

Aus dem Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

**Die Ansäuerung von Biogasgärresten – Ertragssteigerung von Mais und
Weizen durch Verbesserung der Nährstoffverfügbarkeit**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

M.Sc. Jens Torsten Mackens
aus Hamburg
Kiel, 2025

Dekan: Prof. Dr. Tim Diekötter

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Karl-Hermann Mühling
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Henning Kage

Tag der mündlichen Prüfung: 02.Juli 2025

Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1 Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft.....	2
1.2 Die Ansäuerung von Wirtschaftsdüngern: Stand des Wissens	3
1.3 Technische Umsetzungen der Ansäuerung.....	7
1.4 Die besondere Rolle von Biogasgärresten	8
1.5 Zielsetzung.....	10
1.6 Referenzen	11
2. Acidified Biogas Residues Improve Nutrient Uptake and Growth of Young Maize.....	16
3. Acidification of biogas residues stimulates Manganese uptake in wheat	32
4. Abschließende Diskussion	45
4.1 Hintergrund	45
4.2 Einfluss der Ansäuerung auf die gelösten Nährelemente im Gärrest.....	46
4.3 Nährstoffeffizienz im Gefäßversuch mit Silomais zur Beurteilung der Düngewirkung angesäuerter Gärreste.....	49
4.4 Einfluss der Düngung von Winterweizen mit angesäuerter Gärresten im Feldversuch	52
4.5 Einfluss der Applikation angesäuerter Gärreste auf den Boden.....	58
4.6 Abschließende Einschätzung des Einsatzes angesäuerter Wirtschaftsdünger als Beitrag zum vorbeugenden Gewässerschutz	62
4.7 Referenzen	66
5. Zusammenfassung	77
6. Summary	80
Danksagung	83
Anhang	84

1. Einleitung

1.1 Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft

Luftverschmutzungen durch Ammoniak (NH_3) - Emissionen sind für die menschliche- und tierische Gesundheit schädlich (Lelieveld et al. 2015). Darüber hinaus bewirken diese Emissionen Versauerung und Eutrophierung von naturnahen Ökosystemen und sind klimawirksam (Erisman et al. 2008; Schulze et al. 1989). Die Landwirtschaft besitzt mit 94 % der NH_3 -Emissionen den größten Ausstoß aller Sektoren in der EU (EEA 2021). Dabei haben die größten NH_3 -Emissionen ihren Ursprung bei der Ausbringung von Wirtschaftsdüngemitteln, gefolgt vom Umgang mit mineralischen Stickstoffdüngemitteln. Weiterhin werden große Mengen von NH_3 durch die Tierhaltung bzw. bei der Lagerung und dem Management der tierischen Exkremente emittiert (EEA 2021).

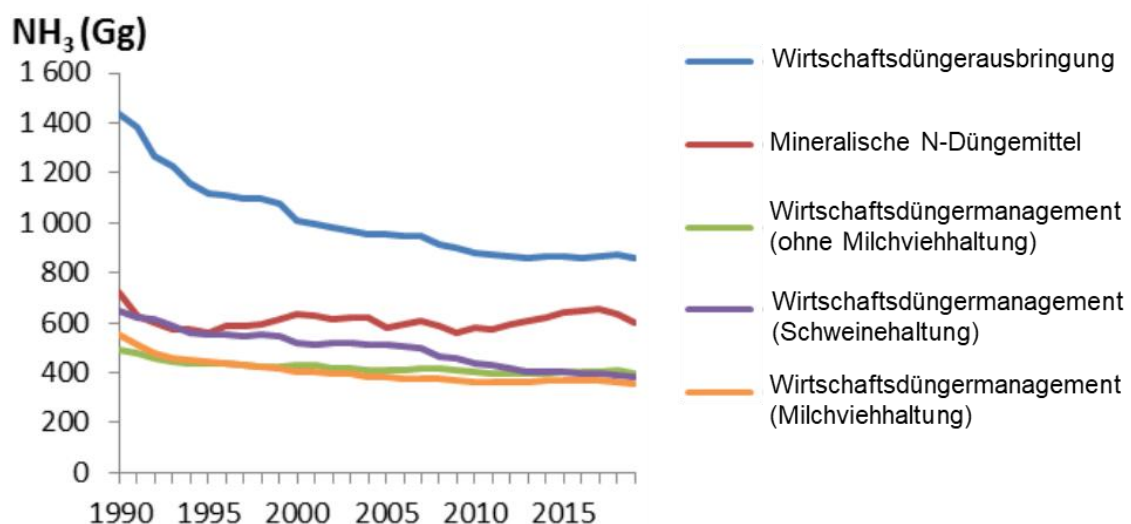


Abbildung 1: Ammoniakemissionen der fünf größten Schlüsselkategorien in der EU im Zeitraum von 2015-2019. (EEA 2021)

Neben den negativen Folgen der NH_3 -Emissionen für die Umwelt wird auch die Düngewirkung des Wirtschaftsdüngemittels am Zielort, den landwirtschaftlichen Nutzflächen, reduziert (Sørensen und Amato 2002; Kai et al. 2008). Dadurch müssen diese wertvollen betriebseigenen Düngemittel durch kostenintensive Mineraldüngemittel substituiert werden.

Im Rahmen der novellierten Düngeverordnungen wurden zum Schutz vor Nitratverlagerungen ins Grundwasser die verpflichtenden Anrechnungen der Stickstoffgehalte aus flüssigen Wirtschaftsdüngern stetig erhöht. Gemäß der aktuellen Düngeverordnung (DüV) von 2020 müssen z. B. bei auf Ackerland ausgebrachter Schweinegülle mindestens 70 % des Stickstoffgehaltes, bzw. 100 % des Ammonium- (NH_4) Anteils der Gülle im Jahr der Aufbringung angerechnet werden. Im Folgejahr müssen weitere 10 % des Gesamtstickstoffgehaltes der aufgebrauchten Wirtschaftsdünger bei der Düngebedarfsermittlung angerechnet werden (BMEL 2017). In Schleswig-Holstein müssen davon abweichend in Wasserschutzgebieten im Folgejahr 20 % des Gesamtstickstoffes aus flüssigen organischen Nährstoffträgern angerechnet werden, wobei Jauche von dieser Regelung ausgenommen ist (MLUR 2010). Diese rechnerisch sehr hohen Stickstoffausnutzungsgrade erfordern im Wirtschaftsdüngermanagement besondere Maßnahmen zur Minimierung von Stickstoffverlusten. Neben dem Einsatz von Nitrifikationshemmstoffen zur Begrenzung der bakteriellen Umwandlung von NH_4 in Nitrat durch Nitrosomonas-Bodenbakterien stellt die Ansäuerung von flüssigen organischen Nährstoffträgern eine Alternative dar.

1.2 Die Ansäuerung von Wirtschaftsdüngern: Stand des Wissens

In flüssigen organischen Nährstoffträgern, wie z. B. Gülle, liegt Stickstoff sowohl in anorganischer als auch in organischer Form vor (Vaddella et al. 2011). NH_4 und NH_3 stellen anorganische N-Bestandteile der Gülle dar, die in einem temperatur- und pH-wertabhängigen Dissoziationsgleichgewicht stehen (Vanotti et al. 2020). Je höher die Temperatur und je höher der pH-Wert, desto größer ist der NH_3 -Anteil in der Gülle. Bei einem pH-Wert von 9,25 sind ca. 50 % des Güllestickstoffes in Form von NH_3 vorhanden, welches potenziell gasförmig verloren gehen kann. Ziel der Ansäuerung ist es, durch Zugabe von Säuren in die Gülle den pH-Wert auf ca. 5,5 zu senken, sodass der NH_4 -Anteil auf ca. 98 % ansteigt (siehe Abb. 2).

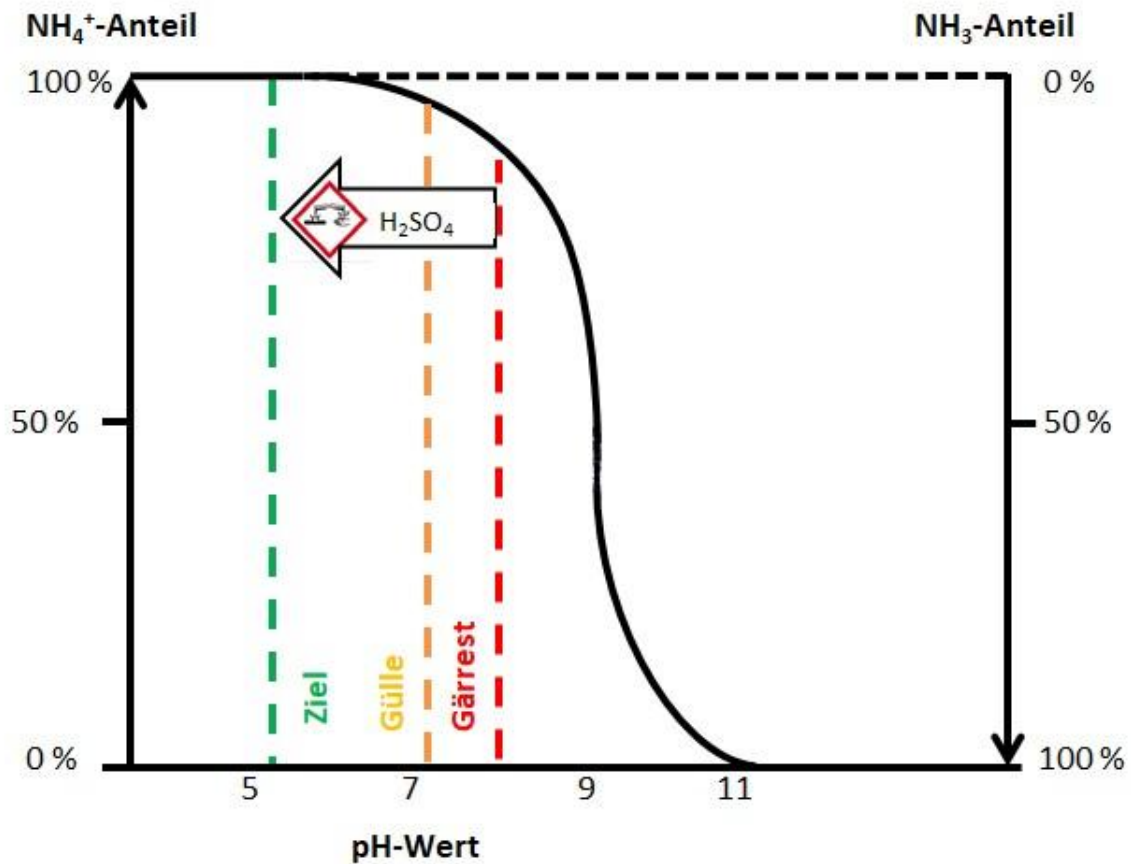


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Verhältnisses zwischen Ammonium (NH_4^+) und Ammoniak (NH_3) in Gülle und Gärrest mit dem Effekt der pH-Absenkung durch Säurezugabe (eigene Darstellung in Anlehnung an (Dangers et al. 2016)).

Die Wirkung von Säure zur Vermeidung von Stickstoffverlusten aus flüssigen Wirtschaftsdüngern ist schon seit vielen Jahrzehnten bekannt. In Deutschland erforschten bereits 1936 Henglein und Salm die N-Konservierung von Jauche durch Zugabe von H_2SO_4 und kamen zu der Erkenntnis, dass infolge der Absenkung des pH-Wertes unter 5,1 über Monate praktisch keine NH_3 -Verluste auftraten. Auch Lemmermann (1936) empfiehlt den Einsatz von H_2SO_4 , Salzsäure, Superphosphat oder Formalin zur Konservierung von N auf Dungstätten. Dabei bezieht sich der Autor auf Versuche der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft (DLG), die bereits 1892 angelegt wurden (Pfeiffer et al. 1900; Lemmermann 1936).

Nach dem zweiten Weltkrieg geriet die Ansäuerungstechnik zunächst für einige Jahrzehnte in Vergessenheit. Erst Ende der 1980er bzw. Anfang der 1990er Jahre erfolgte, mit der Zunahme von emissionsbedingten Umweltproblemen, wie z. B. Gewässereutrophierung oder Überversorgung naturnaher Ökosysteme mit N, eine Rückbesinnung auf die Ansäuerungstechnik. Stevens et al. (1989) erzielten beispielsweise bei Experimenten im Labor und auf Grünland Minderungen von NH_3 -Emissionen um ca. 80 % mit H_2SO_4 angesäuerter Schweine- und Rindergülle.

Aktuelle Forschungen zur Ansäuerungstechnik beschäftigen sich hauptsächlich mit der Vermeidung von N-Verlusten. Seidel et al. (2017) wiesen nach, dass die Ansäuerung auch unter den Bedingungen in Schleswig-Holstein und Süddänemark bei der Ausbringung auf Grünland höchst wirksam ist. Park et al. (2018) konnten durch Ansäuerung von Schweinegülle die NH_3 -Emissionen auf Grünland in Südkorea um 78 % reduzieren. Darüber hinaus wurden Lachgasemissionen (N_2O) um 79 % reduziert und die Nitratauswaschung um ca. 18 % vermindert. Sommer et al. (2017) konnten bei angesäuerter Rindergülle neben einer NH_3 -Reduktion von 62 % auch eine Verminderung von Methanemissionen (CH_4) um 68 % feststellen. In einem Review von Fangueiro et al. (2015) werden die Arbeiten der jüngeren Vergangenheit umfassend beschrieben. Schwerpunkte der Forschungen waren jedoch die Einflüsse der Ansäuerung auf gasförmige Emissionen bzw. N-Verluste.

