

Diss. ETH N° 19833

**REDUCED NITROGEN RELEASED BY AGRICULTURE  
– EMISSION QUANTIFICATION BY ADVANCED METHODOLOGY –**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by

JÖRG SINTERMANN

Dipl. Landscape Ecologist, University of Münster

born 10<sup>th</sup> September 1980

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Thomas Peter  
Dr. Albrecht Neftel  
Dr. Daniela Famulari  
Dr. Taina Ruuskanen

2011

# Summary

Emissions of reduced nitrogen compounds ( $N_{\text{red}}$ ; ammonia:  $\text{NH}_3$ , amines) into the atmosphere from agricultural sources contribute strongly to the effects of excess reactive nitrogen in the environment including causing degradation of biodiversity, detrimental effects on air, soil, and water quality, contributions to global warming, and impacts on human health.

The present thesis focuses on implementation of flux measurements to determine the volatilisation of  $N_{\text{red}}$  from field-applied slurry representing a substantial emission pathway for release into the atmosphere. Because of the tendency of  $N_{\text{red}}$  molecules to bind to surfaces of instrumentation and tubing used in their determination, flux measurements of these molecules requiring fast time response are very challenging. This complicates available  $\text{NH}_3$  exchange flux measurements, liable to large uncertainties. The Eddy Covariance (EC) approach, currently the preferred micrometeorological flux measurement technique for measuring trace gas exchange, has not yet been reliably implemented and validated for  $\text{NH}_3$  emissions. Lacking flux measurements and based on a handful of concentration measurements in livestock animal housings, trimethylamine (TMA) is thought to be the most abundant agricultural amine species present. A characteristic TMA/ $\text{NH}_3$  concentration ratio is currently used to derive the global agricultural TMA budget.

The present thesis describes the implementation of EC flux measurements of  $\text{NH}_3$  over agricultural fields and aims to obtain information on co-emission of  $\text{NH}_3$  and amines. The potential for making fast  $N_{\text{red}}$  measurements by instrumental adaptation of Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS) was explored to reach this goal. By heating instrumental parts and a long inlet tube to  $180/150^\circ\text{C}$ , a time response of  $\sim 1\text{ s}$  was achieved making EC measurements (termed EC/HT-CIMS) possible.

In two experiments,  $\text{NH}_3$  emissions from slurry applied to both arable and grassland sites were determined by field scale flux measurements based on (i) EC/HT-CIMS and (ii) backward Lagrangian Stochastic dispersion modelling using Fourier Transform Infrared measurements (bLS/FTIR). This was accompanied by wet chemical impinger (acid trap)  $N_{\text{red}}$  sampling with off-line analysis. The high-frequency EC flux attenuation (20 to 40%) was empirically quantified establishing proper EC/HT-CIMS flux determination. EC flux footprint analysis and the bLS for FTIR measurements allowed to account for the influence of advection from distinct slurry fertilisation tracks and unfertilised areas. This facilitated parameterisation of  $\text{NH}_3$  volatilisation using a bi-exponential time dependence and yielded high spatial and temporal resolution of emissions at the field site. Results show

---

that the first 2 to 3 hours after beginning fertilisation contributed to more than 3/4 of the overall  $\text{NH}_3$  loss. Comparison of EC/HT-CIMS results with the impinger measurements suggested an accuracy of the EC/HT-CIMS measurement of  $\sim 10\%$  for both experiments. Somewhat larger deviations were found for bLS/FTIR. Averaged over both approaches,  $17 \pm 3\%$  of applied total ammoniacal nitrogen (TAN) was volatilised over the cropland and  $16 \pm 3\%$  over the grassland field.

Although previously measured TMA/ $\text{NH}_3$  concentration ratios were confirmed in a cattle shed, measured TMA emissions from the field-applied slurry were found to be orders of magnitude smaller than expected. Direct analysis of the slurry amine content as well as emission measurements of cattle faeces with a dynamic enclosure system also confirmed smaller ratios. Analysis of cattle rumen fluid showed very large TMA concentrations, leading to the hypothesis that TMA is strongly volatilised by exhalation during rumination which could be simulated in a laboratory experiment. This suggested that livestock animals are predominantly direct amine emitters. Based on this work, the current global agricultural amine emission estimate should be substantially reduced.

Published measurements of  $\text{NH}_3$  emission following slurry application were reviewed in context of the results presented in this thesis. The currently used emission factor (EF) for splash plate spreading is on the order of 50% loss of the applied TAN. This result largely comes from medium plot scale experiments conducted in the early nineties which showed higher EFs compared to more recent field scale findings. Potential methodological biases in the earlier approaches might only partly explain this discrepancy, reflecting the ongoing need for accurate, validated emission assessments under realistic conditions. The methodology presented in this thesis could serve as a foundation for such a process. In addition, further micrometeorological flux measurements over grazed fields would provide a more detailed picture for agricultural  $\text{N}_{\text{red}}$  emissions.

# Zusammenfassung

Die Emission reduzierter Stickstoffverbindungen ( $N_{\text{red}}$ ; Ammoniak:  $\text{NH}_3$ , Amine) aus der Landwirtschaft in die Atmosphäre hat grossen Anteil an den Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen anthropogener Umweltbelastung durch überschüssigen reaktiven Stickstoff.  $N_{\text{red}}$  trägt so zu Luft-, Boden- und Wasserbelastung, Biodiversitätsverlust, zur Klimaerwärmung und zu erhöhten Gesundheitsrisiken bei.

