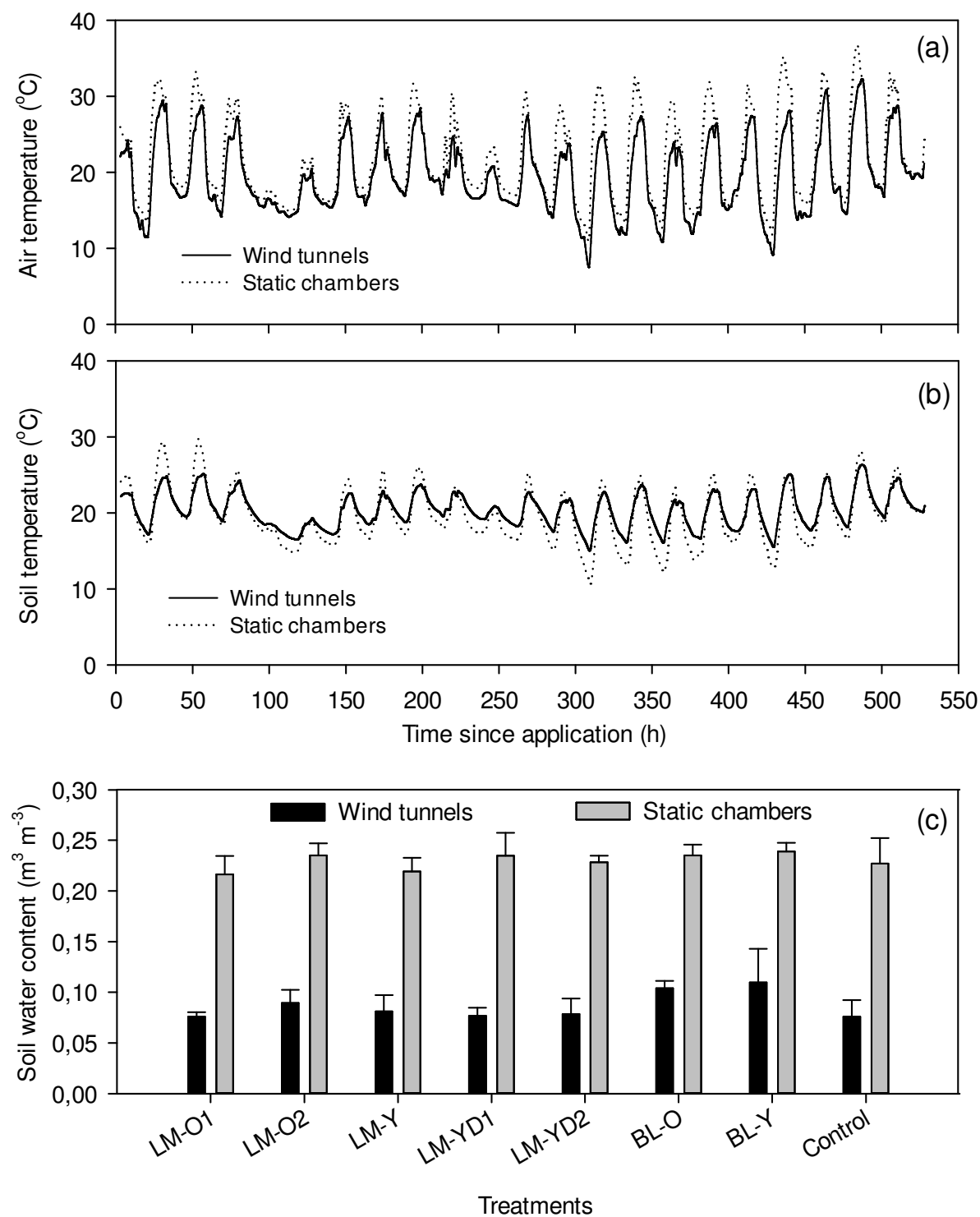


Figure 5. Mean air temperature (a), soil temperature (b) and soil water content (c) after poultry manure application under wind tunnels and static chambers. Error bars indicate standard deviation of the mean (n=3). LM: layer manure, BL: broiler litter, O: old, Y: young, D: dry.

5 ARTIGO III

INJEÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS NO SOLO E USO DE INIBIDOR DE NITRIFICAÇÃO: EFEITO NO FORNECIMENTO DE NITROGÊNIO E NA PRODUTIVIDADE DE MILHO EM PLANTIO DIRETO¹

5.1 RESUMO

Práticas agrícolas utilizadas em culturas com alta demanda por fertilizantes nitrogenados, como o milho, devem conciliar a busca de aumento da produtividade com a mitigação dos possíveis impactos ambientais negativos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da modalidade de aplicação (superficial e injetada) dos dejetos líquidos de suínos (DLS) no solo, associada ou não, ao inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD) sobre alguns aspectos agronômicos e ambientais do cultivo de milho em sistema de plantio direto no Sul do Brasil. O estudo foi conduzido na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), durante as safras agrícolas de milho de 2011/12 e 2012/13. Foram realizados dois experimentos, sendo um na área experimental do departamento de Solos (Local I) em um Argissolo Vermelho Distrófico arênico e outro na área experimental do departamento de Zootecnia (Local II) em um Argissolo Vermelho Alumínico úmbrico. Em ambos os locais, utilizou-se o delineamento experimental blocos ao acaso com quatro repetições com os seguintes tratamentos: dejetos líquidos de suínos em superfície (DLSSup.), DLSSup.+DCD, dejetos líquidos de suínos injetados em subsuperfície (DLSInj.), DLSInj.+DCD, testemunha sem adição de fertilizantes ou DCD (Testemunha) e adubação mineral (ureia). Os atributos agronômicos avaliados foram a produtividade e o acúmulo de N nos grãos e na palha de milho, além da porcentagem de recuperação pelo milho do N aplicado com os DLS. O atributo ambiental avaliado foi a emissão de N₂O em cada tratamento, a qual foi expressa em função do acúmulo de N no milho. A injeção dos DLS no solo aumentou a eficiência de uso do N e a produtividade de grãos de milho em comparação à aplicação superficial. O uso do inibidor de nitrificação DCD não afetou a produtividade e nem o acúmulo de N pelo milho. Quando as emissões de N₂O de cada tratamento foram relacionadas ao acúmulo de N pelo milho, os melhores resultados do ponto de vista ambiental foram obtidos quando a injeção dos DLS foi associada ao uso da DCD.

¹ Artigo elaborado de acordo com as normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo.

Termos de indexação: adubação orgânica; dicianodiamida; plantio direto; emissão de N₂O com base no acúmulo de N nas plantas.

5.2 SUMMARY: PIG SLURRY INJECTION AND USE OF AN NITRIFICATION INHIBITOR: EFFECT ON NITROGEN SUPPLY AND YIELD OF NO-TILL CORN

Agricultural practices used in cultures with a high demand for nitrogen fertilizers, such as corn, must conciliate the pursuit of increased productivity with the mitigation of possible negative environmental impacts. Given this, the aim of this work was to evaluate the effects of the method of application (surface and injected) of pig slurry (PS) in soil, associated or not, with the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) over some agronomic and environmental aspects of growing corn in no-till system in the South of Brazil. The study was conducted at the Federal University of Santa Maria (UFSM) during the growing seasons of corn in 2011/12 and 2012/13. Two experiments were conducted, one in the experimental area of the Department of Soils (Site I) in Typic Paleudult and another in the experimental area of the Department of Animal Science (Site II) on an Typic Paleudult. At both sites, it was used the experimental randomized block design with four replications of the following treatments: Pig slurry surface (DLSSup.), DLSSup.+ DCD, pig slurry injected into the subsurface (DLSInj.), DLSInj.+ DCD, control without fertilizers or DCD (Control) and mineral fertilization (urea). The agronomic attributes evaluated were the yield and N accumulation in grains and corn straw, besides the percentage of recovery by corn of the N applied with DLS. The environmental attribute evaluated was the N₂O emission in each treatment, which was expressed as a function of accumulation of N in corn. The injection of DLS in the soil increased N use efficiency and yield of corn grain compared to surface application. The use of nitrification inhibitor DCD did not affect the yield nor the accumulation of N by corn. When N₂O emissions from each treatment were related to corn yield, the best results from an environmental perspective were obtained when the injection of DLS was associated with the use of DCD.

Index terms: organic manure; dicyandiamide; no-tillage; yield-based N₂O emissions.

5.3 INTRODUÇÃO

A atual expansão da suinocultura no Brasil, juntamente com a adoção de sistemas confinados de produção, têm colocado o País na lista dos maiores produtores e exportadores de carne suína do mundo. Ao mesmo tempo em que apresenta diversos aspectos positivos do ponto de vista socioeconômico, a suinocultura intensiva é um dos setores mais problemáticos do complexo

agropecuário brasileiro, uma vez que, caracteriza-se pela geração de um grande volume de dejetos na forma líquida.

Ao serem manejados inadequadamente, os dejetos líquidos de suínos tornam-se potenciais agentes contaminantes da água, do solo e do ar (Kunz et al 2005). Todavia, quando utilizados de maneira adequada, podem representar uma excelente alternativa de adubação em sistemas agrícolas de produção, uma vez que adicionam ao solo macronutrientes como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K), além de diversos micronutrientes (Ceretta et al., 2005; Ceretta et al., 2003; Scherer et al., 2010; Cassol et al., 2013), podendo substituir total ou parcialmente os fertilizantes minerais industrializados. Além de atuarem na melhoria das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (Schjønning et al., 1994; Lourenzi et al., 2013), os DLS podem aumentar significativamente o acúmulo de N e a produtividade final dos grãos de diversas culturas, conforme observaram Giacomini & Aita (2008) para o milho e Schirmann et al. (2013) para o milho e o trigo.

Em função do elevado teor de N na forma amoniacal (Giacomini et al., 2009), os DLS representam uma importante fonte de N prontamente disponível às plantas. Contudo, quando aplicados ao solo em doses que ultrapassam as reais necessidades das culturas, uma fração significativa do N pode ser perdida para o ambiente através dos processos físico-químicos de volatilização de amônia (NH_3) e lixiviação de nitrato (NO_3^-) e também pelo processo microbiano de desnitrificação (Morvan et al., 1997; Sorensen & Amato, 2002). Todas essas perdas representam prejuízo econômico, em função da redução no potencial fertilizante dos DLS, e também impacto ambiental negativo, em função das possibilidades de contaminação da água com NO_3^- e da atmosfera com NH_3 e com óxido nitroso, um potente gás de efeito estufa (GEE).

Como a grande maioria dos dejetos produzidos no Sul do Brasil é tradicionalmente aplicada no solo em sistema de plantio direto (SPD), estima-se que o potencial fertilizante nitrogenado dos mesmos possa ser reduzido. Isso porque o aumento da densidade do solo, a redução da taxa de infiltração de água e a maior exposição atmosférica dos resíduos na superfície do solo, estão entre as principais características que favorecem as perdas de N nesse sistema (Rochette et al., 2009). Para Giacomini (2005) e Smith et al. (2009), tais perdas poderiam ser minimizadas se fossem adotados métodos tradicionais de incorporação dos dejetos de suínos ao solo, como por exemplo, a lavração e/ou a gradagem. Entretanto, essa prática é incompatível com o SPD, o qual preconiza o não revolvimento do solo (Rochette et al., 2009).

Diante da impossibilidade de incorporar os dejetos de animais em SPD, alguns trabalhos de pesquisa no Brasil (Konzen et al., 1997; Kunz et al., 2005; Damasceno, 2010; Gonzatto, 2013; Schirmann et al, 2013) e em outros países (Webb et al., 2010; Vanderzaag et al., 2011; Kim et al., 2012) vem buscando alternativas de uso e manejo que sejam eficientes em mitigar os impactos

negativos dos dejetos sobre o ambiente. Desse modo, a sua injeção no solo, em subsuperfície, constitui uma das principais estratégias para preservar o N no solo, reduzir a emissão de maus odores, a emissão de NH_3 e a perda de nutrientes por escoamento (Pahl et al., 2001; Misselbrook et al., 2002; Huijsmans et al., 2003).

Além da injeção dos DLS no solo, outra estratégia que vem sendo empregada com objetivos agronômicos e ambientais, consiste no uso de produtos inibidores de nitrificação (Vallejo et al., 2005; Mkhabela et al., 2006; Meijide et al., 2007; Tao et al., 2008; Zaman et al., 2009). Atualmente, existem vários produtos cuja eficiência em reduzir a taxa de nitrificação tem sido comprovada, com destaque para a dicianodiamida. Todavia, essa eficiência na manutenção do N na forma amoniacal nem sempre tem resultado na obtenção de maiores rendimentos das culturas (Clay et al., 1990; Menneer et al., 2008; O'Connor et al., 2012; Harris et al., 2013).