Nur wenige Studien beleuchten die Effekte der pH-Absenkung auf die chemische Zusammensetzung der angesäuerten Substrate. Erst neuere Forschungen befassen sich auch mit den Effekten der Ansäuerung von Gülle auf die anderen essentiellen Nährelemente. Hjorth et al. (2015) wiesen nach, dass die Anteile der löslichen Nährelemente Ca, P und Mg nach der Ansäuerung von Schweinegülle deutlich höher, als in der Ausgangsgülle waren. Auch Petersen et al. (2013) konnten eine Zunahme der wasserlöslichen P-Fraktion von 60 % in der unbehandelten Gülle auf 77 % in angesäuerter Rindergülle nachweisen und kamen zu der Schlussfolgerung, dass angesäuerte Gülle die

mineralische P-Startdüngung von Mais ersetzen könnte. In einer darauf aufbauenden Studie erzielten Pedersen et al. (2017) mit angesäuerter Rindergülle ebenfalls erhebliche Steigerungen von P und darüber hinaus von gelöstem Ca und Mg, insbesondere bei starker Ansäuerung auf einen pH-Wert von 3,8. Allerdings war diese gesteigerte Löslichkeit nach Unterfußdüngung von Mais nur ertragswirksam, wenn die angesäuerte Gülle 30 Tage vor der Aussaat als 4 cm dünnes Band ausgebracht wurde. Die Ansäuerung zwei Tage vor der Applikation und die Ausbringung als 14 cm breites Gülleband nahm hingegen keinen signifikanten Einfluss auf den Ertrag.

Den Einfluss der Ansäuerung auf die Löslichkeit des Nährstoffpools von Schweinegülle beschrieben Regueiro et al (2016). Allerdings erfolgte keine Applikation auf den Boden. Es ist also möglich, dass die gesteigerte Löslichkeit, wie z. B. von P und Mg (dargestellt in Tabelle 1) keinen Effekt auf die Aufnahme durch Pflanzen hat, da nach der Ausbringung eine rasche Adsorption an Bodenkolloide erfolgt.

Tabelle 1: Einfluss der Ansäuerung von Schweinegülle von pH 7,4 auf pH 5.5 (= kein Einfluss, ++ signifikante Steigerung, + zunehmende Tendenz, -- signifikante Abnahme, - abnehmende Tendenz) zusammengefasst aus Daten von Regueiro et al. (2016).

Element	Ca	Cu	K	Na	Mg	Mn	P	Zn
Einfluss der Ansäuerung auf die Löslichkeit	+	--	=	=	++	-	++	-

1.3 Technische Umsetzungen der Ansäuerung

Dänemark hat in der jüngeren Vergangenheit eine Vorreiterrolle bei der Umsetzung der Ansäuerungstechnologie für flüssige organische Nährstoffträger übernommen. Dort haben sich in der Praxis drei unterschiedliche Systeme zur Ansäuerung von Gülle etabliert (Toft und Madsen 2019; Fangueiro et al. 2015):

1. Ansäuerung im Stall. Die Gülle wird aus den Güllekanälen unter dem Spaltenboden in einen Pumpensumpf gefördert. Dort wird der pH-Wert der Gülle durch H_2SO_4 auf den Ziel-pH-Wert abgesenkt. Anschließend wird ein kleiner Teil der angesäuerten Gülle ins Güllelager gepumpt. Der Großteil der angesäuerten Gülle (ca. 90 % (Ottosen et al. 2009)) wird zurück in den Stall geleitet, wodurch die NH_3 -Belastung dort reduziert wird (Eriksen et al. 2008, JH Agro A/S 2019). So übt die Ansäuerung im Stall auch positive Effekte auf das Tierwohl aus und verbessert zudem den Arbeitsschutz. Jensen (2002) konnte im Schweinestall durch Ansäuerung signifikante Verminderungen der NH_3 -Belastung in der Stallluft nachweisen, wodurch sich nach einer Periode von 39 Tagen das durchschnittliche Gewicht der Schweine um 12 % gegenüber der Kontrollgruppe ohne Ansäuerung erhöht hatte. In Dänemark waren im Jahr 2012 bereits 112 solcher Anlagen installiert (Birkmose und Vestergaard 2013). Neben dieser Technik existieren bei der Ansäuerung im Stall auch Ansätze, die Fäkalien mit angesäuertem Spülwasser vom Stallboden zu spülen. Hierbei kann der Säurebedarf durch Recycling des Spülwassers reduziert werden. Durch zusätzliches Beregnen mit angesäuertem Spülwasser kann dabei die Effektivität der NH_3 -Reduktion optimiert werden (Neerackal et al. 2017). Dieses System befindet sich derzeit noch nicht in kommerzieller Anwendung.

2. Ansäuerung im Güllelager. Bei dieser Methode wird die Säure unter intensivem Rühren im Güllelager bzw. in der Güllelagune zugeführt. Dabei entstehen große Mengen Schaum, was eine erhebliche Vergrößerung des Lagervolumens erfordert. Daher ist diese Methode in der Praxis weniger verbreitet (Fangueiro et al. 2015). Nach Birkmose und Vestergaard (2013) waren 2012 in Dänemark 37 Güllelager mit dieser Technik ausgestattet.
3. Ansäuerung während der Ausbringung auf dem Feld. Durch einen Zusatztank am Ackerschlepper bzw. Güllefass wird die Säure direkt bei der Ausbringung der Gülle hinzugefügt und der pH-Wert auf einen definierten Wert abgesenkt. Diese Technik erfordert einen geringeren Säurebedarf als die beiden erstgenannten (Toft und Madsen 2019), allerdings steigt der pH-Wert der Gülle nach der Ausbringung rasch wieder an (Bussink et al. 1994, Husted et al. 1991). Im Jahr 2017 waren 128 SyreN-Geräte in Dänemark, Deutschland, Finnland und Lettland im Einsatz, wodurch pro Jahr ca. 5.4 Mio m³ angesäuerte Gülle ausgebracht wurden (Toft und Madsen 2019).

1.4 Die besondere Rolle von Biogasgärresten

In Deutschland sind derzeit 9.909 Biogasanlagen in Betrieb, die neben Strom und Abwärme jährlich auch ca. 82 Millionen Tonnen Gärreste erzeugen (Fachverband Biogas e.V. 2019). Diese werden in der Landwirtschaft ausgebracht, um die Nährstoffversorgung von Kulturpflanzen zu gewährleisten. Ihr Nährstoffgehalt wird unter anderem durch die Zusammensetzung der eingesetzten Substrate und die Gärbedingungen beeinflusst und kann hinsichtlich der Trockensubstanz (TS-) und Nährstoffgehalte erheblich schwanken. Insgesamt bleibt aber festzuhalten, dass sich die absoluten Nährstoffkonzentrationen durch die Vergärung nur unwesentlich ändern und somit ähnlich wie die Ausgangssubstrate (z. B. Rindergülle) für die Düngebedarfsermittlung anzurechnen sind.

Während die Stickstoff- (N)-Dynamik im Boden nach Gärrestausbringung weitreichend erforscht wurde, liegen hinsichtlich der anderen Nährstoffe jedoch nur wenige Untersuchungen vor. Vor allem für P sind bisher kaum Erkenntnisse bezüglich der Effekte nach der Gärrestausbringung verfügbar. Vor dem Hintergrund der Novellierung der Düngerverordnung und der Forderung nach einer effizienten und umweltschonenden Nutzung von Wirtschaftsdüngemitteln und Biogasgärrückständen entsteht hier ein erheblicher Forschungsbedarf. Dies ist insbesondere der Fall, wenn berücksichtigt wird, dass während des anaeroben Prozesses Änderungen der stofflichen Zusammensetzungen sowie der Eigenschaften der Biogassubstrate auftreten. So konnte beispielsweise bei Rindergülle eine pH-Wert-Erhöhung um 0,8 Einheiten nach Vergärung gemessen werden (Möller et al. 2008). Eine derartige Erhöhung des pH-Wertes hat zur Folge, dass gasförmige N-Emissionen in Form von NH_3 während der Lagerung und Ausbringung erheblich zunehmen und sich so negativ auf die Umwelt auswirken (z. B. Eutrophierung, Vegetationsschädigung, etc.). Während die pH-Wert-Anhebung somit zu starken N-Verlusten führen kann, folgt daraus dementsprechend eine starke Komplexbildung von P mit Ca, Mg und/oder organischen Bestandteilen (P_{org}) (Möller und Müller 2012; Bachmann 2012). Hierdurch ist das P nach der Ausbringung weniger ertrags- bzw. pflanzenwirksam. Die Ansäuerung von Biogasgärresten bietet sich daher aus mehreren Gesichtspunkten an.

1.5 Zielsetzung

Während die Effekte der Ansäuerung auf gasförmige Verlustpfade aus Gülle weitestgehend erforscht sind, besteht hinsichtlich der Auswirkungen der Ansäuerung von Gärresten Forschungsbedarf. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Fragestellungen verfolgt:

- Wie wird die Löslichkeit der Nährelemente im Gärrest durch die Ansäuerung beeinflusst?
- Wie wirkt sich die Applikation angesäuerter Gärreste auf die Nährstoffkonzentrationen und -aufnahme von Maispflanzen in der Jugendentwicklung aus?
- Kann durch Düngung mit angesäuerten Gärresten die P-Nutzungseffizienz gesteigert werden?
- Welchen Effekt haben die (angesäuerten) Gärrestdüngungen auf den pH-Wert des Bodens?
- Wie verändert sich die Löslichkeit von Mn und P im Boden?
- In welchem Umfang lässt sich die Mn-Versorgung von Weizen durch die Applikation angesäuerter Gärreste steigern?

Zur Beantwortung der Versuchsfragen wurden Gärreste aus verschiedenen Ausgangssubstaren angesäuert und deren Nährstofflöslichkeit analysiert. Für die Untersuchungen zur Jugendentwicklung des Maises wurden Gefäßversuche unter (semi) kontrollierten Bedingungen mit Mitscherlichgefäßen durchgeführt. Um die Mn-Versorgung von Winterweizen nach Applikation angesäuerter Gärreste zu untersuchen, wurden Pflanzen- und Bodenproben eines zweijährig wiederholten Feldversuches analysiert.

1.6 Referenzen

- Bachmann, S. (2012): Phosphor-Düngewirkung von Biogasgülle. Ein Beitrag zur Sicherung einer nachhaltigen Bioenergieproduktion. Dissertation, Rostock.
- Birkmose, T.; Vestergaard, A. (2013): Acidification of slurry in barns, stores and during application: review of Danish research, trials and experience. 15th RAMIRAN International Conference. 10-13 June 2013, Versailles France.
- BMEL 2017: Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung - DüV). Düngeverordnung vom 26.05.2017 (BGBl. I S. 1305), die zuletzt durch Artikel 32 der Verordnung vom 11.12.2024 (BGBl. 2024 I Nr. 411) geändert worden ist. Online verfügbar unter https://www.gesetze-im-internet.de/d_v_2017/BJNR130510017.html.
- Bussink, D. W.; Huijsmans, J.F.M.; Ketelaars, J.J.M.H. (1994): Ammonia volatilization from nitric-acid-treated cattle slurry. *Neth J Agric*, S. 293–309.
- Dangers, L.; Fenger, F.; Reinsch, T., Herrmann, A. (2016): Gülleansäuerung verbessert N-Effizienz auf Dauergrünland. Projekt „Baltic Slurry Acidification“ stellt erste Ergebnisse vor. *Bauernblatt* (42), S. 24–26.
- EEA (2021): European Union emission inventory report 1990-2019 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Air Convention) (No 05/2021). Online verfügbar unter www.eea.europa.eu/publications/lrtap-1990-2019, zuletzt geprüft am 23.03.2025.
- Eriksen, J.; Sørensen, P.; Elsgaard, L. (2008): The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil. *Journal of environmental quality* 37 (1), S. 280–286.

- Erisman, J. W.; Bleeker, A.; Hensen, A.; Vermeulen, A. (2008): Agricultural air quality in Europe and the future perspectives. *Atmospheric Environment* 42 (14), S. 3209–3217. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.04.004.
- Fachverband Biogas e.V. (Hg.) (2019): Düngen mit Gärprodukten.
- Fangueiro, D.; Hjorth, M.; Gioelli, F. (2015): Acidification of animal slurry—a review. *Journal of environmental management* 149, S. 46–56.
- Henglein, F. A.; Salm, L. (1936): Über Jauchekonservierung mittels Säurezusatz. *Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe* 49 (16), S. 260–261.
- Hjorth, M.; Cocolo, G.; Jonassen, K.; Abildgaard, L.; Sommer, S. G. (2015): Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition. *Biosystems Engineering* 132, S. 56–60.
- Husted, S.; Jensen, L. S.; Jørgensen, S. S. (1991): Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives. The role of the buffer system. *J. Sci. Food Agric.* 57 (3), S. 335–349.
- Jensen, A. Ø. (2002): Changing the environment in swine buildings using sulfuric acid. *Transactions of the ASAE* 45 (1), S. 223–227.
- JH Agro A/S (2019). Online verfügbar unter www.jhagro.com., zuletzt geprüft am 30.03.2025.
- Kai, P.; Pedersen, P.; Jensen, J. E.; Hansen, M. N.; Sommer, S. G. (2008): A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *European Journal of Agronomy* 28 (2), S. 148–154.
- Lelieveld, J.; Evans, J. S.; Fnais, M.; Giannadaki, D.; Pozzer, A. (2015): The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525 (7569), S. 367–371. DOI: 10.1038/nature15371.