Diese Dissertation fokussiert auf die Etablierung von Flussmessungen zur Bestimmung der Verflüchtigung von  $N_{\text{red}}$  nach Gülleausbringung als einer der Hauptemissionsquellen.  $N_{\text{red}}$  Moleküle tendieren dazu an Instrumenten- und Einlassschlauch-Oberflächen zu adsorbieren und daher sind Flussmessungen die auf einer hohen Zeitauflösung basieren problematisch und oft mit hohen Unsicherheiten belastet. Die Eddy Kovarianz (EC) Methode ist der gemeinhin angestrebte mikrometeorologische Ansatz zur Bestimmung von Austauschflüssen. Aufgrund der beschränkten Zeitauflösung von  $\text{NH}_3$  Messungen konnte die EC Methodik zur Feldemissionsbestimmung bisher noch nicht erfolgreich angewendet und validiert werden. Für Amine existieren nur einige wenige Konzentrationsmessungen im Umfeld von Ställen, aufgrund derer Trimethylamin (TMA) als das häufigste Amin aus der Landwirtschaft angesehen wird. Auf diesen Messungen basierend wird gegenwärtig ein charakteristisches Verhältnis von TMA zu  $\text{NH}_3$  Luftkonzentration zur Berechnung der globalen landwirtschaftlichen Amin-Emissionen herangezogen.

Die vorliegende Arbeit legt den Grundstein für EC  $\text{NH}_3$  Flussmessungen über Landwirtschaftsflächen und trägt Informationen über Ko-Emission von TMA und  $\text{NH}_3$  bei. Dafür wurde die Anpassung Chemischer Ionisierungs Massenspektrometrie (CIMS) für schnelle  $N_{\text{red}}$  Messungen ausgelotet. Speziell das Heizen instrumenteller Teile und eines längeren Einlassschlauches auf  $180/150^\circ\text{C}$  erbrachte eine Zeitauflösung von  $\sim 1$  s, was EC Messungen mit CIMS (EC/HT-CIMS genannt) ermöglichte.

Zwei Feldexperimente mit Gülleausbringung auf einen Acker sowie eine Wiese dienten der  $\text{NH}_3$  Emissionsbestimmung auf Feldebene. Diese basierte auf (i) EC/HT-CIMS und (ii) rückwärtiger Lagrange'scher Stochastik Ausbreitungsmodellierung mit Fourier Transform Infrarot Messungen (bLS/FTIR). Beides wurde von nasschemischer  $N_{\text{red}}$  Sammlung mit Waschflaschen (Säurefalle) und anschliessender Laboranalyse begleitet. Die hochfrequente Dämpfung der EC Flüsse wurde empirisch quantifiziert (20 bis 40%), was die Etablierung verlässlicher EC/HT-CIMS Flüsse ermöglichte. Mittels EC 'footprint' Analyse und der bLS Berechnung für FTIR konnte der Advektionseinfluss verschiedener Ausbringungsbahnen sowie nicht gedüngter Flächen auf die Flussmessungen aufgeschlüsselt werden,

---

um die  $\text{NH}_3$  Verflüchtigung mit einer bi-exponentiellen Zeitabhängigkeit zu beschreiben. So wurden die Feldemissionen zeitlich und räumlich hoch aufgelöst und gezeigt, dass die ersten 2 bis 3 Stunden ab Beginn der Felddüngung für mehr als  $3/4$  der Gesamtverluste verantwortlich waren. Der Vergleich der jeweiligen Ergebnisse mit den Messungen der Waschflaschen deutete auf eine Ungenauigkeit der EC/HT-CIMS Messungen von  $\sim 10\%$  hin. Etwas grössere Abweichungen traten bei bLS/FTIR auf. Insgesamt entwich, gemittelt für beide Methoden, über dem Acker  $17 \pm 3\%$  und über der Wiese  $16 \pm 3\%$  des ausgebrachten Ammoniak-Stickstoffs (TAN).

Luftmessungen in einem Kuhstall bestätigten das erwartete Konzentrationsverhältnis von TMA und  $\text{NH}_3$ , während die TMA Feldemissionen aus der Gülle um Grössenordnungen geringer als erwartet waren. Direkte Gülleanalysen sowie Küvettenmessungen mit Viehexkrementen bestätigten diesen Befund. Analysierte Pansenflüssigkeit enthielt sehr viel TMA, wobei die Hypothese aufgestellt wurde, dass TMA beim Widerkauen oral verstärkt ausgast. Dies wurde im Laborversuch nachgestellt. Insgesamt könnten Viehbestände Amine also vor allem direkt emittieren. Die gegenwärtige globale landwirtschaftliche Amin-Emissionsschätzung müsste mit diesen Befunden deutlich reduziert werden.

Aktuell verwendete  $\text{NH}_3$  Emissionsfaktoren (EF) liegen für Pralltellerausbringung von Gülle im Bereich von  $50\%$  des applizierten TANs. Die Durchsicht publizierter Emissionsmessungen im Kontext der hier präsentierten Ergebnisse ergab, dass diese EFs, vor allem abgeleitet aus mittelgrossen Plotversuchen in den frühen Neunzigerjahren, im Vergleich mit neueren Ergebnissen auf Feldebene erhöht sind. Potentielle methodische Fehlerquellen früherer Messansätze könnten nur einen Teil dieser Diskrepanz erklären. Es wird daher deutlich, wie sehr nach vor ein grosser Bedarf nach verlässlichen und validierten Emissionsabschätzungen auf Feldebene unter realistischen Bedingungen besteht. Hier kann die entwickelte Methodik als Grundlage dienen. Zusätzlich würden mikrometeorologische Flussmessungen über Weideflächen das Bild landwirtschaftlicher  $\text{N}_{\text{red}}$  Verluste vervollständigen.