A maioria dos inibidores de nitrificação, entre os quais a dicianodiamida, retarda a oxidação microbiana do NH_4^+ a nitrito (NO_2^-), sem afetar a oxidação subsequente do NO_2^- a NO_3^- (Asing et al., 2008) e nem a atividade da população microbiana heterotrófica do solo. Com isso, busca-se reduzir a emissão de N_2O , além da lixiviação de NO_3^- , dois dos principais problemas ambientais decorrentes do uso agrícola dos dejetos de animais (Di & Cameron, 2008; Meijide et al., 2007). Inibindo temporariamente a oxidação de NH_4^+ para NO_3^- , há uma diminuição, da emissão de N_2O , tanto daquela associada à redução de nitrito (NO_2^-) durante o processo microbiano de nitrificação, como daquela associada ao uso do NO_3^- como receptor final de elétrons por bactérias desnitrificadoras (Singh et al., 2008). Mantendo por mais tempo o N mineral na forma de N-NH_4^+ aumenta também a oportunidade de imobilização microbiana dessa forma de N (Cookson & Cornforth, 2002), favorecendo a manutenção do N na forma orgânica.

Apesar de a injeção dos dejetos no solo e do uso de inibidores de nitrificação serem estratégias já disponíveis aos produtores rurais, ainda há carência de informações de pesquisa sob diferentes condições edafoclimáticas que confirmam as suas vantagens como técnicas eficazes de preservação do N no solo. Na literatura internacional, vários são os estudos comparando as perdas atmosféricas de N após as aplicações superficiais e injetadas de DLS, com e/ou sem inibidores de nitrificação (de Klein et al., 1996; Vallejo et al., 2005; Kim et al., 2012). Desses trabalhos, poucos são aqueles em que foi avaliada a resposta das culturas quanto ao acúmulo de N e a produtividade de grãos. No trabalho de Ball-Coelho et al. (2006) a recuperação de N pelo milho foi maior (59%) quando os DLS foram injetados no solo do que quando foram aplicados em superfície (41%). A partir de experimentos conduzidos em diversos locais, Russelle et al. (2008) reportaram maiores rendimentos de milho quando os DLS foram injetados no solo, o que confirma resultados de Sutton et al. (1982) ao aplicarem altas doses de DLS no milho (428 a 857 kg N ha^{-1}). O melhor

desempenho das culturas à injeção dos DLS no solo, em relação à aplicação superficial, tem sido atribuído, principalmente, à redução das perdas de N por volatilização de NH_3 (Mooleki et al. 2002).

As pesquisas com inibidores de nitrificação, associados aos dejetos de animais, mais especificamente com DCD, ainda predominam em situações onde doses muito elevadas de urina de vacas em lactação são depositadas no solo [450 kg N ha⁻¹ (Cookson & Cornforth, 2002) a 1000 kg N ha⁻¹ (Moir et al., 2007; Zaman et al., 2009)]. Embora os resultados mostrem, geralmente, um aumento na produção de biomassa e absorção de N pelas forragens (Moir et al., 2012), em algumas situações, não houve resposta à adição da DCD (Cookson & Cornforth, 2002). Frye et al. (1989) aplicando ureia tratada com DCD em diferentes culturas e em um grande número de solos dos EUA verificaram em muitas situações, que a inibição da nitrificação não resultou em aumento na produção das culturas. Quando o uso da DCD aumentou o rendimento de grãos, isso ocorreu nas menores doses de N-ureia, sugerindo que em doses elevadas de N, mesmo a DCD reduzindo as perdas, ainda sobra N para atender a demanda das culturas, reduzindo o potencial para uma resposta positiva mensurável ao uso da DCD.

Recentemente, Van Groenigen et al. (2010) propuseram relacionar a emissão de N_2O oriunda de práticas agrícolas não apenas a uma superfície, conforme é feito pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), mas sim de relacioná-la à produtividade e ao acúmulo de N pelas culturas. Nessa proposição, também defendida por Johnson et al., (2012) como uma maneira de avaliar as estratégias para mitigar as emissões de GEE, está a ideia de que determinada prática ou estratégia de uso de um fertilizante poderá aumentar a emissão de N_2O , a qual poderá, todavia, ser compensada pelo aumento da produtividade e/ou acúmulo de N na cultura em questão. Conforme demonstrado por Van Groenigen et al. (2010), o aumento das doses de fertilizantes nitrogenados, para além de certos limites, aumenta as emissões de N_2O , sem aumentar as produtividades, o que resulta em uma situação altamente negativa à qualidade ambiental. Do mesmo modo, sistemas que emitem pouco N_2O , mas são altamente improdutivos, também não são favoráveis. Por isso, o interesse é cada vez maior em relacionar as emissões de N_2O e o acúmulo de N das culturas. Essa abordagem, relativa às emissões de N_2O , ainda é incipiente nas publicações brasileiras.

Diante desse contexto, estratégias para melhorar o aproveitamento do N dos DLS devem conciliar o aumento da produtividade, bem como mitigar os seus possíveis impactos ambientais. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da modalidade de aplicação (superficial e injetada) dos dejetos líquidos de suínos no solo, associada ou não, ao inibidor de nitrificação dicianodiamida sobre alguns aspectos agrônômicos e ambientais do cultivo de milho em sistema de plantio direto no Sul do Brasil.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo constou de dois experimentos com a cultura do milho e foi conduzido na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), durante as safras agrícolas de 2011/12 e 2012/13. Um experimento foi conduzido na área experimental do departamento de Solos (Local I: 29°43'13" S, 53°42'19" O, altitude, 88 m) e o outro na área experimental do departamento de Zootecnia (Local II: 29°43'37" S, 53°43'29" O, altitude, 107 m).

No local I, o solo é classificado como Argissolo Vermelho Distrófico arênico (Santos et al, 2006) com 103 g kg⁻¹ de argila, 687 g kg⁻¹ de areia e 210 g kg⁻¹ de silte na camada 0 - 10 cm. As principais características do solo no início do experimento foram: pH (água) = 5,6; Ca = 2,5 cmol_c dm⁻³; Mg = 1,2 cmol_c dm⁻³; Al = 0,0 cmol_c dm⁻³; Saturação por bases = 63,1%; CTC = 3,9 cmol_c dm⁻³; P = 25,4 mg dm⁻³ e K = 57,0 mg dm⁻³. Os teores de carbono total (7,6 g kg⁻¹) e nitrogênio total (0,7 g kg⁻¹) foram analisados por combustão seca em um auto-analisador elementar modelo Flash EA 1112.

Antes da instalação do experimento, o local vinha sendo cultivado com a sucessão aveia/milho durante 12 anos. Em abril de 2010, a área recebeu 1,9 Mg ha⁻¹ de calcário dolomítico, o qual foi incorporado ao solo através de aração e gradagem. Em maio de 2010, uma nova sucessão de aveia/milho foi iniciada, utilizando-se adubação mineral recomendada para as duas culturas. Em junho de 2010 foi realizada a semeadura da aveia, a qual foi dessecada com herbicida em outubro de 2010 no estágio de florescimento pleno. Em novembro de 2010, o milho foi semeado sobre os resíduos culturais da aveia, o qual foi colhido em abril de 2011. O experimento iniciou com a aplicação dos tratamentos na cultura da aveia (11 de agosto de 2011) e a sua reaplicação nas mesmas parcelas no milho (Pionner 30F53H) em 15 de novembro de 2011, na aveia em 3 de julho de 2012 e no milho (Pionner 31R21) em 27 de outubro de 2012.

No local II, o solo é classificado como Argissolo Vermelho Alumínico úmbrico (Santos et al, 2006) com 192 g kg⁻¹ de argila, 443 g kg⁻¹ de areia e 365 g kg⁻¹ de silte na camada 0 - 10 cm. As principais características do solo no início do experimento foram: pH (água) = 5,9; Ca = 9,8 cmol_c dm⁻³; Mg = 3,1 cmol_c dm⁻³; Al = 0,0 cmol_c dm⁻³; Saturação por bases = 80,4%; CTC = 12,9 cmol_c dm⁻³; P = 6,7 mg dm⁻³ e K = 39,0 mg dm⁻³. Os teores de C total e N total, determinados por combustão seca foram de 20,5 e 1,6 g kg⁻¹, respectivamente.

Antes da instalação do experimento a área permaneceu cinco anos em pousio e a vegetação era dominada pelo capim-annoni-2 (*Eragrostis plana*). Em abril de 2011, a área recebeu 4,0 Mg ha⁻¹ de calcário dolomítico, o qual foi incorporado ao solo através de aração e gradagem. Em junho de 2011 foi iniciada a rotação trigo/milho/aveia com uso de adubação mineral recomendada a cada

cultura. O presente trabalho teve início somente em 1 de dezembro de 2011 com a aplicação dos tratamentos na cultura do segundo milho cultivado na área.

Nos dois locais, os tratamentos foram reaplicados sempre nas mesmas parcelas entre 1 e 4 dias antes da semeadura das culturas. As precipitações e irrigações ocorridas durante os cultivos do milho e as temperaturas médias do ar para cada período são mostradas na figura 1.

O delineamento experimental utilizado nos dois experimentos foi o de blocos ao acaso com quatro repetições. Os tratamentos, aplicados em parcelas de 45 m² (local I) e 31,5 m² (local II), foram os seguintes: dejetos líquidos de suínos (DLS) em superfície (DLSSup.), DLSSup. e inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD) (DLSSup.+ DCD), DLS injetados em subsuperfície (DLSInj.), (DLSInj.+ DCD), sem adição de fertilizantes ou DCD (Testemunha) e adubação mineral com NPK (ureia). No local I, ao invés da DCD “pura”, indisponível no Brasil em agosto de 2011, utilizou-se o Agrotain Plus[®] (AP) (composto químico na forma de pó, contendo na sua formulação 6% do inibidor da urease N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT), 81% de DCD e 12,5 % de outras substâncias inertes e corantes). Utilizou-se a dose de 10 kg ha⁻¹ de Agrotain Plus[®] (8,1 kg de DCD ha⁻¹) no local I e 10 kg ha⁻¹ de DCD no local II. Considerou-se que o NBPT presente no AP não interferiu nos resultados uma vez que a ureia presente nos dejetos é rapidamente (1 a 2 dias) convertida em amônia pela enzima urease e os dejetos utilizados no presente trabalho permaneceram armazenados em esterqueiras anaeróbicas durante, no mínimo 30 dias, antes de serem aplicados no campo. Em função dessa expectativa de que o NBPT seja inócuo sobre a inibição da urease, o Agrotain Plus[®] foi considerado apenas em relação à molécula de DCD como inibidor de nitrificação do N amoniacal dos dejetos.

A injeção dos dejetos foi realizada em sulcos com 5 a 7 cm de largura e 8 a 11 cm de profundidade, espaçados em 35 cm. No local I, tanto a injeção como a aplicação superficial foi realizada manualmente devido à impossibilidade de tráfego de máquinas na área experimental, em função da delimitação das parcelas com chapas galvanizadas. No local II, a injeção dos dejetos foi realizada com um aplicador mecânico comercial (Modelo DAOL-i 4000 Tandem, MEPEL).

Em ambos locais, o milho foi semeado manualmente em linhas espaçadas de 70 cm entre si, visando alcançar uma população final de plantas de aproximadamente 70 mil plantas ha⁻¹. A dose de dejetos foi estabelecida com base na recomendação de adubação orgânica da Comissão de Química e Fertilidade do Solo (CQFS) - RS/SC (2004), a qual considera que 80% do N total presente nos dejetos esteja disponível à cultura que sucede a aplicação dos mesmos. Os dejetos de suínos, provenientes de animais em fase de terminação, foram coletados em esterqueira anaeróbica e analisados conforme Tedesco et al. (1995). As principais características e as quantidades adicionadas de matéria seca (MS), C e N com os dejetos são mostradas no quadro 1. As doses de

ureia (Local I: 120 kg N ha⁻¹ na safra 2011/12 e 150 kg N ha⁻¹ na safra 2012/13; Local II: 130 kg N ha⁻¹ em ambos os anos) foram divididas em duas aplicações, sendo a primeira em pré-plantio (1/3 da dose) e a segunda em cobertura quando as plantas apresentavam 6 folhas (2/3 da dose). Juntamente com a ureia, em pré-plantio, foi aplicado P e K conforme recomendação da CQFS - RS/SC (2004) para a cultura do milho.