- Lemmermann, O. (1936): Einige Stalldüngerfragen. *Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenk.* 41 (1-2), S. 82–100.
- MLUR (2010): Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume, Landesverordnung über die Festsetzung eines Wasserschutzgebietes für die Wassergewinnungsanlagen der Stadtwerke Rendsburg. WSG-Verordnung RD. Online verfügbar unter https://www.gesetze-rechtsprechung.sh.juris.de/perma?a=StWRendsWasSchGebV_SH, zuletzt geprüft am 23.03.2025.
- Möller, K.; Müller, T. (2012): Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Eng. Life Sci.* (12), S. 242–257.
- Möller, K.; Stinner, W.; Deuker, A.; Leithold, G. (2008): Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic dairy farming systems. *Nutr Cycl Agroecosyst* 82 (3), S. 209–232. DOI: 10.1007/s10705-008-9196-9.
- Neerackal, G. M.; Ndegwa, P. M.; Joo, H. S. Harrison, J. H. (2017): Manure-pH Management for Mitigating Ammonia Emissions from Dairy Barns and Liquid Manure Storages. *Appl. Eng. Agric.* 33 (2), S. 235–242.
- Ottosen, L. D.M.; Poulsen, H. V.; Nielsen, D. Aagren; Finster, K.; Nielsen, L. P.; Revsbech, N. P. (2009): Observations on microbial activity in acidified pig slurry. *Biosystems Engineering* 102 (3), S. 291–297.
- Park, S. H.; Lee, B. R.; Jung, K. Hwa; K., Tae H. (2018): Acidification of pig slurry effects on ammonia and nitrous oxide emissions, nitrate leaching, and perennial ryegrass regrowth as estimated by 15N-urea flux. *Asian-Australasian journal of animal sciences* 31 (3), S. 457–466.

- Pedersen, I. F.; Rubæk, G. H.; Sørensen, P. (2017): Cattle slurry acidification and application method can improve initial phosphorus availability for maize. *Plant Soil* 414 (1-2), S. 143–158. DOI: 10.1007/s11104-016-3124-6.
- Petersen, J.; Lemming, C.; Rubæk, G. H.; Sørensen, P. (2013): Side-band injection of acidified cattle slurry as starter P-fertilization for maize seedlings. RAMIRAN 2013 - 15th International Conference, Versailles, France.
- Pfeiffer, T.; Moszceik, F.; Lemmermann, O. (1900): Landwirtschaftliche Versuchsstationen (54), S. 349–378.
- Regueiro, I.; Coutinho, J.; Balsari, P.; Popovic, O.; Fanguero, D. (2016): Acidification of pig slurry before separation to improve slurry management on farms. *Environmental technology* 37 (15), S. 1906–1913.
- Schulze, E.-D.; Vries, W. de; Hauhs, M.; Rosén, K.; Rasmussen, L.; Tamm, C.-O.; Nilsson, J. (1989): Critical loads for nitrogen deposition on forest ecosystems. *Water Air Soil Pollut* 48 (3-4), S. 451–456. DOI: 10.1007/BF00283342.
- Seidel, A.; Pacholski, A.; Nyord, T.; Vestergaard, A.; Pahlmann, I.; Herrmann, A.; Kage, H. (2017): Effects of acidification and injection of pasture applied cattle slurry on ammonia losses, N₂O emissions and crop N uptake. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 247, S. 23–32.
- Sommer, S. G.; Clough, T. J.; Balaine, N.; Hafner, S. D.; Cameron, K. C. (2017): Transformation of Organic Matter and the Emissions of Methane and Ammonia during Storage of Liquid Manure as Affected by Acidification. *Journal of environmental quality* 46 (3), S. 514–521.
- Sørensen, P.; Amato, M. (2002): Remineralisation and residual effects of N after application of pig slurry to soil. *European Journal of Agronomy* 16 (2), S. 81–95. DOI: 10.1016/S1161-0301(01)00119-8.

- Stevens, R. J.; Laughlin, R. J.; Frost, J. P. (1989): Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *J. Agric. Sci.* 113 (3), S. 389–395.
- Toft, M.; Madsen, C. T. (2019): Experiences With 7 Years of Acidification in Denmark-Syren System, a Commercial Method to Fertilize with Sulphate while Reducing Animal Slurry Ammonia Emission. *IJFSA* 3 (3).
- Vaddella, V. K.; Ndegwa, P. M.; Jiang, A. (2011): An Empirical Model of Ammonium Ion Dissociation in Liquid Dairy Manure. *Transactions of the ASABE* 54 (3), S. 1119–1126.
- Vanotti, M. B.; García-González, M. C.; Szögi, A. A.; Harrison, J. H.; Smith, W. B.; Moral, R. (2020): Removing and Recovering Nitrogen and Phosphorus from Animal Manure. H.M Waldrup, P.H Pagliari und Z. He (Hg.): Animal Manure. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America (ASA Special Publications), S. 275–321.

2. Acidified Biogas Residues Improve Nutrient Uptake and Growth of Young Maize

Jens Torsten Mackens, Bruno Maximilian Görlach und Karl Hermann Mühling

Agronomy (2021), 11, 344

DOI: 10.3390/agronomy11020344

Article

Acidified Biogas Residues Improve Nutrient Uptake and Growth of Young Maize

Jens Torsten Mackens ^{*}, Bruno Maximilian Görlach and Karl-Hermann Mühling ^{*}

Institute of Plant Nutrition and Soil Science, Kiel University, 24118 Kiel, Germany; bgoerlach@plantnutrition.uni-kiel.de

^{*} Correspondence: jtmackens@plantnutrition.uni-kiel.de (J.T.M.);

khmuehling@plantnutrition.uni-kiel.de (K.-H.M.); Tel.: +49-431-880-3189 (J.T.M. & K.-H.M.)

Abstract: Biogas residues (BGR) contain a variety of plant nutrients and are, therefore, valuable fertilizers. However, ammonia (NH_3) emissions occur during slurry and BGR application. These emissions can be reduced by lowering the pH of the BGR. Acidification technology works well for slurry, but little is known about the effects on fertilizer properties of acidified BGR (ABGR). This study aimed to examine the impact of acidification on the chemical composition of BGR and its influence on plant growth of juvenile maize and the soil pH, as well as the soluble soil phosphorous (P) and manganese (Mn), after application of ABGR. The soluble amount of nutrients in BGR was compared with that in ABGR. In an outdoor pot experiment, BGR and ABGR were incorporated in soil, and maize was grown for 8 weeks. Two different BGR P levels were compared with $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and a control treatment without additional P. BGR acidification increased dissolved amounts of P from 15% to 44%, calcium from 6% to 59%, magnesium from 7% to 37%, and Mn from 2% to 15%. The dry matter of ABGR-fertilized maize was 34%, 45% higher than that of BGR-fertilized maize. The soluble Mn content in the soil was 74% higher with the low ABGR dose and 222% higher with the higher ABGR dose than the BGR treatments. The fertilizer efficiency of ABGR was higher than that of BGR, indicating that the absolute amount of applied fertilizer could be reduced in systems using ABGR.

Keywords: acidification; biobased fertilizer; nutrient availability; P fertilizer efficiency; starter fertilizer



Citation: Mackens, J.T.; Görlach, B.M.; Mühling, K.-H. Acidified Biogas Residues Improve Nutrient Uptake and Growth of Young Maize. *Agronomy* **2021**, *11*, 344. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020344>

Academic Editor: Francesc Xavier Prenafeta Boldú

Received: 29 December 2020

Accepted: 11 February 2021

Published: 15 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Acidification of slurry has long been known to be an effective technique for reducing ammonia (NH_3) emissions in agriculture and improving the N utilization efficiency [1–3]. Nevertheless, the use of this technique has so far been limited to a few countries such as Denmark and the United Kingdom (UK). However, this changed in 2016, when European Union (EU) member states became legally obliged to significantly reduce their air pollutant emissions [4]. In order to achieve these reduction goals, the EU included slurry acidification in its catalog of measures as one of the best available technologies [5].

The emission reduction works on the principle that acid addition lowers the pH of the slurry, thereby shifting the dissociation equilibrium between NH_3 and ammonium (NH_4) toward NH_4 , which is not volatile. The reduction of NH_3 emissions can range from 15% to 98% depending on the type of slurry, the acid used, and the acidification technique [2,3]. This provides more N for plant nutrition in the field. Sulfuric acid (H_2SO_4) is usually used for acidification, which has a double purpose according to Eriksen et al. [6]: reducing NH_3 emissions and providing the crops with sulfur (S). The acidification of pig slurry in Denmark requires $\sim 5 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{t}^{-1}$ of slurry to reduce the pH value to 5.5. For the usual amount of slurry of $30\text{--}40 \text{ m}^3$, this corresponds to a S quantity of $48\text{--}64 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ [6], in addition to the quantity of S that is already contained in the slurry. However, considerably larger S quantities have also been reported. For example, Pedersen et al. [7] reported that $382 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ was applied as acidified cattle slurry that had been stored for long periods of time. Seidel et al. [8] reported S application rates of $>100 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ by H_2SO_4 , which

were applied in addition to the slurry. These S levels exceed the S requirements of crops, leaving excess S in the agricultural ecosystem.

Acidification of slurry also has further effects on slurry composition. While total nutrient concentrations of phosphorous (P), calcium (Ca), and magnesium (Mg) remain the same [9], the dissolved contents of these nutrients are increased by slurry acidification [10], thereby increasing nutrient availability. Yield-increasing effects after fertilization with acidified pig slurry, as well as cattle slurry, have been shown in previous research [11,12].

Biogas residues (BGR) are particularly well suited to acidification, as they have an increased NH_3 loss potential because of their high pH values. During anaerobic digestion, the pH of slurry increases by 0.5–2 units because of the formation of ammonium carbonate $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ and the conversion of CO_3^{2-} and 2H^+ to H_2O and CO_2 [13]. Furthermore, the solubility of some nutrients, especially P, changes during anaerobic digestion. Güngör et al. [14] found that, in anaerobic digestion of dairy cattle slurry, the proportion of struvite increased from 43% to 78% of total P. In addition, they found that there was a simultaneous shift within the Ca–P fractions from the poorly water-soluble brushite $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ to the water-insoluble hydroxylapatite $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$ [14]. Wastewater research has shown that, during the formation of P, Mg, and Ca crystals, at least seven different crystalline phases can precipitate [15]. The acidification of BGR is particularly favorable to reduce this precipitation. However, the effects of acidification on the nutrient pool of BGR and how this affects the nutrient availability for maize remain unknown. It can be assumed that the acidification of BGR leads to similar effects as the acidification of slurry, whereby the required amount of acid is likely to be larger than that for slurry. Stevens et al. [16] demonstrated that the acid demand correlates positively with the NH_4 content in slurry. Furthermore, the amount of acid required to lower the pH value depends on the complex buffer system in the slurry and BGR. In experiments with pig and cattle slurry and BGR, Sommer and Husted [17] showed that the buffer system mainly consists of $\text{NH}_4\text{-N}$, carbonates, phosphates, and volatile fatty acids.

The aim of the current study was to investigate the effects of BGR acidification on macro- and micronutrient solubility in BGR and the effects on plant growth, as well as the nutrient acquisition, in young maize plants fertilized with acidified biogas residues (ABGR). Two fertilization levels were examined to check whether the increased use of sulfuric acid (H_2SO_4) has negative effects on plant growth. We hypothesized the following: (1) acidification of BGR leads to an increase of the dissolved P-fraction in ABGR; (2) this leads to a concomitant increase of the dissolved conjugates of P, namely Ca, Mg, manganese (Mn), iron (Fe), and zinc (Zn); (3) application of ABGR will decrease soil pH; (4) fertilization leads to a higher biomass production of young maize plants compared with untreated BGR because of the improved nutrient solubility in ABGR. The results of this study can help to dispel uncertainties regarding the effects of BGR acidification and, thus, promote this ammonia emission-reducing technology for practical applications in agriculture, especially since previous studies always focused on N and/or P. In this study, the effects of acidification on all essential nutrients are highlighted, because acidification of BGR creates a new multi-element fertilizer.

2. Materials and Methods

2.1. Digestate Treatment and Analysis

BGR was sampled from an agricultural biogas plant in the federal state of Schleswig-Holstein, Northern Germany. Substrates of the biogas plant were maize silage, pig slurry, dry chicken feces, and forage winter rye, which were anaerobically digested for 70 days under mesophilic conditions (41°C). After sampling, BGR was homogenized with a mixer and the pH was measured potentiometrically with a pH meter (Orion Model 520A Orion Research, Boston, MA, USA). Subsamples were acidified from initial pH 8.3 to pH 5.5 by adding 18 M H_2SO_4 dropwise under continuous stirring with pH control. Octanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) was used as a defoaming agent with an application rate of $1 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1}$ ABGR. BGR was also treated with octanol to compensate for possible effects. For the analyses of nutrients

in (A)BGR, the method of Dou [18] was modified. After reaching the target pH of 5.5, samples were freeze-dried (Gamma 1–20 (LMC–2), Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Germany) and then milled to a fine powder (MM2, Retsch, Haare, Germany). For total nutrient determination, a digestion with *aqua regia* was performed in a microwave oven at 180 °C for 20 min (1.800 W, MARS 6, Xpress, CEM, Matthews, MC, USA). Water-soluble nutrient concentrations were determined after shaking 0.3 g of the freeze-dried ABGR or BGR samples in 30 mL of distilled water for 16 h. Samples were centrifuged at $2970 \times g$ for 25 min (Suprafuge 22/20, Heraeus Sepatech GmbH, Osterode, Germany) and the supernatant was decanted. The P concentrations of all extracts were determined photometrically with a continuous flow analyzer (Skalar Analytical B.V., Breda, the Netherlands) by using the modified molybdenum–ascorbic acid blue method [19]. The Ca^{2+} , copper (Cu^{2+}), Fe^{2+} , potassium (K^+), Mg^{2+} , Mn^{2+} , and Zn^{2+} contents were quantified with an atomic absorption spectrometer (AAS 5EA Thermo Electron S, Carl Zeiss, Jena, Germany). All extractions were performed and analyzed at least in duplicate.

2.2. Experimental Design of the Pot Experiment

An outdoor pot experiment (covered by a wire cage) was carried out at the experimental station of the Institute of Plant Nutrition and Soil Science, Kiel University, Kiel ($54^{\circ}20'50''$ north (N), $10^{\circ}6'55''$ east (E)). Mitscherlich pots were filled with 6 kg of air-dried and <4 mm sieved soil, which had a loamy sand texture with 74.7% sand, 16.5% silt, and 8.8% clay. The soil used for the experiment had calcium acetate lactate-extractable P and K [20] contents of 8.7 and 9.3 $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ soil, respectively, and a CaCl_2 -extractable Mg content [21] of 5 $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ soil. The diethylenetriaminepentaacetic acid-extractable micronutrient contents of boron (B), Cu, Mn, Fe, and Zn, analyzed according to the method described in Blume [21], were 0.14, 2.1, 65.1, 166.6, and 1.7 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil, respectively. Soil pH measured in CaCl_2 solution [21] was 6.6.

The experiment was designed for P because, during the early growth stages of maize, P can be growth-limiting [22]. The experiment was based on total P (TP) and included two P application rates of 200 and 400 mg P per pot for NPK treatments, as well as for BGR and ABGR treatments and a control (NK treatment) without additional P (Table 1). These P fertilizer rates have been proven in previous studies using 6 kg Mitscherlich pots to study the fertilizer effects of biobased fertilizers [23–25]. According to the TP concentration in the BGR, 155 and 310 g of fresh matter (FM) BGR was required for fertilization.

Table 1. Treatment codes and application rates of the applied fertilizers ^a.

Treatment Code	Total P ($\text{mg} \cdot \text{pot}^{-1}$)	FM BGR or ABGR	DAP	NH_4SO_4	KCl	K_2SO_4
			($\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$)			
NK	0	0	0	4.76	2.29	2.48
NPK ₂₀₀	200	0	1	3.92	2.29	2.29
BGR ₂₀₀	200	155	0	2.38	1.77	2.07
ABGR ₂₀₀	200	155	0	2.38	1.77	2.07
NPK ₄₀₀	400	0	2	3.07	2.29	2.29
BGR ₄₀₀	400	310	0	0.00	1.25	1.25
ABGR ₄₀₀	400	310	0	0.00	1.25	1.25

^a BGR = biogas residue; ABGR = acidified biogas residue; FM = fresh matter; DAP = $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Mineral fertilizers were applied before filling the pots by mixing the soil and fertilizer in a mixer. Acidification of BGR was carried out 2 days before sowing by slowly adding 18 M H_2SO_4 while stirring until the intended pH reached 5.5. Before application, ABGR pH was readjusted because the pH increased overnight. A total of 17.33 mL $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{kg}^{-1}$ BGR was used for acidification. One day before sowing, BGR and ABGR were applied to the soil surface and immediately incorporated into the upper 7 cm of soil.

The pot treatments were set up in a randomized complete block design to consider possible position effects. Each treatment was carried out in five replicates. Two maize seeds

(*Zea mays* L. var. Keops) were sown per pot at 3 cm depth. Five days after germination, the poorly developed seedlings in each pot were removed, leaving one plant per pot for the remainder of the trial. The plants were exposed to natural weather conditions. Irrigation was carried out on demand. Surplus irrigation water and rain could freely drain through the Mitscherlich pots. Leached water was collected and returned to the plants. Temperatures during the experiment were monitored with a LogTag Data Logger (Trix-16, CiK Solutions GmbH, Karlsruhe, Germany). Temperatures ranged from 8.3 to 38 °C and had an average of 20.6 °C.

2.3. Plant Sampling and Analysis

Eight weeks after germination, the plants were cut above ground and weighed to determine the fresh weight. The dry weight (DM) was determined after oven-drying at 65 °C until the weight became constant. Afterward, samples were milled to a fine powder (Cyclotec 1093, Foss Tecator, Höganäs, Sweden) and stored for further analysis.

To determine the total N and S concentrations, 5–10 mg of plant powder was weighed into tin capsules and measured in duplicate with a CNS elemental analyzer (Flash EA 1112 NCS, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

For mineral analysis, 200 mg of plant material was digested with 10 mL of 65% HNO₃ (ROTIPURAN® p.a., ISO) in a microwave oven at 190 °C for 45 min (1800 W, MARS 6, Xpress, CEM, Matthews, MC, USA). The Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, and Zn²⁺ contents were quantified by AAS and the P content was quantified using inductively coupled plasma-mass spectrometry (Agilent Technologies 7700 Series, Böblingen, Germany). The reliability of the procedure was checked by analysis of the reference material (NCS DC 73350). The relative effectiveness (RPE, %) was calculated to rank the P fertilization with BGR/ABGR compared with NPK as follows:

$$\text{RPE} = \frac{(P_{\text{uptakeBGR/ABGR}} - P_{\text{uptakeNK}})}{(P_{\text{uptakeNPK}} - P_{\text{uptakeNK}})} \times 100. \quad (1)$$

2.4. Soil Sampling and Analysis

To take a homogeneous soil sample, the entire soil volume of each pot was mixed in a mixer at the end of the experiment. For analysis of soil pH and all other chemical soil parameters, the soil samples were sieved (<2 mm) and then air-dried. Soil pH (1:2.5 CaCl₂) [21] was measured with an Orion Model 520A pH meter (Orion Research, Boston, MA, USA). The soluble Mn and P compounds of the soil were extracted using the method described by Houba et al. [26]. For the extraction with 0.01 M CaCl₂, 5 g samples of air-dried soil were shaken for 2 h with 50 mL of CaCl₂ solution. The extracts were then filtered through P-free filter papers (Machery-Nagel, MN 619 G). The Mn content in the extracts was quantified with AAS (AAS 5EA Thermo Electron S). The P content in the soil extract was measured photometrically at a wavelength of 880 nm (Skalar Analytical B.V., Breda, the Netherlands) using the molybdenum blue method described by Murphy and Riley [19].

2.5. Statistics

The statistical software R Version 3.6.0 [27] was used to evaluate the data. The evaluation started with the definition of an appropriate statistical mixed model [28,29] for plant and soil samples and a linear model for BGR. The data were assumed to be normally distributed and to be heteroscedastic according to a graphical residual analysis. The statistical model for plant and soil samples included the fertilizer variable as the fixed factor, and the blocks were regarded as random factors. For ABGR, the H₂SO₄ treatments were regarded as fixed factors. On the basis of these models, a pseudo *R*² was calculated [30] and an analysis of variance (ANOVA) was conducted, followed by multiple contrast tests (e.g., [31]) to separately compare the different levels of the influencing factors. Differences between means were considered statistically significant at the *p* ≤ 0.05 level.

3. Results

3.1. Effects of Acidification on BGR Composition

Acidification led to a significant increase of the H₂O-soluble macronutrients P, Ca, and Mg; however, the solubility of K was not affected by acidification (Table 2). In the case of the analyzed micronutrients, only the Mn solubility was significantly increased. A significant reduction in H₂O-solubility was found in Cu, Fe, and Zn. In addition, the acidification led to a significant change in the color of the ABGR (Appendix A, Figure A1).

Table 2. Total and H₂O-soluble nutrient contents of the analyzed biogas residue (BGR). Values of macronutrients are given as g·kg DM^{−1} (dry matter) and micronutrients as µg·g DM^{−1}. Values in parentheses represent the percentage of H₂O-soluble nutrients of total. Asterisks (***) $p \leq 0.001$ indicate significant differences between acidified biogas residue (ABGR) and BGR. n.s., not significant; n.d., not detected. Values are the means of at least two replicates. The standard deviation is not indicated to improve the readability of the table.

Parameter	BGR Total Nutrient Content	BGR H ₂ O-Soluble Nutrient Content	ABGR
DM (%)	8.13	n.d	n.d
pH	8.3	8.3	5.5
Total N (g·kg DM ^{−1})	82	n.d	n.d
NH ₄ -N (g·kg DM ^{−1})	51.7	n.d	n.d
P (g·kg DM ^{−1})	15.9	2.4 (15)	7.1 (44) ***
K (g·kg DM ^{−1})	42.75	40.33 (94)	36.84 (86) n.s
S (g·kg DM ^{−1})	6.06	n.d	n.d
Ca (g·kg DM ^{−1})	52.52	3.23 (6)	31.21 (59) ***
Mg (g·kg DM ^{−1})	5.87	0.39 (7)	2.16 (37) ***
Cu (µg·g DM ^{−1})	115.6	47.24 (41)	10.99 (10) ***
Fe (µg·g DM ^{−1})	2637	324 (12)	29 (1) ***
Mn (µg·g DM ^{−1})	405.46	6.5 (2)	60.19 (15) ***
Zn (µg·g DM ^{−1})	353.43	41.49 (12)	9.54 (3) ***

3.2. Effects of the Fertilizers on Soil pH and Soluble Mn and P

The application of ABGR caused a pH reduction of approximately 0.1 units in both fertilization doses in relation to the initial soil pH (Figure 1A). A similar effect was observed with mineral fertilization. The NPK treatments and ABGR treatments were in the range of 6.5 at the same soil pH level. Significant increases were found in the BGR treatments in relation to the initial soil pH. The highest pH increase was shown in BGR₄₀₀, which was 0.14 units higher than the initial soil pH and 0.24 higher than ABGR₄₀₀. Throughout the experiment, the pH of the NK treatment was by far the lowest at 6.2, which corresponds to a reduction of 0.4 units compared with the initial soil pH.

At the end of the experiment, it was shown that BGR₄₀₀ and BGR₂₀₀ in particular led to a considerable decrease in the soluble Mn content of the soil (Figure 1B). BGR₄₀₀ had the lowest concentration with 0.6 mg·kg soil^{−1}, followed by BGR₂₀₀ with 0.87 mg·kg soil^{−1}. Fertilization with ABGR increased the soluble soil Mn to 1.5 mg·kg soil^{−1} in ABGR₂₀₀ and 1.9 mg·kg soil^{−1} in ABGR₄₀₀. However, the soluble soil Mn of ABGR₂₀₀ was significantly reduced by 0.69 mg·kg soil^{−1} compared with NPK₂₀₀ and by 0.67 mg·kg soil^{−1} compared with NPK₄₀₀.

Post harvest, the soluble P concentration in the soil of the NK treatment was 0.88 mg·kg soil^{−1}, and significantly lower than all treatments fertilized with P, with the exception of NPK₂₀₀ (Figure 1C). In both fertilizer rates, the P concentration of the acidified treatments was higher than in the mineral-fertilized treatments. However, whereas it was only weakly significant ($p = 0.05$), it showed a clear trend in each case. Acidification only caused a significant increase in the soluble P fraction in ABGR₄₀₀ compared with the nonacidified BGR₄₀₀.

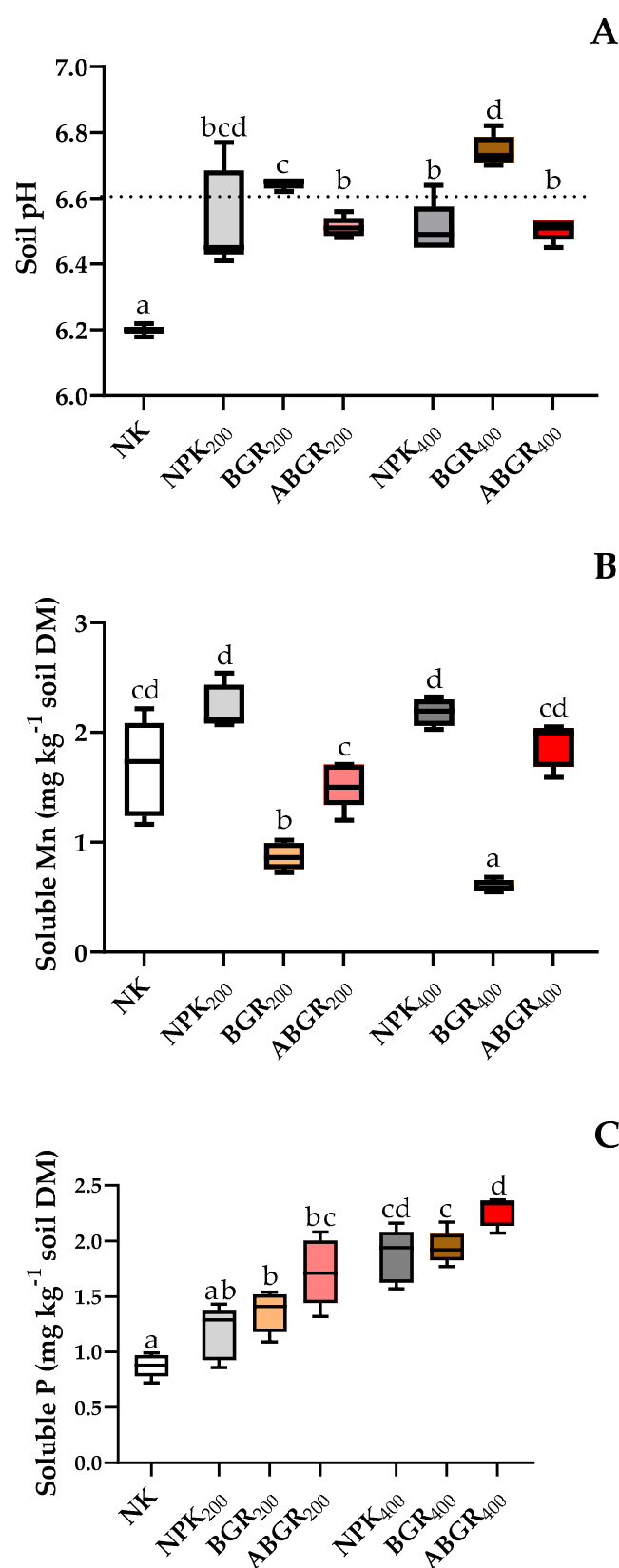


Figure 1. (A) Soil pH (CaCl_2) at the end of the experiment. The dashed line corresponds to the initial soil pH. (B) Soluble Mn. (C) Soluble P. For treatment abbreviations, see Table 1. Different letters above the box plots indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between treatments.