O acúmulo de N pelo milho foi avaliado na maturação fisiológica da cultura. Para tal, foram coletadas quatro plantas na área útil de cada parcela, analisando-se separadamente a palha e os grãos. A produção de MS das culturas foi obtida pela secagem das plantas em estufa a 65 °C até massa constante. O material seco foi pesado, moído em triturador de forragens, subamostrado e moído novamente em moinho Willey equipado com peneira de 40 mesh. Os teores de N total no tecido vegetal e nos grãos foram determinados por combustão seca em um auto-analisador elementar modelo Flash EA 1112. A produtividade de grãos foi determinada considerando a área central de cada parcela, desprezando 0,5 m de cada extremidade.

A estimativa da recuperação do N pelo milho nos tratamentos com dejetos de suínos e no tratamento com ureia foi feita a partir do acúmulo de N determinado na maturação fisiológica da cultura. Para isso, as quantidades de N acumuladas nesses tratamentos foram subtraídas da quantidade de N acumulada no tratamento sem a aplicação de fertilizantes (testemunha). Esse método considera que a mineralização do N da matéria orgânica do solo não é afetada pelo N aplicado com os dejetos ou com a ureia (efeito “priming”). Por isso, o valor resultante dessa estimativa é, normalmente, denominado de recuperação “aparente” do N aplicado. A equação utilizada foi a mesma proposta por Mitchell & Teel (1977):

$$RaN = \left(\frac{NAPf - NAPsf}{Naf} \right) \times 100$$

sendo, *RaN* é a recuperação aparente, em %, do N aplicado com dejetos ou ureia; *NAPf* a quantidade de N acumulado pela planta nos tratamentos com aplicação de fertilizantes (dejetos ou ureia); *NAPsf* a quantidade de N acumulado pela planta no tratamento sem a aplicação de fertilizantes e *Naf* é a quantidade de N aplicada com os dejetos ou ureia.

Para expressar a emissão de N₂O de cada tratamento, relativamente ao acúmulo de N pelo milho, conforme proposição de Van Groenigen et al. (2010), considerou-se os resultados do artigo I e o acúmulo de N pelo milho (palha e grãos) deste artigo III.

Todos os resultados relativos às variáveis analisadas foram submetidos à análise de variância usando o software Sisvar (versão 5.3-Build 75) e SigmaPlot (Systat Software). As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste Fisher's LSD ao nível de 5% de significância.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Acúmulo de N, produtividade de grãos e recuperação pelo milho do N aplicado

Nos dois locais e nas duas safras agrícolas, a adubação mineral (NPK) e a adubação orgânica com DLS promoveram incrementos significativos tanto no acúmulo de N como na produtividade final de grãos do milho (Quadro 2). Confirmando resultados de outros trabalhos (Zebarth et al., 1996; Domingo-Olivé et al., 1996; Daudén & Quiléz, 2004; Schirmann et al., 2013), a adubação orgânica e a mineral apresentaram resultado semelhante quanto à produtividade de grãos ($P > 0,05$) (Quadro 2), evidenciando que a recomendação de dejetos ao milho, preconizada pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo (CQFS) - RS/SC (2004) está adequada. Na média das duas formas de adubação, o incremento de produtividade, em relação ao tratamento testemunha, sem fertilizante, variou de 71% no local I (safra 2011/12) a 144% no local II (safra 2012/13).

Comparando as duas técnicas de aplicação dos DLS no solo, observa-se que, de modo geral, a injeção aumentou a produtividade de grãos e o acúmulo de N nos grãos e na fitomassa (palha+grãos) do milho (Quadro 2). Entre os quatro cultivos de milho realizados nesse trabalho, em apenas um (local I: safra 2012/13), não houve diferença significativa entre injetar ou aplicar os DLS na superfície do solo ($P > 0,05$) (Quadro 2). Provavelmente, uma chuva de 24 mm (Figura 1), ocorrida poucas horas após a instalação do experimento, tenha provocado, no tratamento com aplicação superficial dos DLS, a transferência, para o solo, do N mineral dos DLS que ficaram sobre a palha de aveia. Com essa incorporação dos dejetos ao solo, provocada pela água da chuva, o N amoniacal fica mais protegido da volatilização de NH_3 , a qual pode representar mais de 50% do N amoniacal aplicado com os DLS (Rochette et al., 2009). Caso essa situação tenha ocorrido, ela resultaria em quantidades similares de N disponível no solo entre as duas formas de aplicação dos dejetos, eliminando as diferenças entre ambas quanto ao fornecimento de N ao milho.

O fato de o milho ter atingido, em três dos quatro cultivos, uma produtividade média de grãos 18,6% superior nos tratamentos com injeção dos DLS, em relação a sua aplicação superficial, está de acordo com os resultados de Sutton et al. (1982), os quais encontraram aumento de 19,6%, evidenciando o efeito positivo da injeção dos dejetos em relação a sua aplicação na superfície do solo. Embora promissora para o milho, atualmente, a injeção dos DLS no solo é mais difundida em pastagens (Long & Gracey, 1990; Rees et al., 1993; Misselbrook et al., 1996; Chen et al., 2001;

Mattila et al., 2003; Groot et al., 2007; Klop et al., 2012), onde, na maioria das situações ela proporcionou incrementos significativos na produção de matéria seca e no acúmulo de nutrientes. Todavia, alguns trabalhos como, por exemplo, os de Rees et al. (1993) e Chen et al. (2001), verificaram atraso no desenvolvimento inicial das plantas, o qual pode estar associado aos danos causados no sistema radicular pela mobilização do solo e pela ação do sistema injetor (em sua maioria através de discos de corte). Esse efeito não ocorreu no presente trabalho, uma vez que a injeção dos DLS no solo ocorreu antes da semeadura do milho.

A maior quantidade de N acumulada pelo milho nos tratamentos com injeção dos DLS, em relação à aplicação superficial (Quadro 2), deve estar associada, principalmente, a maior preservação do N amoniacal dos dejetos nos sulcos de injeção, uma vez que, nessa situação, houve redução significativa das perdas de N por volatilização de NH_3 (ver artigo I). O aumento médio no acúmulo de N nos grãos de milho, provocado pela injeção dos DLS, variou de 12,0 kg de N ha^{-1} no local I para 21,0 kg de N ha^{-1} no local II. Tais diferenças podem estar associadas ao modo como foi realizada a injeção dos DLS no solo em cada local. No local I, a abertura dos sulcos e a aplicação dos dejetos foram manuais, resultando em maior exposição dos dejetos ao ambiente (constatação visual) e, por isso, menor eficiência no controle das perdas de N por volatilização de NH_3 do que no local II, onde a abertura dos sulcos foi feita de forma mecanizada. Com menores perdas por volatilização de NH_3 , a injeção mecânica deve ter disponibilizado maiores quantidades de N ao milho no local II do que no local I.

A aplicação dos DLS com o inibidor de nitrificação não afetou significativamente a produtividade e o acúmulo de N nos grãos e na fitomassa (palha+grãos) do milho nem com a aplicação superficial dos DLS e nem com a sua injeção no solo (Quadro 2). Todavia, houve uma tendência de redução em alguns atributos avaliados no milho quando os DLS foram associados ao inibidor de nitrificação, principalmente com a aplicação superficial dos DLS (Quadro 2). Nessa condição, o milho produziu, em média, 6,4% menos grãos e acumulou 9,9% menos N nos grãos, em comparação à mesma modalidade de aplicação dos DLS sem DCD. Resultados similares, porém utilizando outras fontes de N, foram reportadas por Clay et al. (1990) em milho, Menneer et al (2008) e O'Connor et al. (2012) em pastagem e Harris et al. (2013) em trigo e canola.

Uma causa provável dessa tendência na redução no acúmulo de N pelo milho quando os DLS foram associados à DCD e aplicados na superfície do solo, refere-se à possibilidade de redução do fluxo de NO_3^- em direção à zona radicular (Nelson & Huber 1980). Segundo Clay et al. (1990) esse fenômeno se deve a redução na concentração de N inorgânico no solo devido a uma maior imobilização microbiana do NH_4^+ , que é a forma iônica predominante em solos onde a DCD é adicionada aos DLS. Outra hipótese que poderia suportar tais resultados está ligada a uma maior

incidência de chuvas, sobretudo na safra 2012/13, o que pode ter lixiviado a DCD para além da zona radicular e, assim, reduzido a sua eficiência. Além das chuvas, altas temperaturas, do ar e solo, durante todo o período experimental (Figura 1) também podem ter reduzido o tempo de meia vida da DCD e, por conseguinte, a sua capacidade de retardar a conversão do NH_4^+ em outras formas de N mais oxidadas. Autores como, por exemplo, Vallejo et al. (2005) sugerem que, para maximizar a sua eficiência, a DCD deveria ser aplicada sob baixas temperaturas e períodos de baixa precipitação, o que não ocorre em condições subtropicais, como as do presente trabalho.

Contrariando a expectativa inicial, a injeção dos DLS, na presença do inibidor de nitrificação DCD, não teve efeito positivo nem no acúmulo de N e nem na produtividade de grãos de milho, em relação à injeção dos DLS sem DCD (Quadro 2). Esperava-se que o fato da injeção ter favorecido a produção e emissão de N_2O (conforme mostrado no artigo I) resultasse em menor disponibilidade de N ao milho, reduzindo a sua produtividade, em relação à injeção mais a DCD, onde o inibidor foi altamente eficiente no controle das emissões gasosas de N_2O (artigo I). Em um dos poucos trabalhos onde foi avaliado o efeito da injeção de dejetos no solo, juntamente com a DCD, sobre o rendimento de plantas, Misselbrook et al. (1996) constataram que a DCD aumentou a produção de matéria seca de pastagens em 31%, em função de sua adição ter reduzido as taxas iniciais de desnitrificação e proporcionado maior disponibilidade de N às plantas. Duas causas principais, e que merecem ser mais bem investigadas em estudos futuros, podem explicar a falta de resposta do milho ao uso da DCD juntamente com os DLS injetados no presente trabalho. A primeira se refere ao fato de que, embora as quantidades de N_2O emitidas serem importantes do ponto de vista ambiental, elas representam pouco em termos quantitativos. É provável que as quantidades de N emitidas na forma de N_2 sem o uso de DCD tenham sido pequenas. A segunda causa provável pode estar ligada as quantidades de N aplicadas com os dejetos. Apesar de aplicar a dose recomendada de DLS ao milho, a quantidade de N inorgânico disponibilizada durante o ciclo da cultura no tratamento com injeção dos DLS e sem DCD, depois de descontadas as eventuais perdas de N por desnitrificação e lixiviação de NO_3^- , ainda foram suficientemente elevadas para equiparar a produtividade entre os tratamentos com e sem a aplicação de DCD. Por isso, a importância em quantificar não apenas as emissões de N_2O , mas também aquelas de N_2 e também em avaliar a eficiência da DCD sobre o milho, adicionando-as a doses menores de N-dejetos do que aquelas utilizadas neste trabalho.

Quanto à recuperação pelo milho (palha + grãos) do N aplicado nos diferentes tratamentos, observa-se que, na média dos quatro cultivos e sem a aplicação de DCD, ela aumentou de 53 % no tratamento com aplicação superficial dos dejetos (DLSSup.) para 72 % no tratamento com injeção no solo (DLSInj.) (Quadro 3), o que pode ser justificado pela maior proteção do N amoniacal dos

DLS no solo quando eles foram injetados. As emissões de NH_3 , apresentadas no artigo I, mostrando menores valores quando os DLS foram injetados, dão suporte aos resultados observados no que se refere à recuperação de N pelo milho. Com relação ao efeito da DCD na recuperação do N dos dejetos pelo milho, ele não ocorreu no tratamento com injeção dos DLS (71%) e mostrou uma tendência em reduzir a recuperação quando os dejetos foram aplicados na superfície do solo (46%).