3.3. Plant Biomass

Eight weeks after sowing, the biomass values of all P-receiving treatments were significantly higher than those of the NK treatment (Figure 2). In addition, the DM value of ABGR₂₀₀ was significantly higher than that of NPK₂₀₀ and BGR₂₀₀. Fertilization with ABGR₂₀₀ resulted in a DM value that was 5 g higher than that of BGR₂₀₀. The same pattern was also found in maize plants that were fertilized with 400 mg P·pot⁻¹. The DM value of ABGR₄₀₀ was 28 g·pot⁻¹ and was significantly higher than the DM values for other treatments.

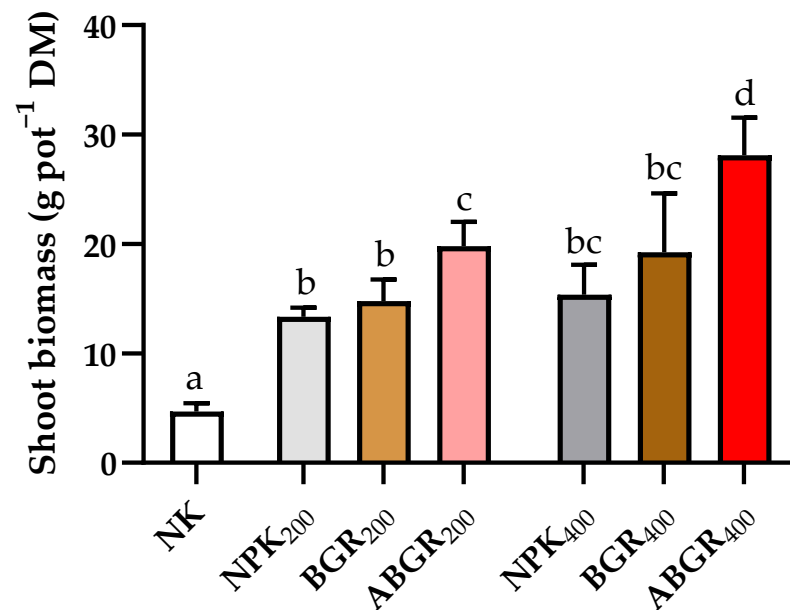


Figure 2. Shoot biomass of maize plants 8 weeks after germination. Values are means ($n = 5$) $\pm$ SD (bars). Different letters above the bars indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between treatments. For treatment abbreviations, see Table 1.

3.4. Maize Tissue Nutrient Concentrations

Maize plants that were fertilized with BGR₄₀₀ and ABGR₄₀₀ had significantly lower N concentrations than those fertilized with NK, NPK₂₀₀, and NPK₄₀₀ (Figure 3A). The P concentration was influenced neither by mineral fertilization (NPK₂₀₀, NPK₄₀₀) nor by BGR or ABGR fertilization (Figure 3B). All plants fertilized with P had a similar P concentration level to that of NK (2 mg·g⁻¹). The P concentration was significantly higher than with NPK₂₀₀ in the ABGR₂₀₀ treatment only. Fertilization with ABGR had no significant effect on K and S concentrations of maize tissue (data not shown).

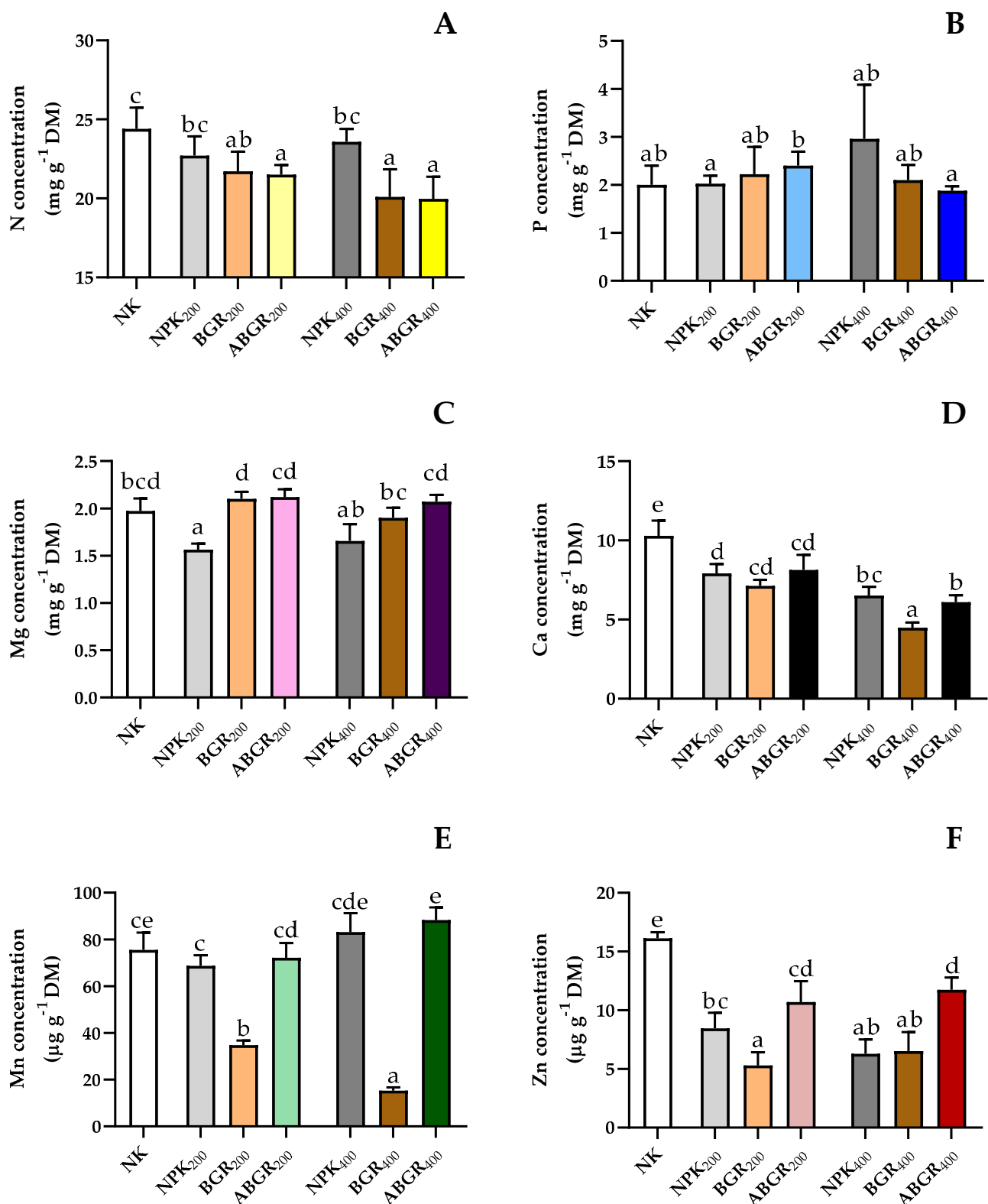


Figure 3. Concentrations of (A) N, (B) P, (C) Mg, (D) Ca, (E) Mn, and (F) Zn of 8 week old maize shoots. Values are the means ($n = 5$) $\pm$ SD (bars). For treatment abbreviations, see Table 1. Different letters above the bars indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between treatments.

The NPK₂₀₀ treatment had the lowest Mg concentration at 1.6 mg·g⁻¹ (Figure 3C). In the BGR treatments, the acidification had no significant effect on the Mg concentration of the maize plants. However, the acidification of the BGR resulted in a significantly higher Mg

concentration in both fertilization stages compared with the NPK treatments. Maize plants grown in the control (NK) treatment had a Ca concentration of $10.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DM}$, which was significantly higher than those of all other treatments (Figure 3D). Fertilization with 200 mg P reduced Ca concentration regardless of whether the fertilization was NPK₂₀₀, BGR₂₀₀, or ABGR₂₀₀. The Ca concentrations of BGR₄₀₀ and ABGR₄₀₀ were significantly reduced compared with those of BGR₂₀₀ and ABGR₂₀₀. The BGR₄₀₀ treatment had the lowest Ca concentration at $4.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DM}$, which was less than half that of the NK treatment.

Fertilization with BGR had the highest impact on the Mn concentration of maize tissues (Figure 3E); while the Mn concentration in the NK and NPK₂₀₀ treatments was around $70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DM}$, it was only $35 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ in the BGR₂₀₀ treatment. The ABGR₂₀₀ treatment had an Mn concentration of $72 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, which was similar to the Mn concentrations of NK and NPK₂₀₀. The Mn concentration of BGR₄₀₀ was $15 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, less than half that of BGR₂₀₀ and significantly lower than that of all other treatments. Maize plants fertilized with ABGR₄₀₀ had an Mn concentration of $88 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, which was significantly higher than that of all other treatments except NK and NPK₄₀₀.

Significant differences in the Zn concentration of maize tissue were also detected among treatments (Figure 3F). The Zn concentration of NK was $16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, which was significantly higher than that of all other treatments. In contrast, the lowest Zn concentrations were observed in BGR₂₀₀ ($5.3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) and BGR₄₀₀ ($6.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Acidification of BGR led to an increased Zn concentration. Zinc concentrations of ABGR₂₀₀ and ABGR₄₀₀ were at a similar level, with values of 10.7, and $11.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. This corresponds to a doubling of the Zn concentration compared with BGR₂₀₀ and BGR₄₀₀.

3.5. Nutrient Uptake and Relative Effectiveness of P Fertilization

Acidification increased N uptake at both fertilizer levels (Table 3). In ABGR₂₀₀, N uptake was increased by 93 mg N compared with BGR₂₀₀; however, this was not statistically significant ($p = 0.07$). In ABGR₄₀₀, acidification led to a significant increase of 183 mg N compared with BGR₄₀₀. Compared with NPK, the N uptake was significantly increased by acidification in both ABGR₂₀₀ and ABGR₄₀₀.

Table 3. Nutrient uptake of selected elements of 8 week old maize shoots ($n = 5$) and ANOVA results for each element. Different letters in a column indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between treatments. For treatment abbreviations, see Table 1.

Treatment	Macronutrient Uptake						Micronutrient Uptake		
	N	P	K	Ca	S	Mg	Mn	Fe	Zn
	(mg·pot ⁻¹)						(μg·pot ⁻¹)		
NK	113.8 a	8.3 a	282.2 a	48.4 a	7.8 a	8.9 a	334.9 a	286.5 a	69.8 a
NPK ₂₀₀	269.7 b	26.9 b	788.7 b	105.6 bc	18.7 b	22.6 b	906.1 c	572.5 ab	123.6 b
BGR ₂₀₀	320.5 bc	29.6 bc	973.8 bc	105.3 bc	24.6 bc	30.6 bc	495.6 b	1108.9 c	74.4 a
ABGR ₂₀₀	413.3 cd	47.8 d	1042 bc	146.3 cd	31.8 c	35.9 c	1311.8 cd	1100.8 bcd	209.8 c
NPK ₄₀₀	370.0 bc	38.5 bcd	846.4 b	115.7 c	28.6 c	28.5 bc	1338.3 d	987.3 c	94.3 ab
BGR ₄₀₀	380.2 bc	42.5 cd	1018.5 bc	85.3 b	29.0 bc	36.4 bc	262.8 a	1146.7 bcd	105.9 ab
ABGR ₄₀₀	563.5 d	52.4 d	1526.7 c	172.4 d	45.0 d	58.4 d	2625.9 e	1729.2 d	312.1 d

The RPE (%) P uptake values of BGR and ABGR were then compared with the NPK treatments. The RPE of the fertilizer treatments decreased in the following order: ABGR₂₀₀ (212%) > ABGR₄₀₀ (146%) > BGR₄₀₀ (122%) > BGR₂₀₀ (115%). The P uptake of ABGR₂₀₀ was significantly higher than that of NK, NPK₂₀₀, and BGR₂₀₀ and reached the same level as the 400 mg P treatments.

Fertilization with P had increasing effects on Ca uptake. The Ca uptake of NK was significantly lower than that of all other treatments, at $48 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$ (Table 3). The Ca uptake values were highest in the ABGR treatments. The increase was especially evident for ABGR₄₀₀, where Ca uptake was $172 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$, twice as high as that of BGR₄₀₀. In

addition, Ca uptake was increased in ABGR₂₀₀ compared with BGR₂₀₀, but this increase was not significant ($p = 0.06$).

The Mg uptake was significantly lower in the NK than that of all other treatments, at $8.9 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$ (Table 3). The Mg uptake of the ABGR₂₀₀ treatment ($35.9 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$) was significantly higher than that of NPK₂₀₀ ($22.6 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$). A similar increasing effect was also observed in ABGR₄₀₀, where the Mg uptake was $58.4 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$ compared with $29 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$ for NPK₄₀₀. The Mg uptake was also significantly lower in BGR₄₀₀ compared with ABGR₄₀₀.

When maize was fertilized with BGR₄₀₀, Mn uptake was $72 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ lower than that of NK and $233 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ lower than that of BGR₂₀₀ (Table 3). The Mn uptake in ABGR₂₀₀ was $406 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ higher than that of NPK₂₀₀ and $812 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ higher than that of BGR₂₀₀. These effects were even more pronounced in the 400 mg P fertilizer treatments. The Mn uptake of ABGR₄₀₀ was almost doubled ($+1288 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$) compared with NPK₄₀₀ and 10 times higher than that of BGR₄₀₀ ($+2363 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$). In addition, the Mn uptake of ABGR₄₀₀ was almost double that of ABGR₂₀₀.