A prática utilizada atualmente para a aplicação dos DLS nas lavouras conduzidas em sistema de plantio direto consiste, principalmente, na distribuição da dose integral sobre os resíduos culturais presentes na superfície do solo, antecedendo a semeadura das culturas. No presente trabalho, a ureia também foi aplicada na superfície do solo, porém as quantidades recomendadas de N-ureia em cada cultivo (Quadro 1) foram fracionadas, aplicando-se 1/3 na semeadura do milho e 2/3 em cobertura. No quadro 3, observa-se que a recuperação média de N pelo milho no tratamento com aplicação superficial dos DLS (53%) foi inferior à recuperação média de N encontrada no tratamento com ureia (65%). Embora as duas fontes de N não possam ser comparadas diretamente, uma vez que a modalidade de aplicação variou entre elas, pode-se inferir que a maior eficiência da ureia se deva ao fato da mesma ter sido fracionada em duas aplicações, fornecendo o N em maior sincronia do que os DLS, cuja dose recomendada foi toda aplicada por ocasião da semeadura do milho. Com isso, é provável que as perdas de N por desnitrificação e por lixiviação de NO_3^- tenham sido maiores nos DLS do que na ureia. Essas duas vias de perda de N devem ter sido favorecidas com a injeção dos DLS no solo, em relação à ureia. Todavia, observa-se no quadro 3 que o milho recuperou em média 72% do N aplicado no tratamento DLSInj. contra 65% no tratamento com ureia, o que deve estar relacionado às menores perdas de N por volatilização de NH_3 quando os dejetos forma injetados no solo em relação ao tratamento com ureia (Artigo I).

Os índices encontrados na literatura para a recuperação, pelo milho, do N aplicado com ureia e com dejetos são bastante variáveis, principalmente, em função das quantidades de N aplicadas e das condições de clima durante o crescimento das culturas. No trabalho de Schirmann et al. (2013), por exemplo, o milho recuperou, em média, 23,4% do N aplicado com os DLS e 47,0% do N aplicado com a ureia. A maior recuperação de N com adubação mineral do que com dejetos de suínos também foi observada por Seiling (2004), sendo que Sørensen & Amato (2002) atribuíram essa menor recuperação do N dos dejetos à imobilização do N-NH_4^+ durante a decomposição dos mesmos logo após a sua adição ao solo.

Emissões de N_2O relacionadas ao N acumulado pelo milho

No artigo I os fatores de emissão (FE) de N_2O de cada tratamento foram calculados com base em área, conforme é feito na maioria dos trabalhos (Chantigny et al., 2010; Pelster et al.,

2012). Conforme proposição de Van Groenigen et al. (2010) a expressão dos FE com base no acúmulo de N pelas culturas é uma forma mais adequada de avaliar o impacto do uso de fontes de N sobre as emissões de N₂O. Os resultados relativos a essa forma de expressão das emissões de N₂O para o presente trabalho são mostrados na figura 2, considerando em cada cultivo de milho as quantidades de N acumuladas na palha, nos grãos e na soma dos dois componentes. Observa-se que, com exceção do primeiro cultivo de milho do local II (Figura 2c), nos outros três cultivos os maiores valores para a relação entre as emissões de N₂O e o acúmulo de N pelo milho ocorreram no tratamento em que os DLS foram injetados no solo sem o uso de DCD (DLSInj.). Na média dos quatro cultivos e de todos os tratamentos o FE da injeção dos DLS sem DCD superou os demais tratamentos em 3,1, 2,8 e 2,9 vezes quando o mesmo foi relacionado ao N acumulado na palha, nos grãos e na soma de ambos, respectivamente. No segundo cultivo do local II o FE baseado no acúmulo de N não diferiu entre a aplicação superficial (DLSSup.) e a injeção dos DLS no solo (DLSInj.), ambos sem DCD. Todavia, os resultados apresentados na tabela 2 do artigo I indicaram que o FE baseado em área do tratamento DLSInj. foi significativamente maior do que o tratamento DLSSup. Isso significa que a maior emissão de N₂O por área com a injeção dos DLS foi compensada pelo aumento no acúmulo de N no milho de modo mais favorável do que no tratamento com aplicação superficial dos DLS e quando a emissão de N₂O dos dois tratamentos foi expressa em relação ao N acumulado os FE de ambos se equipararam (Figura 2c). Esse resultado ilustra a importância em expressar as emissões de N₂O não apenas relativamente à área, mas também de relacionar tais emissões ao N acumulado pelas culturas, quando o objetivo for avaliar o impacto da adição de N sobre as emissões desse gás de efeito estufa.

Ao aplicarem ureia (146 kg N ha⁻¹) em dose próxima àquelas do presente estudo (120 a 150 kg N-ureia ha⁻¹), Venterea et al. (2011) reportaram FE de N₂O que variaram de 5,6 a 7,4 g N-N₂O kg⁻¹ de N acumulado nos grãos de milho. Utilizando um modelo cúbico, obtido a partir de um estudo com quatro doses de N (0, 200, 400 e 600 kg N ha⁻¹), Qin et al. (2012) estimaram, para a dose de N-ureia (136 kg N ha⁻¹) que resultou na mínima emissão de N₂O, um FE de 8 g N-N₂O kg⁻¹ de N acumulado nos grãos. Esses valores são próximos aos encontrados no presente estudo sugerindo que, mesmo sob condições edafoclimáticas distintas, o impacto da ureia sobre as emissões de N₂O e sobre o aproveitamento de N pelo milho apresenta magnitude relativamente semelhante.

De maneira geral, as diferenças observadas entre os tratamentos quanto aos FE baseados em área (Tabela 2 do artigo I) foram próximas daquelas observadas quando os FE foram expressos em relação ao N acumulado pelo milho (Figura 2). A expectativa era de que a injeção dos DLS no solo, pelo fato de reduzir a volatilização de NH₃, aumentasse o fornecimento de N ao milho,

compensando o efeito negativo da injeção sobre as emissões de N_2O . Todavia, mesmo aumentando o acúmulo de N pelo milho (Quadro 2) a magnitude deste aumento não foi suficiente para compensar o efeito provocado pela concentração dos DLS nos sulcos de injeção sobre o aumento na produção e emissão de N_2O . Somente com a adição da dicianodiamida (DCD) aos DLS, no momento da sua injeção no solo, as emissões de N_2O , tanto expressas com base em área quanto em relação ao N acumulado pelo milho, foram reduzidas não diferindo significativamente daquelas observadas no tratamento com aplicação de DLS na superfície do solo, que é o modo tradicionalmente utilizado para aplicação dos DLS em lavouras conduzidas em plantio direto da região sul do Brasil.

5.6 CONCLUSÕES

A injeção dos DLS no solo aumenta a eficiência de uso do N e a produtividade de grãos de milho em comparação à aplicação dos DLS em superfície.

A DCD não influencia na produtividade e nem no acúmulo de N pelo milho.

A associação da injeção dos DLS no solo com a DCD reduz significativamente as emissões de N_2O com base no acúmulo de N pelas plantas.

5.7 LITERATURA CITADA

- AITA, C. & GIACOMINI, S.J. Cama sobreposta e dejetos de suínos como fonte de nitrogênio ao milho. R. Bras. Ci. Solo, 32:195-205, 2008.
- ASING, J.; SAGGAR, S.; SINGH, J. & BOLAN, N.S. Assesment of nitrogen losses from urea and na organic maure with and without nitrification inhibitor, dicyandiamide, applied to lettuce under glasshouse conditions. Aust. J. Soil Res., v. 46, p. 535-541, 2008.
- BALL-COELHO, B.R.; ROY, R.C. & BRUIN, A.J. Nitrogen recovery and partitioning with different rates and methods of sidedressed manure. Soil Sci. Soc. Am. J., 70:464-473, 2006.
- CASSOL, P.C.; COSTA, A.C.; CIPRANDI, O.; PANDOLFO, C.M. & ERNANI, P.R. Disponibilidade de macronutrientes e rendimento de milho em Latossolo fertilizado com dejetos de suíno. R. Bras. Ci. Solo, 36:1911-1923, 2013.
- CERETTA, C.A.; BASSO, C.J.; PAVINATO, P.S.; TRENTIN, E.F. & GIROTTO, E. Produtividade de grãos de milho, produção de matéria seca e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio na rotação aveia preta/milho/nabo forrageiro com aplicação de dejetos líquidos de suínos. Ci. Rural, 35:287-1295, 2005.

- CERETTA, C.A.; DURIGON, R.; BASSO, C.J.; BARCELLOS, L.A.R. & VIEIRA, F.C.B. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. *Pesq. Agropec. Bras.*, 38:729-735, 2003.
- CHANTIGNY, M.H.; ROCHETTE, P.; ANGERS, D.A.; BITTMAN, S.; BUCKLEY, K.; MASSÉ, D.; BÉLANGER, G.; ERIKSEN-HAMEL, N. & Gasser, M-O. Soil nitrous oxide emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. *J. Environ. Qual.* 39:1545-1553, 2010.
- CHEN, Y.; ZHANG, Q. & PETKAU, D.S. Evaluation of different techniques for liquid manure application on grassland. *Appl. Eng. Agric.* 17:489-496, 2001.
- CLAY, D.E.; MALZER, G.L. & ANDERSON, J.L. Tillage and dicyandiamide influence on nitrogen fertilizer immobilization, remineralization, and utilization by maize (*zea mays* L.). *Biol. Fertil. Soils*, 9:220-225, 1990.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - RS/SC. Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: SBCS – Núcleo Regional Sul/UFRGS, 2004, 400 p.
- COOKSON, W.R. & CORNFORTH, I.S. Dicyandiamide slows nitrification in dairy cattle urine patches: effects on soil solution composition, soil pH and pasture yield. *Soil Biol. Biochem.* 34:1461-1465, 2002.
- DAMASCENO, F. Injeção de dejetos líquidos de suínos no solo e inibidor de nitrificação como estratégias para reduzir as emissões de amônia e óxido nitroso. Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2010. 121p. (Dissertação de mestrado).
- DAUDÉN, A. & QUÍLEZ, D. Pig slurry versus mineral fertilization on corn yield and nitrate leaching in a Mediterranean irrigated environment. *Eur. J. Agron.*, 21:7-19, 2004.
- DE KLEIN, C.A.M.; VAN LOGTESTIJN, R.S.P.; VAN DER MEER, H.G.A. & GEURINK, J.H. Nitrogen losses due to denitrification from cattle slurry injected into grassland soil with and without a nitrification inhibitor. *Plant Soil*, 183:161-170, 1996.
- DI, H. J; CAMERON, K. C. Sources of nitrous oxide from ¹⁵N-labelled animal urine and urea fertilizer with and without a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD). *Aust. J. Soil Res.*, 46:76-82, 2008.
- DOMINGO-OLIVÉ, F., BOIXADERA LLOBET, J., BOSCH SERRA, A.D. & FLOTATS RIPOLL, F.X. Optimizing the use of pig slurry in irrigated rotations of cereals in calcareous soils of the semiarid zone of the Ebro valley (Spain). In: IV European Society for Agronomy congresso, Veldhoven, Wageningen. 1996. Book of Abstracts, p. 340-341.

- FRYE, W. W.; GRAETZ, D. A.; LOCASCIO, S. J.; REEVES, D. W. & TOUCHTON, J. T. Dicyandiamide as a nitrification inhibitor in crop production in southeastern USA. *Commun. soil sci. Plan.* 20:1969-1999, 1989.
- GIACOMINI, S. J. Avaliação e modelização da dinâmica de carbono e nitrogênio em solo com o uso de dejetos de suínos. Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2005. 247p. (Tese de Doutorado).
- GIACOMINI, S.J.; AITA, C.; JANTALIA, C.P. & URQUIAGA, S. Aproveitamento pelo milho do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em plantio direto e preparo reduzido do solo. *Pesq. Agropec. Bras.*, 44:761-768, 2009.
- GONZATTO, R. Injeção de dejetos de suínos no solo em plantio direto associada a um inibidor de nitrificação: efeito nas emissões de óxido nitroso e amônia. Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 83p. (Dissertação de mestrado).
- GROOT, J.C.J.; VAN DER PLOEG, J.D.; VERHOEVEN, F.P.M. & LANTINGA, E.A. Interpretation of results from on-farm experiments: manure-nitrogen recovery on grassland as affected by manure quality and application technique. 1. An agronomic analysis. *NJAS*, 54:235-254, 2007.
- HARRIS, R.H.; OFFICER, S.J.; HILL, P.A.; ARMSTRONG, R.D.; FOGARTY, K.M.; ZOLLINGER, R.P.; PHELAN, A.J. & PARTINGTON, D.L. Can nitrogen fertiliser and nitrification inhibitor management influence N₂O losses from high rainfall cropping systems in South Eastern Australia?. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 95:369-285, 2013.
- HUIJSMANS, J. F. M.; HOL, J. M. G. & VERMEULEN, G. G. Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. *Atmos. Environ.*, 37:3669-3680, 2003.
- JOHNSON, J.M.F.; WEYERS, S.L.; ARCHER, D.W. & BARBOUR, N.W. Nitrous Oxide, Methane Emission, and Yield-Scaled Emission from Organically and Conventionally Managed Systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 76:1347-1357, 2012.
- KIM, D. G.; SAGGAR, S.; ROUDIER, P. The effect of nitrification inhibitors on soil ammonia emissions in nitrogen managed soil: a meta-analysis. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 93:51-64, 2012.
- KLOP, G; VELTHOF, G.L. & VAN GROENIGEN, J.W. Application technique affects the potential of mineral concentrates from livestock manure to replace inorganic nitrogen fertilizer. *Soil Use Manage.*, 28:468-477, 2012.

- KONZEN, E.A.; PEREIRA FILHO, I.A.; BAHIA FILHO, A.F.C. & PEREIRA, F.A. Manejo do esterco líquido de suínos e sua utilização na adubação do milho. Sete Lagoas: EMBRAPA-CNPMS, 1997. 31p. (EMBRAPA-CNPMS. Circular Técnica, 25).
- KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M. & OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência e Tecnologia*, 22:651-665, 2005.
- LONG, F.N. & GRACEY, H.I. Herbage production and nitrogen recovery from slurry injection and fertilizer nitrogen application. *Grass Forage Sci.*, 45:77-82, 1990.
- LOURENZI, C.R.; CERETTA, C.A.; SILVA, L.S.; GIROTTI, E.; LORENSINI, F.; TIECHER, T.L.; DE CONTI, L. TRENTIN, G. & BRUNETTO, G. Nutrientes em camadas de solo submetido a sucessivas aplicações de dejetos líquidos de suínos e sob plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:157-167, 2013.
- MATTILA, P.K.; JOKI-TOKOLA, E. & TANNI, R. Effect of treatment and application technique of cattle slurry on its utilization by ley: II. Recovery of nitrogen and composition of herbage yield. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 65:231-243, 2003.
- MEIJIDE, A.; DÍEZ, J.A.; MARTÍN, L.S.; FERNÁNDEZ, S.L. & VALLEJO, A. Nitrogen oxide emissions from an irrigated maize crop amended with treated pig slurries and composts in a Mediterranean climate. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 121:383-394, 2007.
- MENNEER, J.C.; SPROSEN, M.S. & LEDGARD, S.F. Effect of timing and formulation of dicyandiamide (DCD) application on nitrate leaching and pasture production in a Bay of Plenty pastoral soil. *New Zeal. J. Agr. Res.*, 51:377-385, 2008.
- MISSELBROOK, T.H.; LAWS, J.A. & PAIN, B.F. Surface application and shallow injection of cattle slurry on grassland: nitrogen losses, herbage yields and nitrogen recoveries. *Grass Forage Sci.*, 51:270-277, 1996.
- MISSELBROOK, T.H.; SMITH, K.A.; JOHNSON, R.A. & PAIN, B.F. Slurry application techniques to reduce ammonia emissions: results of some UK field-scale experiments. *Biosystems Engineering*, 81:313-321, 2002.
- MITCHELL, W.H. & TEEL, M.R. Winter-annual cover crops for no-tillage corn production. *Agron. J.*, 69:569-573, 1977.
- MKHABELA, M.S.; GORDON, R.; BURTON, D.; MADANI, A.; HART, W. & ELMU, A. Ammonia and nitrous oxide emissions from two acidic soils of Nova Scotia fertilized with liquid hog manure mixed with or without dicyandiamide. *Chemosphere*, 65:1381-1387, 2006.

- MOIR, J.L., MALCOLM, B.J., CAMERON, K. C. & DI, H.J. The effect of dicyandiamide on pasture nitrate concentration, yield and N offtake under high N loading in winter and spring, *Grass Forage Sci.*, 67:391–402, 2012.
- MOIR, J.L.; CAMERON, K.C. & DI, H.J. Effects of the nitrification inhibitor dicyandiamide on soil mineral N, pasture yield, nutrient uptake and pasture quality in a grazed pasture system. *Soil Use Manege.*, 23:111-120, 2007.
- MOOLEKI, A.P.; SCHOENAU, J.J.; HULTGREEN, G.; WEN, G. & CHARLES, J.L. Effect of rate, frequency and method of liquid swine manure application on soil nitrogen availability, crop performance and N use efficiency in East-Central Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.*, 82:457-467, 2002.
- MORVAN, T. Quantification et modélisation des flux d'azote résultant de l'épandage de lisier. Paris, Université Paris 6, 1999. 157p. (Tese de Doutorado).
- MORVAN, T.; LETERME, P.; ARSENE, G.G.; MARY, B. Nitrogen transformations after the spreading of pig slurry on bare soil and ryegrass using ¹⁵N-labelled ammonium. *Eur. J. Agron.*, 7:181-188, 1997.
- NELSON, D.W. & HUBER, D.M. Performance of nitrification inhibitors in the midwest (east). In MEISINGER, J.J.; RANDALL, G.W. VITOSH, M.L. (eds) *Nitrification inhibitors – potentials and limitations*. Spec. Publ. 38, Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin, 75-88, 1980.
- NYORD, T.; SØGAARD, H.T.; HANSEN, M.N.; JENSEN, L.S. Injection methods to reduce ammonia emission from volatile liquid fertilisers applied to growing crops. *Biosystems Engineering*, 100:235-244, 2008.
- O'CONNOR, P.J.; HENNESSY, D.; BROPHY, C.; O'DONOVAN, M. & LYNCH, M.B. The effect of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) on herbage production when applied at different times and rates in the autumn and winter. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 152:79-89, 2012.
- PAHL, O.; GODWIN, R.J.; HANN, M.J. & WAINE, T.W. Cost-effective pollution control by shallow injection of pig slurry into growing crops. *J. Agric. Eng. Res.*, 80:381-390, 2001.
- PELSTER, D.E., CHANTIGNY, M.H.; ROCHETTE, P.; ANGERS, D.A.; RIEUX, C. & VANASSE, A. Nitrous oxide emissions respond differently to mineral and organic nitrogen sources in contrasting soil types. *J. Environ. Qual.* 41:427-435, 2012.
- QIN, S.; WANG, Y.; HU, C.; OENEMA, O.; LI, X.; ZHANG, Y. & DONG, W. Yield-scaled N₂O emissions in a winter wheat-summer corn double-cropping system. *Atmos. Environ.* 55:240-244, 2012.

- REES, Y.J.; PAIN, B.F.; PHILLIPS, V.R. & MISSELBROOK, T.H. The influence of surface and sub-surface application methods for pig slurry on herbage yields and nitrogen recovery. *Grass Forage Sci.*, 48:38-44, 1993.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D.; CHANTINI, M.H.; MacDONALD, J.D.; GASSER, M. & BERTRAND, N. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands. *Nutr. Cycling Agroecosyst.*, 84:71-80, 2009.
- RUSSELLE, M.; BLANCHET, K.; RANDALL, G & EVERETT, L. Nitrogen availability from liquid swine and dairy manure: results of on-farm trials in minnesota. Disponível em: < <http://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrient-management/nitrogen/nitrogen-availability-from-liquid-swine-and-dairy-manure/> >. Acesso em 04 fev. 2014.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; OLIVEIRA, J.B.; COELHO, M.R.; LUMBRERAS, J.F. & CUNHA, T.J.F. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- SCHERER, E.E.; NESI, C.N. & MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas da Região Oeste Catarinense. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1375-1383, 2010.
- SCHIRMANN, J.; AITA, C.; GIACOMINI, S.J.; PUJOL, S.B.; GIACOMINI, D.A.; GONZATTO, R. & OLIVO, J. Inibidor de nitrificação e aplicação parcelada de dejetos de suínos nas culturas do milho e trigo. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:271-280, 2013.
- SCHJØNNING, P., CHRISTENSEN, B.T. & CARSTENSEN, B. Physical and chemical properties of a sandy loam receiving animal manure, mineral fertilizer or no fertilizer for 90 years. *Eur. J. Soil Sci.* 45:257-268, 1994.
- SEILING, K. Growth stage-specific application of slurry and mineral N to oilseed rape, wheat and barley. *J. Agric. Sci.*, 142:495-502, 2004.
- SINGH, J.; SAGGAR, S.; GILTRAP, D.L. & BOLAN, N.S. Decomposition of dicyandiamide (DCD) in three contrasting soils and its effect on nitrous oxide emission, soil respiratory activity, and microbial biomass – an incubation study. *Aus. J. Soil Res.*, 46:517-525, 2008.
- SMITH, E., GORDON, R.J., BOURQUE, C., CAMPBELL, A.J., GÉNÈRMONT, S., ROCHETTE, P. & MKHABELA, M. Simulated management effects on ammonia emissions from field applied manure. *J. Environ. Manage.*, 90:2531-2536, 2009.
- SØRENSEN, P. & AMATO, M. Remineralization and residual effects of N after application of pig slurry to soil. *Eur. J. Agron.*, 16:81-95, 2002.

- SUTTON, A.L.; NELSON, D.W.; HOFF, J.D. & MAYROSE, V.B. Effects of injection and surface applications of liquid swine manure on corn yield and soil composition. *J. Environ. Qual.*, 11, no. 3, 1982.
- TAO, X.; MATSUNAKA, T. & SAWAMOTO, T. Dicyandiamide application plus incorporation into soil reduces N₂O and NH₃ emissions from anaerobically digested cattle slurry. *Aust. J. Exp. Agr.*, 48:169-174, 2008.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- VALLEJO, A.; TORRES-GARCÍA, L.; DÍEZ, J.A.; ARCE, A. & FERNÁNDEZ-LÓPEZ, S. Comparison of N losses (NO₃⁻, N₂O, NO) from surface applied, injected or amended (DCD) pig slurry or an irrigated soil in a Mediterranean climate. *Plant Soil*, 272:313-325, 2005.
- VAN GROENIGEN, J.W.; VELTHOF, G.L.; OENEMA, O.; VAN GROENIGEN, K.J. & VAN KESSEL, C. Towards an agronomic assessment of N₂O emissions: a case study for arable crops. *Eur. J. Soil Sci.*, 61:903–913, 2010.
- VANDERZAAG, A.C.; JAYASUNDARA, S. & WAGNER-RIDDLE, C. Strategies to mitigate nitrous oxide emissions from land applied manure. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 166:464-479, 2011.
- VENTEREA, R.T.; MAHARJAN, B. & DOLAN, M.S. Fertilizer source and tillage effects on yield-based nitrous oxide emissions in a crop rotation system. *J. Environ. Qual.*, 40:1521-1531, 2011.
- WEBB, J.; PAIN, B.; BITTMAN, S. & MORGAN, J. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response - A review. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 137:39-46, 2010.
- ZAMAN, M.; SAGGAR, S.; BLENNERHASSETT, J.D. & SINGH, J. 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 Biol. Biochem.*, 41:1270-1280, 2009.
- ZEBARTH, B.J.; PAUL, J.W.; SCHMIDT, O. & MCDUGALL, R. Influence of the time and rate of liquid-manure application on yield and nitrogen utilization of silage corn in South Coastal British Columbia. *Can. J. Soil Sci.* 76, 153–164, 1996.

Quadro 1. Composição dos dejetos de suínos e quantidades aplicadas de matéria seca, carbono total (C total), nitrogênio total (N total), nitrogênio amoniacal total (NAT) na cultura do milho em ambos os locais I e II.

Variável	Local I		Local II	
	2011/12	2012/13	2011/12	2012/13
Matéria seca (g kg ⁻¹)	20,9 (960,9) [†]	16,5 (945,4)	27,0 (1350,0)	23,0 (1138,5)
C total (g kg ⁻¹)	6,05 (278,3)	5,60 (320,8)	7,02 (351,0)	7,33 (362,8)
N total (g kg ⁻¹)	3,26 (149,9)	2,69 (154,1)	2,99 (149,5)	3,28 (162,3)
NAT (g kg ⁻¹)	2,45 (112,7)	2,17 (124,3)	2,35 (117,9)	2,42 (119,8)
NAT (% do N total)	75,2	80,7	78,6	73,8
C/N	1,86	2,08	2,30	1,82
pH	8,24	7,15	8,20	7,20
Dose (m ³ ha ⁻¹)	46	57,3	50,0	49,5

[†] Valores entre parênteses representam as quantidades aplicadas (kg ha⁻¹).

Quadro 2. Produtividade e acúmulo de N no milho após a aplicação superficial e injetada dos dejetos líquidos de suínos no solo, com e sem o inibidor de nitrificação dicianodiamida, em plantio direto.