The values of Zn uptake were almost the same among the NK, BGR₂₀₀, and BGR₄₀₀ treatments (Table 3). Acidification led to significant increases in Zn uptake in ABGR₂₀₀ and ABGR₄₀₀. The Zn uptake was $86 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ higher in ABGR₂₀₀ than that of NPK₂₀₀ and $135 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ higher than that of BGR₂₀₀. The Zn uptake of ABGR₄₀₀ was $312 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$, three times higher than the values observed for NPK₄₀₀ and BGR₄₀₀.

4. Discussion

4.1. Effects of Acidification on BGR Composition

Acidification of BGR increased H₂O-soluble P and Ca, suggesting that minerals that are present under alkaline conditions (e.g., brushite and hydroxylapatite [14]) were decomposed as a result of lowering the pH to 5.5. We observed an increase of H₂O-soluble P from 15% to 44% of TP. These results correspond well with Regueiro et al. [9], who found an H₂O-soluble P content of 36% in acidified pig slurry, while the dissolved P in the untreated slurry (pH 7.4) was below the detection limit. Very similar results were obtained by Pedersen et al. [12] with acidified cattle slurry. In their study, the H₂O-soluble P in raw slurry at pH 6.5 (32%) increased by acidification to pH 5.5 to 69%.

Our results confirm the link between P and Mg. It is known that the mineral struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) precipitates in BGR at pH values between 8 and 9 [32], resulting in a decrease in direct plant availability of P. In turn, as the pH value decreases, these minerals dissolve again. This was confirmed by the increased H₂O-solubilities of Mg, which amounted to 37% for ABGR and only 7% for BGR. Similar effects on soluble P, Mg, and Ca in acidified pig slurry were also demonstrated by Hjorth et al. [10]. The results of our study confirmed our first hypothesis. However, it is important to note that the increased P solubility of ABGR is only a snapshot. Since the pH increases again during storage, the solubility would then decrease once more. Regueiro et al. [33] examined the impact of acidification on slurry composition of pig and dairy slurry and reported that pH and P solubility returned to the level of untreated slurry after less than 20 days. It can be assumed that this effect can be transferred to ABGR.

Our second hypothesis can only partially be confirmed. While the proportions of H₂O soluble Ca, Mg, and Mn significantly increased, those of dissolved Cu, Zn, and Fe were reduced. Hjorth et al. [10] showed that the particle size of pig slurry increased as result of acidification. Both Cu and Zn are particularly well known for their high affinity to bind to particles [34]. It can, therefore, be assumed that the reduced solubility of Cu and Zn was due to an accumulation on bigger particles, which were then removed from the liquid phase. Comparable effects were also described by Cocolo et al. [35] in acidified pig slurry. However, this effect appears to be much more pronounced with BGR, because the particle size is already increased during the anaerobic digestion [36].

4.2. Acid Demand and Effects of the Fertilizers on Soil

Compared with studies on acidified pig or cattle slurry, the required acid amount was highest in the present investigation at 17.3 mL of H_2SO_4 per kg BGR. This is because BGR has a much higher initial pH and buffer capacity than raw slurries. In a study investigating acidification of pig and cattle slurry, Stevens et al. [16] reported a significant positive linear relationship between NH_4^+ content and acid demand, and it is well known that the NH_4^+ content increases under anaerobic digestion [13]. Sigurnjak et al. [37] reported that 14.7 mL of H_2SO_4 was needed per L of codigested waste from the food industry. Hjorth et al. [10] used 10.6 mL of H_2SO_4 per kg pig slurry (9.5 L/m³ (recalculated)) for acidification from pH 7.1 to 5.3, and Pedersen et al. [12] reported that 1.7 mL of H_2SO_4 was needed per kg cattle slurry in their experiment, which is only 10% of the acid demand of our experiment.

Our third hypothesis was that the application of ABGR will decrease soil pH. Our results confirmed this hypothesis. The application of ABGR decreased soil pH to the same extent as NPK, whereas BGR caused increased soil pH compared with the initial value (Figure 1A). The pH-increasing effect of BGR reflected the results of Bachmann et al. [38], who also found an increased soil pH after application of codigested dairy slurry. Chen et al. [39] demonstrated that applied BGR acts as a buffer in the soil, thereby neutralizing the soil pH depending on the initial value. In contrast, Prays and Kaupenjohann [40] showed that soil pH decreased even under fertilization with alkaline BGR. Sigurnjak et al. [37] showed that the application of a BGR with pH 8.1 to a soil with pH of 4.9 had no pH-increasing effect. This differs from our findings, but Sigurnjak et al. [37] were also able to show a pH reduction by ABGR; however, acidified pig slurry had no effect on soil pH in their study. Berg et al. [41] also showed that the application of pig slurry acidified to pH 4.5 and cattle slurry acidified to pH 5 had no effect on soil pH. In our experiment, we explained the pH-lowering effect of ABGR on soil as the sum of the direct impact of the applied sulfate and the increased NH_4^+ supplied to the soil. Regueiro et al. [33] showed that, through acidification with H_2SO_4 , the NH_4^+ concentrations of both cattle slurry and pig slurry were still significantly higher than those in the raw slurry after 60 days. Higher soil NH_4^+ concentrations in turn lead to two proton-releasing processes in soils: (1) nitrification and (2) proton extrusion of roots in exchange for NH_4^+ uptake. It should be noted, however, that the soil in our experiment was loamy sand with high initial pH of 6.6. Another soil with a high buffer capacity is likely to have reacted differently to fertilization. It should also be considered that this was a pot trial conducted only over the first 8 weeks of maize development. How these results can be transferred to a field situation over an entire growing season is, therefore, difficult to transfer.

Fertilization with BGR led to an increase in soil pH and, thus, to a reduction in the solubility of soil Mn. In northern Germany, the arable soils normally contain considerably higher Mn than the crop demand; however, unfortunately, most of the Mn is not in a plant-available form. The amount of Mn available to plants is controlled by, among other things, the acidity and redox potential of the soil, which has long been known [42]. It can be surmised that, with decreasing pH value, the amount of available Mn increases. However, in our case, the treatment with the significantly lowest soil pH (NK) did not have the highest plant-available quantity of Mn. This can be explained, on the one hand, by the fact that the organically fertilized treatments also contain Mn (5 mg Mn for BGR/ABGR₂₀₀ and 10 mg for BGR/ABGR₄₀₀). On the other hand, Mn could not be classified as a yield-limiting factor in this experiment, as the available soil Mn concentrations in both NPK treatments were at the same level or even higher than in the ABGR treatments, although NPK did not receive additional Mn. However, the NK treatment received the highest mineral NH_4SO_4 fertilization, and it is known that this fertilizer increases the availability of Mn in the soil [43].

4.3. Effects on Plant Growth, Nutrient Concentration, and Nutrient Uptake

Our results show that BGR acidification improved the nutrient supply for maize plants during the early growth phases, which generates a higher biomass. This is particularly

important because, due to a high nutrient requirement and a relatively weak developed root system, maize plants place the highest demands on nutrient supply during the early stages of their development. This is especially important for P, because P moves in the soil via diffusion to the plant roots [44]. An increase in the root development of the plants increases the P uptake. Therefore, at the beginning of P deficiency, root growth is initially increased until further P deficiency decreases both root and shoot growth [45]. In our study, we generated comparable DM biomass with 200 mg P from ABGR and with 400 mg P from untreated BGR. Acidification had no negative effects in the growth of young maize plants. This outcome is contrary to that of Sigurnjak et al. [37], who found decreased FM yield of lettuce (*Lactuca sativa* L.) after fertilization with ABGR.

A dilution effect can clearly be seen in the N concentrations in plant tissue. Our results show that the plants with the highest biomass growth also had the lowest N concentrations, although N was conserved in the soil as a result of the acidification. However, acidification increased N uptake at both fertilizer levels. A very similar effect, although not as pronounced as that for N, was observed for P concentration. Although P was much more soluble in ABGR as a result of acidification, and the soluble P in the acidified treatments was also increased in the soil at the end of the experiment, no increased P concentrations were found in the maize plant tissues. These results are consistent with those of Pedersen et al. [12], who found no differences in P concentration in maize plants at the seven-leaf stage fertilized with cattle slurry or acidified cattle slurry.

Since the Mg concentrations and Mg uptake were both significantly higher at both acidified application rates than in NPK fertilization, it can be assumed that there is an Mg fertilization effect of struvite in ABGR treatments. Fertilization with struvite can increase the Mg uptake of crops [46]. The most striking result to emerge from the current study is that the Mn concentration and Mn uptake of maize fertilized with BGR dramatically decreased, and the Mn uptake of BGR₄₀₀ was even lower than that of the unfertilized control plants. This effect was eliminated efficiently by the acidification of BGR. For maize, Mn supply tends to play a minor role; however, for wheat and barley, for example, improving the availability of Mn by acidifying BGR or slurry will be an enormous advantage. This will be a fruitful area for further research, especially under field conditions in northern Europe, where Mn deficiency could be a yield-limiting problem.

The very low Ca concentrations and low Ca uptake of the plants can be explained by the fact that BGR treatments were fertilized with a considerably lower proportion of soluble Ca compared with ABGR treatments (Table 2). This is because calcite (CaCO_3) precipitation occurs in BGR, since carbonates are present in excess as a result of anaerobic digestion, and these precipitation processes are mainly controlled by the pH value and Ca [17]. Bachmann [23] was also able to show that the Ca uptake of 8 week old maize and amaranth plants fertilized with anaerobic digested cattle slurry was lower than that of NK and NPK on both sandy and loamy soils. However, in her study, the NPK treatment was triple superphosphate, whereby additional Ca was applied, whereas the NPK in our experiment was Ca-free $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. It can be assumed, however, that acute Ca deficiency in the BGR treatments was not the cause of the lower biomass production, as the typical Ca deficiency symptoms for maize (“buggy-whipping”) were not noticeable.

The results showed that the Zn concentration of ABGR plants at both application rates was significantly higher than the Zn concentration of BGR. On the one hand, this is no surprise, because Zn, like most micronutrients, is better available to plants at low soil pH. On the other hand, Zn was one of the micronutrients whose solubility decreased when H_2SO_4 was added to the BGR. It can, therefore, be assumed that the Zn absorbed by the plants is more likely to come from the soil than from the applied BGR. This is also supported by the fact that the Zn concentrations were significantly higher in NK than in all treatments. Sigurnjak et al. [37] observed similar results with acidified pig slurry and ABGR, which led to higher Zn concentrations in lettuce compared with those in lettuce grown under untreated slurry or BGR.

As the S concentration in the maize plants was the same for all treatments (data not shown), it can be assumed that S did not limit the yield in the pot experiment. Although S was applied in excess as a result of acidification, the plants did not engage in overconsumption of S. Furthermore, no negative effect on the plants was observed because of the high application rate of S.

It can be assumed that this effect is not solely based on the increased N efficiency or increased P availability. Thus, because BGR are mixtures of substances and multiple nutrient fertilizers, it is difficult to isolate one single yield-promoting effect. Rather, multiple factors together led to improved plant growth, which confirms our fourth hypothesis.

5. Conclusions

In the future, farmers in the EU will be increasingly forced by law to reduce the application of slurry and BGR. For example, in some regions in northern Germany, farmers will have to reduce their average fertilizer requirements by 20% from 2021 onward. Therefore, techniques have to be identified to generate consistent or increasing yields with reduced fertilizer application rates. According to our results, ABGR is a good starter fertilizer for maize. In both tested fertilization rates, ABGR increased the plant biomass of maize after 8 weeks. Moreover, fertilization with ABGR even exceeded the effect of the tested mineral P fertilizer, which implies that mineral P fertilizer could potentially be replaced by ABGR. This can improve the P balance of a forage farm. To decrease the pH of BGR to 5.5, a significantly larger quantity of H_2SO_4 is required as for pig or cattle slurry. Although more H_2SO_4 was used, no damage to the maize seedlings was observed. However, the pH of the soil was lowered below its initial value after the application of ABGR, whereas the pH was not decreased lower than in the mineral P fertilized treatments. Furthermore, Mn and Zn nutrition of the maize plants was also significantly increased by ABGR application. In addition to the increasing biomass growth, acidification could also contribute to an improvement in feed quality of maize silage, as demonstrated by the increased Ca, Mg, and P uptake. Our results also highlight that fertilization with BGR decreased both Mn concentration and Mn uptake by maize, which was prevented by ABGR.

Author Contributions: Conceptualization, visualization, investigation, laboratory work, data collection, data analysis, and writing—original draft, J.T.M.; investigation, B.M.G.; conceptualization, project administration, supervision, and review, K.-H.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The project was funded by the *Stiftung Schleswig-Holsteinische Landschaft*, Kiel.

Acknowledgments: The statistical advice of M. Hasler is gratefully acknowledged. We acknowledge financial support by Land Schleswig-Holstein within the funding program Open Access Publikationsfonds.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A

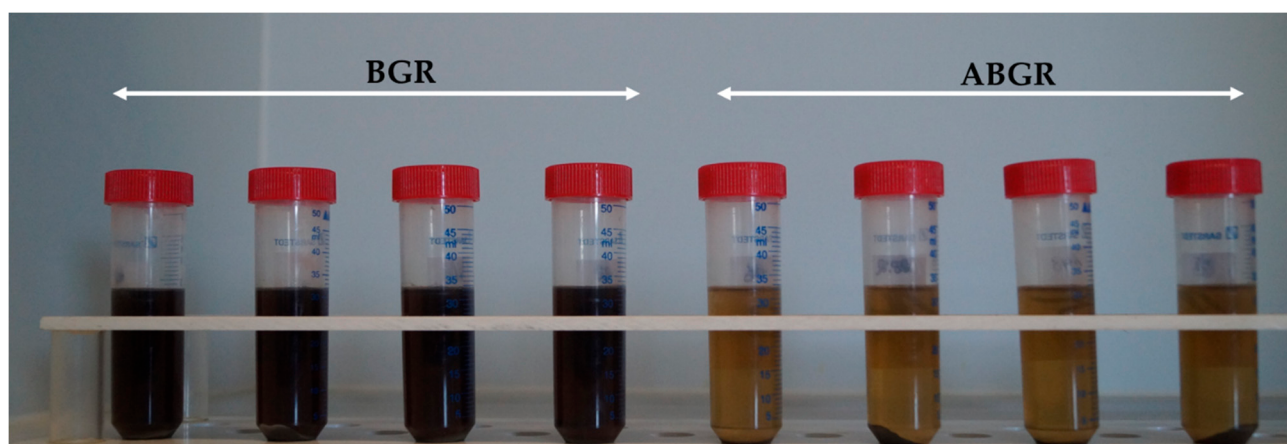


Figure A1. BGR and ABGR after centrifugation before determination of dissolved nutrients.