Tratamentos [†]	Produtividade (Mg ha ⁻¹)			Acúmulo de N (kg ha ⁻¹)		
	Palha	Grãos	Palha+Grãos	Palha	Grãos	Palha+Grãos
Local I - 2011/12						
Testemunha	7,6 c	5,5 d	13,1 c	28,0 d	57,1 c	85,1 d
Uréia	11,6 ab	10,4 a	22,0 a	45,7 a	116,6 a	162,3 a
DLSSup.	10,4 b	8,6 bc	19,0 b	35,9 c	87,0 b	122,9 c
DLSSup.+DCD	11,0 ab	8,2 c	19,2 b	39,7 bc	85,0 b	124,7 c
DLSInj.	11,6 ab	10,3 ab	21,9 a	46,0 a	109,7 a	155,7 ab
DLSInj.+DCD	12,0 a	9,4 abc	21,4 ab	42,9 ab	97,5 ab	140,4 bc
A x B+C	s	s	s	s	s	s
B x C	ns	ns	ns	s	s	s
D x E	s	s	s	s	s	s
F x G	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Local I - 2012/13						
Testemunha	6,5 c	4,9 b	11,4 c	23,6 c	56,5 c	80,1 c
Uréia	8,1 b	10,7 a	18,8 b	35,8 b	147,9 ab	183,7 b
DLSSup.	10,4 a	11,3 a	21,7 a	46,5 ab	164,6 ab	211,1 ab
DLSSup.+DCD	10,2 a	10,6 a	20,8 ab	40,2 b	142,4 b	182,6 b
DLSInj.	10,4 a	11,4 a	21,8 a	45,6 ab	165,9 ab	211,5 ab
DLSInj.+DCD	10,9 a	11,3 a	22,2 a	53,0 a	170,9 a	223,9 a
A x B+C	s	s	s	s	s	s
B x C	s	ns	s	s	ns	ns
D x E	ns	ns	ns	ns	ns	ns
F x G	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Local II - 2011/12						
Testemunha	9,0 b	5,9 d	14,9 d	34,6 c	58,5 d	93,1 c
Uréia	10,3 ab	9,6 bc	19,9 c	43,3 bc	107,2 bc	150,5 b
DLSSup.	10,7 ab	9,8 abc	20,5 abc	47,5 b	104,8 c	152,3 b
DLSSup.+DCD	11,3 a	8,9 c	20,2 bc	48,9 b	92,2 c	141,1 b
DLSInj.	12,1 a	11,0 ab	23,1 a	69,8 a	130,9 ab	200,7 a
DLSInj.+DCD	11,1 ab	11,6 a	22,7 ab	66,1 a	140,6 a	206,7 a
A x B+C	s	s	s	s	s	s
B x C	ns	ns	ns	s	ns	s
D x E	ns	s	s	s	s	s
F x G	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Local II - 2012/13						
Testemunha	6,4 b	4,5 c	10,9 b	25,5 b	45,9 c	71,4 c
Uréia	10,5 a	10,6 ab	21,1 a	55,3 a	122,0 ab	177,3 ab
DLSSup.	10,2 a	10,5 ab	20,7 a	50,7 a	122,2 ab	172,9 b
DLSSup.+DCD	11,3 a	9,9 b	21,2 a	57,6 a	107,6 b	165,2 b
DLSInj.	10,3 a	12,2 a	22,5 a	64,0 a	142,4 a	206,4 a
DLSInj.+DCD	9,9 a	11,8 a	21,7 a	59,5 a	135,7 a	195,2 ab
A x B+C	s	s	s	s	s	s
B x C	ns	ns	ns	ns	ns	ns
D x E	ns	s	ns	ns	s	s
F x G	ns	ns	ns	ns	ns	ns

[†] DLSSup.: Dejetos líquidos de suínos em superfície; DLSInj.: Dejetos líquidos de suínos injetados; DCD: Dicianodiamida. Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente entre si, pelo teste LSD, para o nível de significância de 5%, *A: Testemunha; B: Mineral; C: Orgânico; D: Superfície; E: Injetado; F: DLS sem DCD; G: DLS com DCD; ns: contraste não significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; s: contraste significativo em nível de 5% de probabilidade de erro;

Quadro 3. Recuperação pelo milho do N aplicado com os dejetos líquidos de suínos, com e sem DCD, e com a uréia em sistema de plantio direto.

Tratamentos [†]	Recuperação de N (%)					
	Palha		Grãos		Palha+Grãos	
	I*	II**	I*	II**	I*	II**
Local I - 2011/12						
Uréia	-	17,8	-	49,6	-	67,4
DLSSup.	7,0	5,3	26,5	19,9	33,5	25,2
DLSSup.+DCD	10,4	7,8	24,8	18,6	35,2	26,4
DLSInj.	16,0	12,0	46,7	35,1	62,7	47,1
DLSInj.+DCD	13,2	9,9	35,8	27,0	49,0	36,9
Local I - 2012/13						
Uréia	-	8,1	-	60,9	-	69,0
DLSSup.	18,4	14,8	87,0	70,1	105,4	84,9
DLSSup.+DCD	13,3	10,8	69,1	55,7	82,4	66,5
DLSInj.	17,7	14,3	88,0	71,0	105,7	85,3
DLSInj.+DCD	23,6	19,1	92,0	74,2	115,6	93,3
Local II - 2011/12						
Uréia	-	6,6	-	37,5	-	44,1
DLSSup.	10,9	8,6	39,3	31,0	50,2	39,6
DLSSup.+DCD	12,1	9,5	28,6	22,6	40,7	32,1
DLSInj.	29,8	23,5	61,4	48,4	91,2	71,9
DLSInj.+DCD	26,7	21,1	69,6	54,9	96,3	76,0
Local II - 2012/13						
Uréia	-	22,9	-	58,5	-	81,4
DLSSup.	21,1	15,5	63,7	47,0	84,7	62,5
DLSSup.+DCD	26,8	19,8	51,5	38,0	78,3	57,8
DLSInj.	32,1	23,7	80,6	59,5	112,7	83,2
DLSInj.+DCD	28,4	21,0	75,0	55,3	103,4	76,3

[†] DLSSup.: Dejetos líquidos de suínos em superfície; DLSInj.: Dejetos líquidos de suínos injetados; DCD: Dicianodiamida; ^{*} Recuperação do nitrogênio amoniacal aplicado ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$); ^{**} Recuperação do nitrogênio total aplicado.

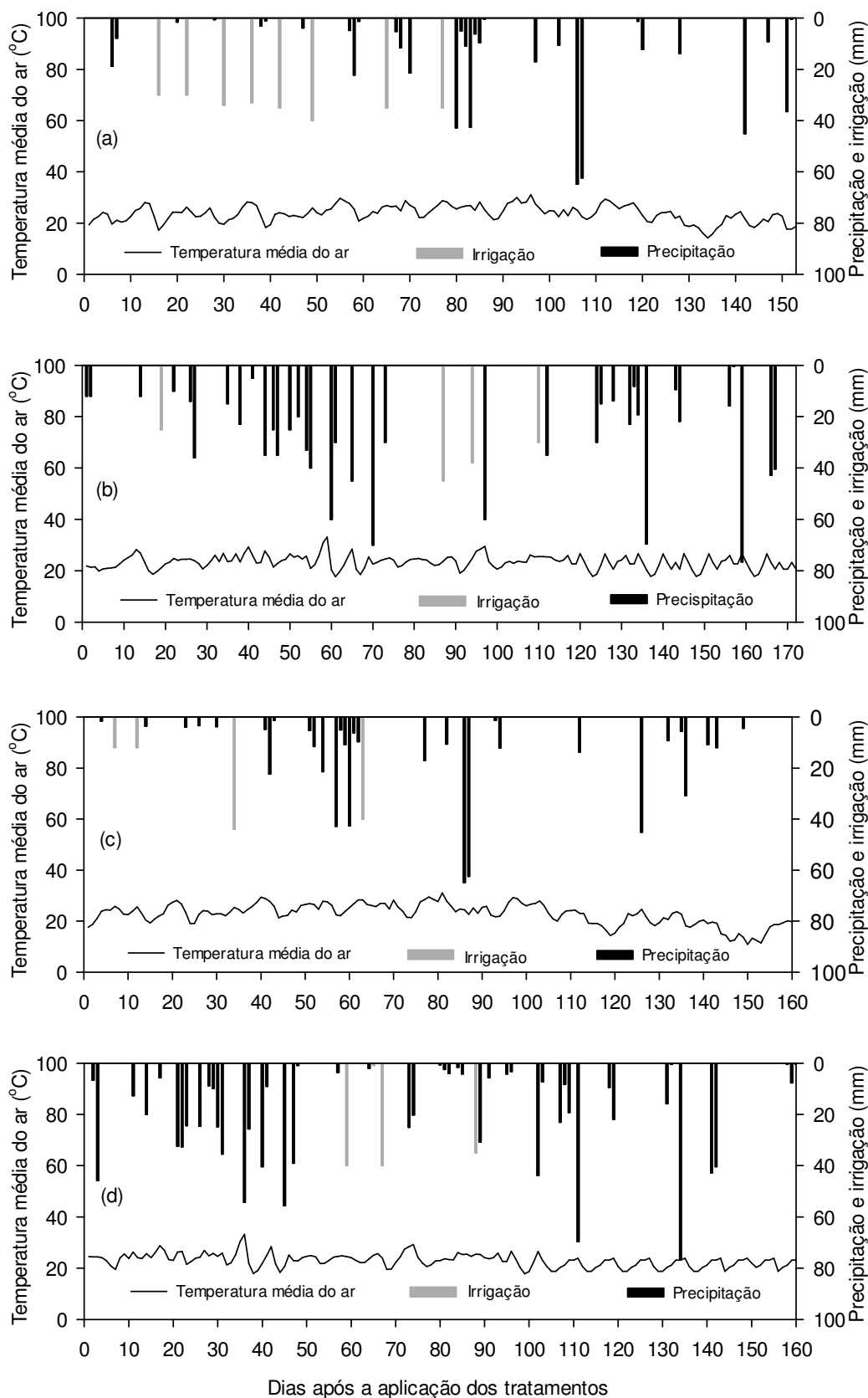


Figura 1. Precipitações e irrigações (mm) e, temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$) após a aplicação dos tratamentos nos locais I [(a) safra 2011/12 e (b) safra 2012/13] e II [(c) safra 2011/12 e (d) safra 2012/13].

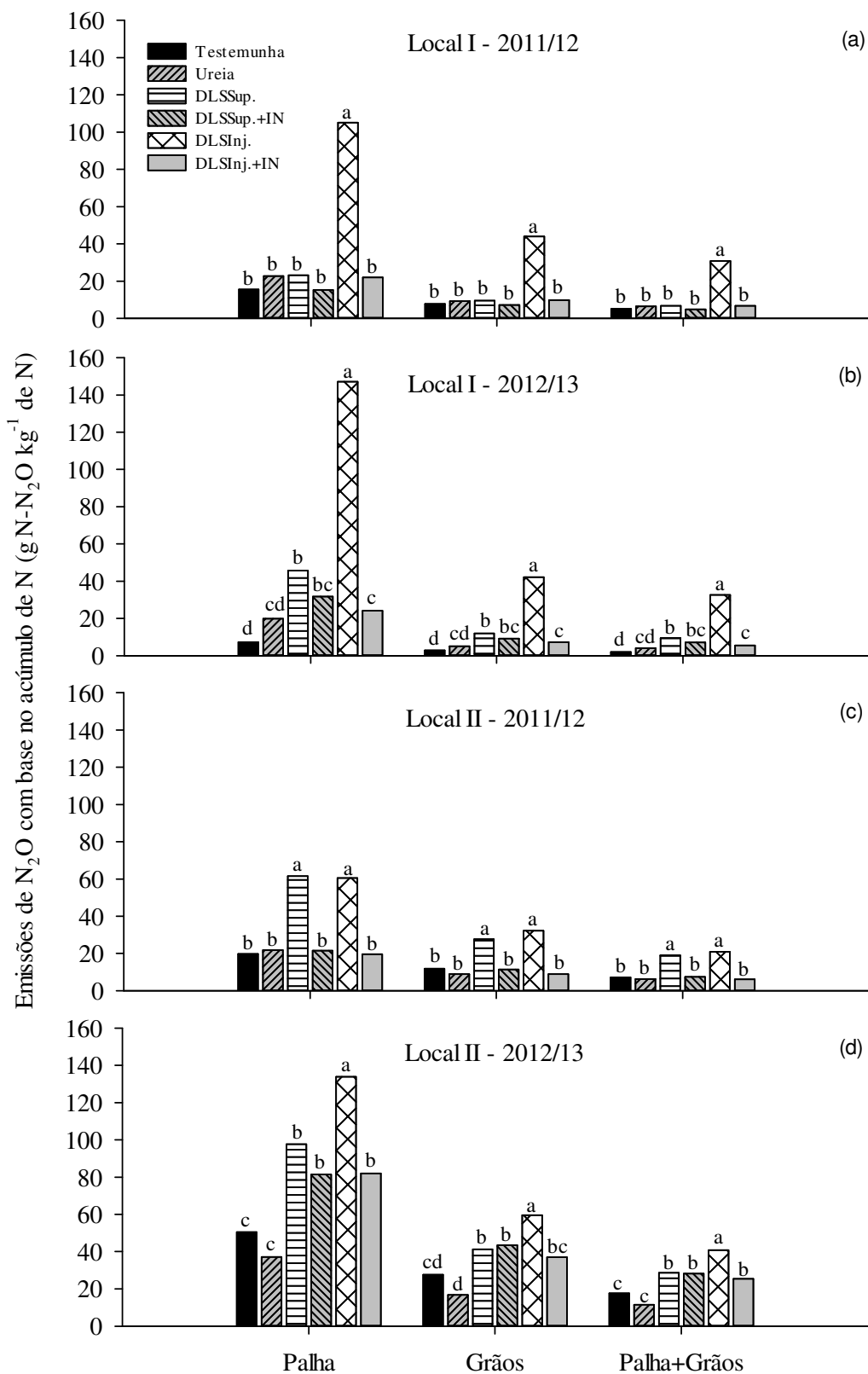


Figura 2. Emissões de N_2O com base no acúmulo de N pelo milho após a aplicação superficial e injetada dos dejetos líquidos de suínos no solo, com e sem o inibidor de nitrificação dicianodiamida, em plantio direto.

6 DISCUSSÃO GERAL

Os resultados apresentados no artigo I mostram que a injeção dos dejetos no solo resultou no aumento localizado, no interior do sulco de injeção, dos principais atributos (carbono lábil, água e N mineral) que favorecem a produção de N_2O durante a desnitrificação, aumentando significativamente as emissões desse gás para a atmosfera, em relação à aplicação dos dejetos na superfície do solo. Além de diluir os referidos atributos, através da distribuição dos DLS em toda a área, a aplicação superficial dos DLS também deixou menos N disponível à produção e emissão de N_2O , tanto durante a nitrificação como durante a desnitrificação, já que essa modalidade de aplicação dos DLS resultou em maiores perdas de N por volatilização de NH_3 do que a injeção. Portanto, do ponto de vista das emissões de N_2O , a injeção dos DLS em SPD não deve ser uma prática recomendada isoladamente, já que ela aumenta as emissões deste GEE para atmosfera.

Com relação às perdas de N por volatilização de NH_3 , elas não foram expressas em termos quantitativos no artigo I, mas apenas em termos relativos, para poder comparar os tratamentos entre si. Isso porque, segundo diversos autores como, por exemplo, Smith et al. (2007), a ausência de circulação de ar na atmosfera interna de câmaras estáticas, como aquelas utilizadas no presente trabalho, dificulta a volatilização de NH_3 do solo e a sua captura na solução ácida utilizada para este fim. Esse fato foi comprovado em experimentos conduzidos durante a realização de meu doutorado sanduíche na cidade de Québec, Canadá, junto ao Centro de Pesquisa do Agriculture et Agroalimentaire Canada no período de 03/2012 a 02/2013. Nesse estágio, buscou-se comparar a eficiência das câmaras estáticas em capturar a NH_3 volatilizada com aquela dos túneis ventilados, em condições de campo, e tendo adudos orgânicos (esterco de galinhas poedeiras e cama de frangos de corte, ambos aplicados na superfície do solo) como fonte de N, e também com aquela de câmaras estáticas ventiladas, após a aplicação de ureia e em condições de laboratório. Em ambas as situações as câmaras estáticas capturaram menos NH_3 , subestimando as perdas de N por essa via em 3,14 vezes no campo (MIOLA et al., 2013) e 2,14 vezes no laboratório (Artigo II).

Quando as perdas relativas de NH_3 em cada tratamento, apresentadas no artigo I, são expressas em termos quantitativos elas correspondem a valores médios, para os dois anos e as duas áreas experimentais, de $9,5 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ para o tratamento com aplicação superficial dos DLS contra apenas $2,9 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ no tratamento com injeção. Esses valores praticamente não mudaram para os tratamentos com aplicação de DCD, já que a DCD não

afetou a volatilização de NH_3 em nenhuma situação de uso. Utilizando sobre esses valores um fator de correção médio de 2,64, obtido a partir dos valores encontrados no campo por Miola et al. (2013) e no laboratório (Artigo II) chega-se a uma volatilização de N-NH_3 de $25,1 \text{ kg ha}^{-1}$ quando os dejetos foram aplicados na superfície do solo e de $7,6 \text{ kg ha}^{-1}$ quando eles foram injetados no solo. Essas perdas de N-NH_3 para a aplicação superficial de DLS estão mais próximas daquelas relatadas na literatura [ex., $25,4 \text{ kg ha}^{-1}$, ROCHETTE et al. (2001) e $19,0 \text{ kg ha}^{-1}$, NYORD et al. (2012)] do que os valores sem a correção, evidenciando que as câmaras estáticas não servem como dispositivo para avaliar a volatilização de NH_3 quando o objetivo for a obtenção de valores absolutos, mas servem apenas para comparar tratamentos entre si, conforme já salientado no artigo II.

Esse conjunto de resultados mostra que a injeção dos DLS em SPD é uma estratégia eficiente para o controle das perdas de N por volatilização de NH_3 , em relação a sua aplicação superficial. Todavia, esse benefício é mais do que compensado negativamente pelo fato da injeção criar as condições favoráveis à desnitrificação, aumentando fortemente as emissões de N_2O para a atmosfera.

Para comparar os impactos ambientais das duas modalidades de aplicação dos DLS (injeção x aplicação superficial), no que concerne às emissões gasosas de N, é preciso levar em consideração a possibilidade de que parte da NH_3 volatilizada resultará em emissão indireta de N_2O , conforme sugerem Mosier et al. (1998). Para esses autores e, também, de acordo com o que estabelece o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 1996), cada kg de N-NH_3 volatilizada que retornar da atmosfera para o solo, poderá produzir 10 g de $\text{N-N}_2\text{O}$ através dos processos microbianos de nitrificação e desnitrificação. Portanto, a diferença de $17,5 \text{ kg N ha}^{-1}$ entre a quantidade média corrigida de N que volatilizou como NH_3 no tratamento DLSSup. ($25,1 \text{ kg N ha}^{-1}$) e o DLSInj. ($7,6 \text{ kg N ha}^{-1}$) resultaria na produção de $175,0 \text{ g N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ a mais nos tratamentos DLSSup. em comparação aos tratamentos DLSInj..

Os resultados do artigo I indicam também que, na média dos dois anos, a injeção dos dejetos aumentou a emissão direta de $\text{N-N}_2\text{O}$ em 3.569 g ha^{-1} (135%) em relação à sua aplicação superficial ($2.629 \text{ g N-N}_2\text{O ha}^{-1}$). Embora esse aumento possa ser atenuado em $175 \text{ g N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ em função da emissão indireta de $\text{N-N}_2\text{O}$, o valor resultante ainda é $3.394 \text{ g N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ (118%) superior à aplicação superficial, evidenciando que, mesmo computando as emissões indiretas de N_2O , a injeção dos DLS no solo, como prática isolada, mostrou ser amplamente desfavorável do ponto de vista ambiental, relativamente às emissões de N_2O . Cabe destacar que, para uma comparação mais ampla das duas modalidades de aplicação dos

DLS, também deveria ser analisado, em trabalhos futuros, o seu impacto sobre outros aspectos ambientais, tais como a emissão de mau cheiro e as perdas, por escoamento superficial de carbono e de nutrientes, as quais podem resultar na eutrofização dos mananciais.

Com relação à adição da dicianodiamida (DCD) aos dejetos, no momento da aplicação destes ao solo, constatou-se que o inibidor de nitrificação foi eficiente na redução das emissões de N_2O . Em média, a DCD reduziu as emissões totais de $N-N_2O$ de 2.879 g ha^{-1} para 2.168 g ha^{-1} na aplicação superficial e de 6.273 g ha^{-1} para 2.159 g ha^{-1} no tratamento com injeção dos DLS. Descontando-se, do valor emitido no tratamento DLSInj. + DCD, a quantidade de N_2O emitida indiretamente, chega-se a uma emissão de 2.093 g ha^{-1} , que é 786 g ha^{-1} (27%) inferior à quantidade total de $N-N_2O$ emitida no tratamento com aplicação superficial de DLS e sem DCD. É importante salientar que esse tratamento constitui a modalidade de aplicação de DLS utilizada atualmente em praticamente todas as lavouras conduzidas em SPD, e localizadas nas regiões dedicadas à suinocultura intensiva. Assim, além de reduzir a volatilização de NH_3 , preservando maiores quantidades de N no solo em relação à aplicação superficial, a injeção dos DLS, quando associada à DCD, pode resultar em menores emissões de N_2O do que aquelas observadas com a aplicação dos DLS na superfície do solo e sem DCD.

Além de buscar estratégias de uso e manejo dos DLS que resultem em menores emissões gasosas de N para a atmosfera, é importante avaliar se as mesmas também promovem o aumento da produtividade das culturas comerciais. Os resultados mostrados no artigo III indicam que, na média das situações avaliadas, a injeção dos DLS no solo aumentou o acúmulo de N total pelo milho em $17,6 \text{ kg ha}^{-1}$ (17%) e a produtividade de grãos em $1,2 \text{ Mg ha}^{-1}$ (12%), em relação à aplicação superficial. Esse aumento, relativamente pequeno, poderá não trazer retorno econômico em função dos custos adicionais ligados à própria aquisição da máquina para injetar os dejetos no solo e à demanda adicional de energia/combustível para tracioná-la.

A pequena diferença, em favor da injeção, contraria a expectativa inicial e pode ser explicada por duas razões principais, que merecem ser investigadas em trabalhos futuros. Se por um lado a injeção reduziu a volatilização de NH_3 , preservando maior quantidade de N mineral no solo, isso pode ter sido contrabalanceado por maiores perdas de N por desnitrificação, na forma gasosa de N_2 (não determinadas) e, portanto, ter aproximado as duas modalidades de aplicação dos dejetos quanto ao fornecimento de N ao milho. A provável menor disponibilidade de O_2 no interior dos sulcos de injeção, em relação à aplicação

superficial dos dejetos, é uma condição que favorece a desnitrificação completa até N_2 (MARKFOGED et al., 2011). Todavia, a adição de DCD aos dejetos no momento da sua injeção no solo inibiu a nitrificação/desnitrificação sem que isso aumentasse o acúmulo de N e a produtividade de milho. Por isso, acredita-se que a razão principal do pequeno incremento no rendimento do milho provocado pela injeção, em relação à aplicação superficial, se deve à aplicação de doses excessivas de N com os dejetos. Mesmo com as perdas médias acumuladas e corrigidas de $N-NH_3$ de $25,1 \text{ kg ha}^{-1}$ (16,3% do N total aplicado) no tratamento com aplicação superficial, a quantidade média de N remanescente de $128,8 \text{ kg N ha}^{-1}$ (kg de N total adicionado menos kg de $N-NH_3$ volatilizado) ainda foi suficiente para que o milho atingisse uma produtividade próxima ao potencial da cultura para as condições experimentais. É provável que com a aplicação de doses menores de N via dejetos o benefício da injeção destes sobre a produtividade do milho aumente de magnitude em relação ao observado neste trabalho.

Embora a DCD tenha sido eficiente em reduzir as emissões de N_2O , tanto na aplicação superficial como, principalmente, com a injeção dos DLS no solo (Artigo I), o uso deste inibidor de nitrificação também não resultou em aumento no acúmulo de N e na produtividade do milho (Artigo III). Do mesmo modo que para a injeção dos dejetos, acredita-se que a falta de resposta do milho à aplicação do inibidor ocorreu em função da quantidade elevada de N adicionada ao solo com os DLS. Provavelmente, as perdas de nitrato (NO_3^-) por lixiviação (dados não apresentados) foram pequenas. De acordo com Malzer et al. (1989) a magnitude do aumento de rendimento das culturas, em resposta ao uso de inibidores de nitrificação, está diretamente relacionada às perdas de N por desnitrificação e lixiviação de NO_3^- .