References

- Husted, S.; Jensen, L.S.; Jørgensen, S.S. Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives: The role of the buffer system. *J. Sci. Food Agric.* **1991**, *57*, 335–349. [\[CrossRef\]](#)
- Fangueiro, D.; Hjorth, M.; Gioelli, F. Acidification of animal slurry—A review. *J. Environ. Manag.* **2015**, *149*, 46–56. [\[CrossRef\]](#)
- Ndegwa, P.M.; Hristov, A.N.; Arogo, J.; Sheffield, R.E. A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations. *Biosyst. Eng.* **2008**, *100*, 453–469. [\[CrossRef\]](#)
- IRECTIVE (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council—Of 14 December 2016—On the Reduction of National Emissions of Certain Atmospheric Pollutants, Amending Directive 2003/35/EC and Repealing Directive 2001/81/EC. DIRECTIVE (EU) 2016/2284; European Parliament: Strasbourg, France, 2016.
- Commission Implementing DECISION (EU) 2017/302 of 15 February 2017 Establishing Best Available Techniques (BAT) Conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for the Intensive Rearing of Poultry or Pigs. Directive 2010/75/EU; European Parliament: Strasbourg, France, 2017.
- Eriksen, J.; Sørensen, P.; Elsgaard, L. The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil. *J. Environ. Qual.* **2008**, *37*, 280–286. [\[CrossRef\]](#)
- Pedersen, I.F.; Rubæk, G.H.; Nyord, T.; Sørensen, P. Row-injected cattle slurry can replace mineral P starter fertiliser and reduce P surpluses without compromising final yields of silage maize. *Eur. J. Agron.* **2020**, *116*, 126057. [\[CrossRef\]](#)
- Seidel, A.; Pacholski, A.; Nyord, T.; Vestergaard, A.; Pahlmann, I.; Herrmann, A.; Kage, H. Effects of acidification and injection of pasture applied cattle slurry on ammonia losses, N₂O emissions and crop N uptake. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2017**, *247*, 23–32. [\[CrossRef\]](#)
- Regueiro, I.; Coutinho, J.; Balsari, P.; Popovic, O.; Fangueiro, D. Acidification of pig slurry before separation to improve slurry management on farms. *Environ. Technol.* **2016**, *37*, 1906–1913. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Hjorth, M.; Cocolo, G.; Jonassen, K.; Abildgaard, L.; Sommer, S.G. Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition. *Biosyst. Eng.* **2015**, *132*, 56–60. [\[CrossRef\]](#)
- Fangueiro, D.; Pereira, J.L.S.; Fraga, I.; Surgu, S.; Vasconcelos, E.; Coutinho, J. Band application of acidified slurry as an alternative to slurry injection in a Mediterranean double cropping system: Agronomic effect and gaseous emissions. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2018**, *267*, 87–99. [\[CrossRef\]](#)
- Pedersen, I.F.; Rubæk, G.H.; Sørensen, P. Cattle slurry acidification and application method can improve initial phosphorus availability for maize. *Plant Soil* **2017**, *414*, 143–158. [\[CrossRef\]](#)
- Möller, K.; Müller, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Eng. Life Sci.* **2012**, *12*, 242–257. [\[CrossRef\]](#)
- Güngör, K.; Jørgensen, A.; Karthikeyan, K.G. Determination of phosphorus speciation in dairy manure using XRD and XANES spectroscopy. *J. Environ. Qual.* **2007**, *36*, 1856–1863. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Muster, T.H.; Douglas, G.B.; Sherman, N.; Seeber, A.; Wright, N.; Güzükkara, Y. Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality. *Chemosphere* **2013**, *91*, 676–684. [\[CrossRef\]](#)
- Stevens, R.J.; Laughlin, R.J.; Frost, J.P. Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *J. Agric. Sci.* **1989**, *113*, 389–395. [\[CrossRef\]](#)
- Sommer, S.G.; Husted, S. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. *J. Agric. Sci.* **1995**, *124*, 45–53. [\[CrossRef\]](#)
- Dou, Z.; Toth, J.D.; Galligan, D.T.; Ramberg, C.F.; Ferguson, J.D. Laboratory Procedures for Characterizing Manure Phosphorus. *J. Environ. Qual.* **2000**, *29*, 508. [\[CrossRef\]](#)

19. Murphy, J.; Riley, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **1962**, *27*, 31–36. [[CrossRef](#)]
20. Schüller, H. Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden. *Z. Pflanz. Bodenkde* **1969**, *123*, 48–63. [[CrossRef](#)]
21. Blume, H.-P. (Ed.) *Handbuch der Bodenuntersuchung. Terminologie, Verfahrensvorschriften und Datenblätter; Physikalische, Chemische, Biologische Untersuchungsverfahren; Gesetzliche Regelwerke*; Wiley-VCH, Beuth: Weinheim/Berlin, Germany; Wien, Austria; Zürich, Switzerland, 2000; ISBN 978-3-527-19080-5.
22. Barry, D.A.J.; Miller, M.H. Phosphorus Nutritional Requirement of Maize Seedlings for Maximum Yield. *Agron. J.* **1989**, *81*, 95–99. [[CrossRef](#)]
23. Bachmann, S. Phosphor-Düngewirkung von Biogasgülle: Ein Beitrag zur Sicherung Einer Nachhaltigen Bioenergieproduktion. Ph.D. Thesis, University of Rostock, Rostock, Germany, 2012.
24. Schiemenz, K.; Eichler-Löbermann, B. Biomass ashes and their phosphorus fertilizing effect on different crops. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* **2010**, *87*, 471–482. [[CrossRef](#)]
25. Vogel, T.; Nelles, M.; Eichler-Löbermann, B. Phosphorus application with recycled products from municipal waste water to different crop species. *Ecol. Eng.* **2015**, *83*, 466–475. [[CrossRef](#)]
26. Houba, V.J.G.; Novozamsky, I.; Huybregts, A.W.M.; van der Lee, J.J. Comparison of soil extractions by 0.01 M CaCl₂, by EUF and by some conventional extraction procedures. *Plant Soil* **1986**, *96*, 433–437. [[CrossRef](#)]
27. R Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*; R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria, 2020.
28. Laird, N.M.; Ware, J.H. Random-Effects Models for Longitudinal Data. *Biometrics* **1982**, *38*, 963. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Verbeke, G.; Molenberghs, G. *Linear Mixed Models for Longitudinal Data*; Springer: New York, NY, USA, 2000; ISBN 978-1-4419-0300-6.
30. Nakagawa, S.; Schielzeth, H.; O'Hara, R.B. A general and simple method for obtaining R² from generalized linear mixed-effects models. *Methods Ecol. Evol.* **2013**, *4*, 133–142. [[CrossRef](#)]
31. Bretz, F.; Hothorn, T.; Westfall, P.H. *Multiple Comparisons Using R*; Chapman & Hall/CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2011; ISBN 9781584885740.
32. Münch, E.V.; Barr, K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res.* **2001**, *35*, 151–159. [[CrossRef](#)]
33. Regueiro, I.; Coutinho, J.; Fanguero, D. Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: Impact on slurry composition and ammonia emissions during storage. *J. Clean. Prod.* **2016**, *131*, 296–307. [[CrossRef](#)]
34. Popovic, O.; Hjorth, M.; Jensen, L.S. Phosphorus, copper and zinc in solid and liquid fractions from full-scale and laboratory-separated pig slurry. *Environ. Technol.* **2012**, *33*, 2119–2131. [[CrossRef](#)]
35. Coccolo, G.; Hjorth, M.; Zarebska, A.; Provolo, G. Effect of acidification on solid–liquid separation of pig slurry. *Biosyst. Eng.* **2016**, *143*, 20–27. [[CrossRef](#)]
36. Marcato, C.E.; Pinelli, E.; Pouech, P.; Winterton, P.; Guisresse, M. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 2340–2348. [[CrossRef](#)]
37. Sigurnjak, I.; Michels, E.; Crappé, S.; Buysens, S.; Biswas, J.K.; Tack, F.M.G.; Neve, S.D.; Meers, E. Does acidification increase the nitrogen fertilizer replacement value of bio-based fertilizers? *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2017**, *180*, 800–810. [[CrossRef](#)]
38. Bachmann, S.; Wentzel, S.; Eichler-Löbermann, B. Codigested dairy slurry as a phosphorus and nitrogen source for *Zea mays* L. and *Amaranthus cruentus* L. *Z. Pflanz. Bodenk.* **2011**, *174*, 908–915. [[CrossRef](#)]
39. Chen, M.; Cui, Y.; Bai, F.; Wang, J. Effect of two biogas residues' application on copper and zinc fractionation and release in different soils. *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, 1865–1873. [[CrossRef](#)]
40. Prays, N.; Kaupenjohann, M. Initial Effects of Differently Treated Biogas Residues from Municipal and Industrial Wastes on Spring Barley Yield Formation. *PLoS ONE* **2016**, *11*, e0154232. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Berg, W.; Hörnig, G.; Türk, M. Güllebehandlung mit Milchsäure. *Landtechnik* **1998**, *53*, 378–379.
42. Rengel, Z. *Handbook of Plant Growth pH as the Master Variable*, 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2002; ISBN 978-0-367-44707-6.
43. Husted, S.; Thomsen, M.U.; Mattsson, M.; Schjoerring, J.K. Influence of nitrogen and sulphur form on manganese acquisition by barley (*shape Hordeum vulgare*). *Plant Soil* **2005**, *268*, 309–317. [[CrossRef](#)]
44. Olsen, S.R.; Kemper, W.D.; Jackson, R.D. Phosphate Diffusion to Plant Roots. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1962**, *26*, 222–227.
45. Mollier, A.; Pellerin, S. Maize root system growth and development as influenced by phosphorus deficiency. *J. Exp. Bot.* **1999**, *50*, 487–497. [[CrossRef](#)]
46. Vogel, T.; Nelles, M.; Eichler-Löbermann, B. Phosphorus effects of recycled products from municipal wastewater on crops in a field experiment. *Plant Soil Environ.* **2017**, *63*, 475–482. [[CrossRef](#)]

3. Acidification of biogas residues stimulates Manganese uptake in wheat

Jens Torsten Mackens, Sebastian Neumann, Britta Pitann, Thorsten Reinsch, and Karl
Hermann Mühling

Journal of Plant Nutrition and Soil Science (2025)

DOI: 10.1002/jpln.70030



RESEARCH ARTICLE OPEN ACCESS

Acidification of Biogas Residues Stimulates Manganese Uptake in Wheat

Jens Torsten Mackens¹ | Sebastian Neumann² | Britta Pitann¹ | Thorsten Reinsch² | Karl Hermann Mühling¹

¹Institute of Plant Nutrition and Soil Science, Kiel University, Kiel, Germany | ²Institute of Crop Science and Plant Breeding—Grass and Forage Science/Organic Agriculture, Kiel, Germany

Correspondence: Karl Hermann Mühling (khmuehling@plantnutrition.uni-kiel.de)

Received: 18 December 2024 | **Revised:** 24 September 2025 | **Accepted:** 24 September 2025

Academic Editor: Asif Naeem

Funding: This research was funded by the Stiftung Schleswig-Holsteinische Landschaft, Kiel. Field trials were carried out in the framework of the Baltic Slurry Acidification (BSA) research project “Reducing nitrogen loss from livestock production by promoting the use of slurry acidification techniques in the Baltic Sea Region,” which was funded by the European Regional Development Fund in the framework of the European Union Interreg Baltic Sea Region Programme.

Keywords: ammonia emissions | cereal production | micronutrient availability | organic fertilizer

ABSTRACT

Background: Efficient application of organic fertilizers contributes to resource-efficient agriculture. Acidification of liquid manure effectively reduces ammonia (NH₃) emissions. However, the effect of acidification on other plant nutrients, such as Mn, often a yield-limiting nutrient in cereal production, is not well understood.

Aims: This study aimed to investigate the effect of fertilization with acidified biogas residues (ABGR) on yield, Mn concentration, and Mn uptake from winter wheat.

Methods: A fully randomized field trial with winter wheat was established on a sandy/loam soil in northern Germany in 2016 and 2017, with sowing each September and harvest in the following year. Fertilizer treatments of untreated biogas residues (UBGR) and ABGR, respectively, were applied on NH₄⁺-N basis. The effects of UBGR application at three NH₄⁺ fertilization levels were compared with each other and with three corresponding ABGR fertilization levels. Yield, Mn concentration, and Mn uptake were determined at the early milk stage during intermediate sampling and again at final harvest before the early dough stage.

Results: Fertilizing with ABGR increased yield and Mn uptake at early dough stage under low fertilizer rates in both years. However, grain yield was significantly increased by ABGR application in the first year only. Significant increases in Mn concentrations were observed at the two higher fertilizer levels as a result of ABGR application.

Conclusions: Fertilizing with ABGR has the potential to improve Mn uptake by cereals. This yield-limiting factor could therefore be minimized by acidification, especially in years with low rainfall, when Mn deficiency is frequently observed.