Por fim, cabe destacar que a injeção dos DLS no solo em SPD, associada ao uso do inibidor de nitrificação dicianodiamida, constitui uma alternativa tecnológica promissora, em relação à tecnologia atual de aplicação dos DLS na superfície do solo e sem DCD, mas que somente poderá ser recomendada e difundida com segurança aos produtores se os seus benefícios agrônômicos e ambientais, constatados no presente trabalho, forem seguidos de uma análise econômica e também de uma análise de impacto ambiental decorrente da demanda adicional de energia e combustível para poder realizar a operação mecânica de injeção dos DLS no solo. Caso os benefícios agrônômico-ambientais da injeção + DCD (redução das emissões de NH_3 e N_2O) não sejam favoráveis economicamente, uma alternativa para a adoção dessa tecnologia seria a criação, por parte do poder público, de mecanismos compensatórios como, por exemplo, a remuneração dos produtores na forma de créditos de carbono, conforme sugerem Monaghan et al. (2009).

A fim de projetar para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina o impacto observado das estratégias avaliadas no presente trabalho sobre as emissões de N_2O após o uso de DLS, considerou-se o rebanho de suínos destes dois estados, de 16 milhões de animais (ABIPECS, 2012), com cada animal produzindo diariamente 7,0 L de dejetos líquidos (KONZEN et al., 1997). Com uma concentração média de 4,5 kg N total m^{-3} (KUNZ et al., 2005), o acúmulo de N total nos dejetos produzidos seria da ordem de 504 Mg dia^{-1} . Supondo que a totalidade destes dejetos produzidos fosse reciclada na agricultura e que os mesmos fossem aplicados na superfície do solo das lavouras em SPD (sem o uso de DCD) e utilizando a emissão média de N- N_2O encontrada nessa condição no presente trabalho (Artigo I) de 2.629 g N- N_2O ha^{-1} (1,71% do N total aplicado) isso resultaria em uma emissão diária de 8,62 Mg de N- N_2O . Se por outro lado, a modalidade de uso dos dejetos escolhida fosse a injeção no solo, associada ao uso de DCD, e considerando a emissão total de N- N_2O encontrada (computando-se a emissão indireta de N_2O) de 2.159 g ha^{-1} (1,40% do N total aplicado) isso resultaria em uma emissão diária de 7,06 Mg de N- N_2O . Portanto, essa diferença diária de 1,56 Mg de N- N_2O em favor da injeção + DCD, projetada para uma escala anual, corresponde a 569 Mg de N- N_2O para os estados do RS e SC. Convertida para CO_2 (CO_2 eq.), essa redução nas emissões de N- N_2O , promovida pela injeção dos DLS e pelo uso da DCD, corresponde a 266.455 Mg de CO_2 . Esse seria, portanto o benefício ambiental da injeção dos DLS no solo, associada ao uso de DCD, considerando-se apenas a redução nas emissões N_2O . Soma-se a isso os ganhos de produtividade de grãos do milho, o provável acúmulo de C no solo, tanto através dos próprios dejetos como da biomassa aérea e radicular da cultura, além dos outros prováveis benefícios ambientais decorrentes da injeção, mencionados anteriormente e não avaliados no presente trabalho.

7 CONCLUSÕES GERAIS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho conclui-se que:

- A injeção dos dejetos líquidos de suínos em plantio direto, associada ao inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD), reduz as emissões de NH_3 e N_2O em comparação àquelas observadas quando os mesmos são aplicados na superfície do solo e sem DCD.
- A injeção dos dejetos líquidos de suínos em plantio direto aumenta a eficiência de uso do N e a produtividade de grãos de milho em comparação à aplicação superficial, enquanto que a DCD não influencia nesses dois atributos.
- As câmaras estáticas semiabertas subestimam a quantidade de N perdida por volatilização de NH_3 , tanto em condições de campo como de laboratório.
- Para trabalhos futuros recomenda-se uma análise econômica e também uma análise de impacto ambiental decorrente da demanda adicional de energia e combustível para poder realizar a operação mecânica de injeção dos DLS no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPECS – Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína. Disponível em: <<http://www.abipecs.org.br>>. Acesso em 2 de dezembro de 2013.

ASING, J. et al. Assessment of nitrogen losses from urea and na organic maure with and without nitrification inhibitor, dicyandiamide, applied to lettuce under glasshouse conditions. **Australian Journal of Soil Research**, v. 46, p. 535-541, 2008.

ASSMANN, T.S. et al. Desempenho da mistura forrageira de aveia-preta mais azevém e atributos químicos do solo em função da aplicação de esterco líquido de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1515-1523, 2007.

BALL-COELHO, B.R.; ROY, R.C.; BRUIN, A.J. Nitrogen recovery and partitioning with different rates and methods of sidedressed manure. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, p. 464-473, 2006.

BATEMAN, E.J.; BAGGS, E.M. Contributions of nitrification and denitrification to N₂O emissions from soils at different water-filled pore space. **Biology and Fertility of soils**, v. 41, p. 379-388, 2005.

BERENGUER, P. et al. Fertilisation of irrigated maize with pig slurry combined with mineral nitrogen. **European Journal Agronomy**, v. 28, p. 635-645, 2008.

BOUWMAN, A.F., BOUMANS, L.J.M., BATJES, N.H. Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 16, p. 1024, 2002.

CASSOL, P.C. et al. Disponibilidade de macronutrientes e rendimento de milho em Latossolo fertilizado com dejetos de suíno. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1911-1923, 2013.

CERETTA, C.A. et al. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suíno em pastagem natural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 729-735, 2003.

CERETTA, C.A. et al. Produtividade de grãos de milho, produção de MS e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio na rotação aveia preta/milho/nabo forrageiro com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, p. 1287-1295, 2005.

COOKSON, W.R.; CORNFORTH, I.S. Dicyandiamide slows nitrification in dairy cattle urine patches: effects on soil solution composition, soil pH and pasture yield. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, p. 1461-1465, 2002.

DAMASCENO, F. **Injeção de dejetos líquidos de suínos no solo e inibidor de nitrificação como estratégias para reduzir as emissões de amônia e óxido nitroso**. Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2010. 121p. (Dissertação de mestrado).

DAUDÉN, A.; QUÍLEZ, D. Pig slurry versus mineral fertilization on corn yield and nitrate leaching in a Mediterranean irrigated environment. **European Journal of Agronomy**, v. 21, p. 7-19, 2004.

de KLEIN, C.A.M. et al. Nitrogen losses due to denitrification from cattle slurry injected into grassland soil with and without a nitrification inhibitor. **Plant and Soil**, v. 183, p. 161-170, 1996.

DURIGON, R. et al. Produção de forragem em pastagem natural com o uso de esterco líquido de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 983-992, 2002.

GIACOMINI, et al. Aproveitamento pelo milho do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em plantio direto e preparo reduzido do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, p. 761-768, 2009.

GIACOMINI, S.J.; AITA, C. Uso de dejetos animais em sistemas agrícolas. In: ALVES, B. J. R. et al. **Manejo de sistemas agrícolas: Impacto no seqüestro de C e nas emissões de gases de efeito estufa**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas. Porto Alegre: Gênese, 2006, 215 p.

GONZATTO, R. **Injeção de dejetos de suínos no solo em plantio direto associada a um inibidor de nitrificação: efeito nas emissões de óxido nitroso e amônia**. Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 83p. (Dissertação de mestrado).

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Efetivo de suínos. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2010/ppm2010.pdf>>. Acesso em: 10 de agosto de 2011.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Agriculture. In: Houghton, J.T.; Meira Filho, L.G.; Callender, B.A.; Harris, N.; Kattenberg, A.; Maskel, K. (Eds.). Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France, (Chapter 4), p. 1-140, 1996.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2007.

KIM, D. G.; SAGGAR, S.; ROUDIER, P. The effect of nitrification inhibitors on soil ammonia emissions in nitrogen managed soil: a meta-analysis. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, v.93, p. 51-64, 2012.

KONZEN, E.A. et al. **Manejo do esterco líquido de suínos e sua utilização na adubação do milho**. Sete Lagoa: EMBRAPA- CNPMS, 1997. 31p. (EMBRAPA-CNPMS. Circular Técnica, 25).

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, Brasília, v. 22, n.3, p. 651-665, set./dez. 2005.

- KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, v. 22, p. 651-665, 2005.
- MAGUIRE, R.O. et al. Manure application technology in reduced tillage and forage systems: A review. **Journal of Environmental Quality**, v. 40, p. 292-301, 2011.
- MALZER, G.L. et al. Performance of dicyanamide in the North Central States. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 20, p. 2001-2022, 1989.
- MARKFOGED, R. et al. Transient N₂O accumulation and emission caused by O₂ depletion in soil after liquid manure injection. **European Journal of Soil Science**. v. 62, p. 541-550, 2011.
- MIOLA, E.C.C. et al. NH₃ losses following surface application of poultry manures as measured using wind tunnels and semi-open chambers. In: ASA, CSSA, & SSSA International Annual Meetings, 2013, Tampa, Florida. Anais... 2013.
- MKHABELA, M.S. et al. Ammonia and nitrous oxide emissions from two acidic soils of Nova Scotia fertilised with liquid hog manure mixed with or without dicyandiamide. **Chemosphere**, v. 65, p. 1381-1387, 2006.
- MONAGHAN, R.M.; SMITH, L.C.; LEDGARD, S.F. The effectiveness of a granular formulation of dicyandiamide (DCD) in limiting nitrate leaching from a grazed dairy pasture. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 52, p. 145-159, 2009.
- MOREIRA, F. M de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. atual. e ampl. Lavras: Editora UFLA, 2006.
- MOSIER, A. et al. Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, 52, 225–248, 1998.
- NYORD, T.; HANSEN, M. N.; BIRKMOSE, T. S. Ammonia volatilization and crop yield following land application of solid-liquid separated, anaerobically digested, and soil injected animal slurry to winter wheat. **Agriculture, Ecosystems and Environmental**, Published online: DOI: 10.1016/j.agee.2013.01.002. 2012.
- PORT, O.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Perda de nitrogênio por volatilização de amônia com o uso de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 7, p. 857-865, 2003.
- PORTMANN, R.W.; DANIEL, J.S.; RAVISHANKARA, A.R. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases. **Philosophical Transactions of the Royal Society B – Biological Sciences**, v. 367, p. 1256-1264, 2012.
- PUJOL, S.B. **Emissão de amônia e dinâmica do nitrogênio no solo com parcelamento da dose e adição de inibidor de nitrificação em dejetos de suínos**. Brasil, Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 101p. (Tese de doutorado).
- ROCHETTE, P. et al. Ammonia volatilization and soil nitrogen dynamics following fall application of pig slurry on canola crop residues. **Canadian Journal of Soil Science**, v.81, p.515-523, 2001.

ROCHETTE, P. et al. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, v. 84, p. 71-80, 2009.

SANTOS FILHO, J.; TALAMINI, D.; MARTINS, F. Distribuição espacial da produção de suínos no Brasil. Disponível em:

<http://www.cnpsa.embrapa.br/cias/index.php?option=com_content&view=article&id=59>.

Acesso em: 15 de janeiro de 2014.

SCHERER, E.E.; NESI, C.N.; MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas da Região Oeste Catarinense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1375-1383, 2010.

SCHIRMANN, J. et al. Inibidor de nitrificação e aplicação parcelada de dejetos de suínos nas culturas do milho e trigo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 271-280, 2013.

SEGANFREDO, M. A. Os dejetos de suínos são um fertilizante ou um poluente do solo?. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, Brasília, v.16, n.3, p. 129-141, 1999.

SINGH, J. et al. The role of inhibitors in the bioavailability and mitigation of nitrogen losses in grassland ecosystems. **Developments in Soil Science**, v. 32, cap. 15, 2008.

SMITH, E. et al. Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 87, p. 469-477, 2007.

SMITH, E. et al. Simulated management effects on ammonia emissions from field applied manure. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2531-2536, 2009.

SUTTON, A.L. et al. Effects of injection and surface applications of liquid swine manure on corn yield and soil composition. **Journal Environmental Quality**, v.11, 1982.

TAO, X.; MATSUNAKA, T.; SAWAMOTO, T. Dicyandiamide application plus incorporation into soil reduces N₂O and NH₃ emissions from anaerobically digested cattle slurry. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 48, p. 169-174, 2008.

USDA – United States Department of agriculture. Disponível em:

<http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome?navid=ANIMAL_PRODUCTION>.

Acesso em 10 de janeiro de 2014.

VALLEJO, A. et al. Comparison of N losses (NO₃⁻, N₂O, NO) from surface applied, injected or amended (DCD) pig slurry or an irrigated soil in a Mediterranean climate. **Plant and Soil**, v. 272, p. 313-325, 2005.

VELTHOF, G. L.; MOSQUERA, J. The impact of slurry application technique on nitrous oxide emission from agricultural soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 140, p. 298-308, 2011.

ZAMAN, M., et al. 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**, v. 41, p. 1270-1280, 2009.