1 | Introduction

In Germany, the application of fertilizers to arable crops during the autumn season has been restricted to contribute to the achievement of the objectives set in the EU-Nitrate Directive (Council of the European Communities 1991). Consequently, a

higher proportion of liquid manure is now applied in the spring. Despite the higher nutrient demand of crops, there is an increased risk of gaseous ammonia nitrogen (NH₃) losses because of the warmer temperatures in spring than autumn and the absence of soil incorporation following slurry application to winter crops. This is particularly the case in northern Germany, where NH₃

This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2025 The Author(s). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* published by Wiley-VCH GmbH.

emissions are accelerated by windy conditions resulting from the proximity of the Baltic and North Sea.

Acidification represents an effective mitigation strategy for reducing NH_3 emissions during slurry application (Fangueiro et al. 2015) and/or storage (Neerackal et al. 2017; Petersen et al. 2012). When the pH is reduced, the dissociation equilibrium between ammonia (NH_3) and ammonium (NH_4^+) is shifted in favor of NH_4^+ , which is not volatile. In principle, a wide range of acids are suitable for the acidification of slurry. However, sulfuric acid (H_2SO_4) has been practically demonstrated to be a cost-effective option as it has the additional benefit of acting as a sulfur (S) fertilizer (Eriksen et al. 2008). A field trial with H_2SO_4 acidified pig slurry demonstrated a reduction of NH_3 emissions by 67% (Kai et al. 2008). In addition, Li et al. (2020) demonstrated that acidification of cattle slurry led to an increased proportion of inorganic phosphorus (P), which is generally regarded as plant-available.

Biogas residues (BGR) from digested liquid manures are particularly suitable for acidification, because they have an increased NH_3 loss potential than raw liquid manure. This is because of their higher pH value compared with their initial biomass (ingestate). The pH increase in BGR ranges from 0.5 to 2 pH units and is primarily attributed to the formation of NH_4^+ carbonate [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] and the conversion of CO_3^{2-} and 2H^+ to H_2O and CO_2 (Möller and Müller 2012).

Currently, there are 9350 biogas plants in operation in Germany, collectively producing approximately 82 million tons of BGR annually (Fachverband Biogas e.V. 2019). The application of BGR as fertilizer and soil conditioner has been observed to exert a multitude of different effects on soil properties. It is accepted that slurry fertilization maintains the soil pH (Zhang and Schroder 2014). However, the impact of applying BGR and slurry on soil reaction is contradictory. Prays and Kaupenjohann (2016) showed that the application of BGR to a silty-loam soil with an initial pH of 5.8 did not affect soil pH, despite the pH of the BGR being above 8. Koszel et al. (2020) further demonstrated that the fertilization of oilseed rape with 50 m^3 BGR (pH 8) did not affect the pH of the soil. In contrast, Dragicevic et al. (2018) reported a decrease of soil pH from 6 to 5–5.2, 5.3 after the application of BGR (pH 7.1–7.5). In a separate experiment, repeated applications of 60 $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$ of BGR (pH 7.8–8.5) raised the soil pH from 4.5 to 4.9 over 3 years (Głowacka et al. 2020). This evidence suggests that alterations in soil pH may affect the bioavailability of plant micronutrients such as copper (Cu), manganese (Mn), and zinc (Zn).

In northern Germany, Mn deficiency in cereals is a prevalent issue (Dreyer et al. 2020; Flüh 1988) and often manifests as a secondary nutrient deficiency. Despite the high absolute Mn content in the soil, plants are deficient in Mn, indicating that the plant-available Mn content is insufficient (Husted et al. 2005). This phenomenon is primarily attributed to the precipitation of Mn oxides at high soil pH. In experiments under controlled conditions, Mackens et al. (2021) demonstrated that acidified biogas residue (ABGR) fertilization had a positive effect on the Mn nutrition of young corn plants. This study also showed that fertilizing corn with untreated biogas residues (UBGR) led to greatly reduced Mn concentrations in corn shoots. Wheat grown as whole-crop silage as a (co-)substrate for biogas plants is often

fertilized to a large extent with BGR in order to close the farm's nutrient cycle. Therefore, whole-crop yield, Mn uptake, and Mn concentration at BBCH 77 were measured. In addition, grain yield, Mn concentration, and Mn uptake were also measured at BBCH 82 to determine the fertilizer effects up to grain maturity. Thus, the objective of the present study was to investigate the effects of the application of BGR on the Mn supply of wheat under field conditions. We hypothesized that (1) the application of large quantities of BGR will result in a reduction in Mn supply for wheat, yet (2) this can be prevented by acidifying BGR with H_2SO_4 . The findings of this study will provide valuable insights for practical cereal cultivation in northern Germany.

2 | Materials and Methods

2.1 | BGR Treatments and Analysis

The BGR samples were obtained from an agricultural biogas plant in the federal state of Schleswig-Holstein, northern Germany. The BGR analyses were conducted using a method developed by Dou et al. (2000) and modified by Mackens et al. (2021). After BGR sampling, subsamples were homogenized with a mixer, and the pH was measured potentiometrically with a pH meter (Orion Model 520A Orion Research, Boston, MA, USA). Further subsamples were acidified from initial pH 8.3 and 8.7 to pH 5.5 by adding 18 M H_2SO_4 dropwise under continuous stirring with pH control by pH meter. Octanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) was used as a defoaming agent at a rate of 1 mL kg^{-1} ABGR. In addition, the BGR was also treated with $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ offset potential additive effects. To achieve the target pH, 8.5 mL $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ BGR was required in the first year of the experiment, and 7.22 mL $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ in the second year. Once the target pH of 5.5 had been reached, the samples were freeze-dried (Gamma 1–20 [LMC-2], Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Germany) and then milled into a fine powder (MM2, Retsch, Haare, Germany).

For total nutrient determination, digestion with aqua regia was performed in a microwave oven at 180°C for 20 min (1800 W, MARS 6, Xpress, CEM, Matthews, MC, USA). Water-soluble nutrient concentrations were determined after shaking 0.3 g of the freeze-dried ABGR or BGR samples in 30 mL of distilled water for 16 h. Samples were then centrifuged at 4000 rounds per minute (rpm) for 25 min (Suprafuge 22/20, Heraeus Sepatech GmbH, Osterode, Germany), and the supernatant was decanted. The P concentrations of all extracts were determined photometrically with a continuous flow analyzer (Skalar Analytical B.V., Breda, the Netherlands) by using the modified molybdenum–ascorbic acid blue method as described by Murphy and Riley (1962). The calcium (Ca^{2+}), copper (Cu^{2+}), iron (Fe^{2+}), potassium (K^+), magnesium (Mg^{2+}), Mn^{2+} , and Zn^{2+} contents were analyzed with an atomic absorption spectrometer (AAS 5EA Thermo Electron S, Carl Zeiss, Jena, Germany). All extractions were performed and analyzed at least in duplicate.

2.2 | Site Description and Experimental Design

In September 2016 and 2017, field trials with winter wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Colonia, Limagrain, Edemissen, Ger-

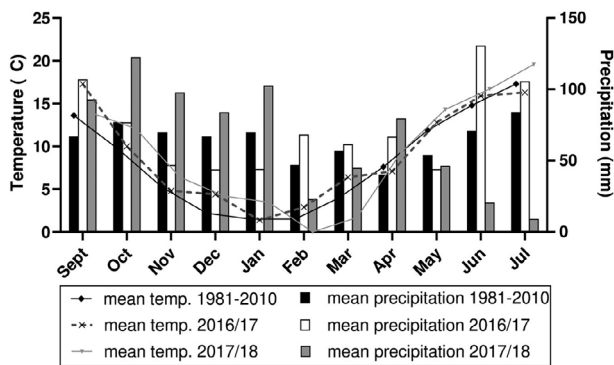


FIGURE 1 | Average daily air temperatures and precipitation during the growing season in 2017, 2018, and the 30-year average (1981–2010). Source: Data were taken from the nearby meteorological station Kiel-Holtenau (Deutscher Wetterdienst).

TABLE 1 | Soil properties of both locations prior to the field trial.

Location	Grönwohld 2016/17	Krusendorf 2017/18
	54°27'18.5" N 10°02'38.0" E	54°27'47.3" N 10°03'11.7" E
Sand (%)	60	57
Silt (%)	28	30
Clay (%)	12	13
pH (CaCl ₂)	5.5	6.4
P (CAL) mg 100 g soil ⁻¹	5.1	4.1
K (CAL) mg 100 g soil ⁻¹	13	8.7
Mg (CaCl ₂) 100 g soil ⁻¹	5.7	12.4
Mn (CAT) mg kg soil ⁻¹	39	62
Mn (CaCl ₂) mg kg soil ⁻¹	13.8	5.7

many) were established on a commercial farm. The study area was located in northern Germany in proximity to the Baltic Sea. Figure 1 depicts the monthly precipitation and the monthly average temperature during the growth periods, with the data being compared with the long-term average.

Cultivation was performed in accordance with the prevailing local agricultural practice. Small plots (5 m²) were established in a winter wheat field (>2 ha) and fully randomized into four blocks. The characteristics of the topsoil layer (0–30 cm) are presented in Table 1.

In February, each plot received a lime (CaCO₃) treatment at a rate of 1.5 t ha⁻¹, and an additional 65 kg ha⁻¹ P, 249 kg ha⁻¹ K⁺, and 30 kg ha⁻¹ S were added as commercial fertilizer. To compare UBGR with ABGR, the fertilizer was applied on an NH₄⁺-N basis. The experiment comprised three different NH₄⁺-N-levels, which were split into two and three dressings as follows:

100 kg ha⁻¹ (50/50/0), 200 kg ha⁻¹ (100/50/50), and 300 kg ha⁻¹ (100/100/100). The fertilizer dressings were in accordance with the plant nitrogen (N) demand of the respective N-level (i.e., first dressing at tillering, second dressing at stem extension, and third dressing at heading). The sum of the applied NH₄⁺, both for UBGR and the equivalent ABGR, is indicated in this article by the subscript numbers. The amounts and times of fertilizer application are specified in Table 2. The applied BGR result in the application of the following quantities of Mn: in 2017, 1.12 kg Mn ha⁻¹ was applied with BGR₁₀₀, 2.24 kg Mn ha⁻¹ with BGR₂₀₀, and 3.37 kg Mn ha⁻¹ with BGR₃₀₀; in 2018, the application rates of Mn were 0.75 kg Mn ha⁻¹ with BGR₁₀₀, 1.49 kg Mn ha⁻¹ with BGR₂₀₀, and 2.41 kg Mn ha⁻¹ with BGR₃₀₀.

The acidification of BGR for field application was conducted with 10% H₂SO₄ under continuous stirring with pH control until the target pH of 5.5–6 was reached shortly before application. The chemical composition of the UBGR is shown in Table 3. The UBGR and ABGR were applied by hand with modified watering cans to imitate trailing hose application. Plant protection was carried out during the growth periods, according to typical local management practice.

2.3 | Plant Sampling and Analysis

Two distinct sampling periods were employed to assess the yield and nutrient status of the wheat plant. The first sampling took place at the wheat development stage of late milk maturity, corresponding to BBCH 77 (Biologische Bundesanstalt, Bundesortenamt and Chemical industry), as described by Meier (2018). The developmental stage of late milk maturity in cereal crops is typically associated with the harvesting of whole plants for silage production, used as a substrate in biogas plants and for cattle feeding. The second sampling was conducted at BBCH 82, with grain and straw being separated during harvest. Subsequently, the dry weight of the samples was determined after oven drying at 58°C. Thereafter, the samples were subjected to milling and storage prior to further analysis.

To determine the Mn content of the plant, 200 mg of plant material was digested with 10 mL 69% HNO₃ (ROTIPURAN Supra) at 190°C for 45 min in a microwave oven (1800 W, MARS 6, Xpress, CEM, Matthews, MC, USA). The Mn content was then quantified by using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS; Agilent Technologies 7700 Series, Böblingen, Germany). The reliability of the digestion and analysis was verified by conducting a concurrent analysis of a reference material (NCS DC 73350).

2.4 | Statistical Analyses

The statistical software R (Version 4.4.2; R Core Team 2024) was used to evaluate the data. The evaluation commenced with the definition of an appropriate statistical mixed model (Laird and Ware 1982; Verbeke and Molenberghs 2000). On the basis of a graphical residual analysis, the data were assumed to be normally distributed and to be heteroscedastic. The statistical model included variable fertilizer as the fixed factor, and block was regarded as a random factor. For ABGR, the H₂SO₄ treatments were regarded as fixed factors. On the basis of these models, a

TABLE 2 | Application dates and amounts of applied untreated biogas residue (UBGR) and acidified biogas residue (ABGR).

Fertilization	Grönwohld 2017			Krusendorf 2018		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Date	03–21	04–24	06–06	04–03	04–23	05–28
Growth stage	BBCH 30	BBCH 32	BBCH 61	BBCH 25	BBCH 31	BBCH 39
Treatments	Applied amount of biogas residue (m ³ ha ⁻¹)					
UBGR ₁₀₀	27	20	0	26	26	0
ABGR ₁₀₀	27	20	0	26	26	0
UBGR ₂₀₀	54	20	22	53	26	19
ABGR ₂₀₀	54	20	22	53	26	19
UBGR ₃₀₀	54	41	43	53	53	37
ABGR ₃₀₀	54	41	43	53	53	37
Harvest	1st	2nd		1st	2nd	
Date	07–06	08–03		06–27	07–26	
Growth stage	BBCH 77	BBCH 82		BBCH 77	BBCH 82	

Note: Subscript numbers indicate the fertilizer level based on ammonia content.

TABLE 3 | Total nutrient contents of the analyzed untreated biogas residue (UBGR).

Parameter	UBGR 2017	UBGR 2018
DM (%)	7.6	5.7
pH	8.7	8.3
Total N (g kg DM ⁻¹)	61.9	70.1
NH ₄ -N (g kg DM ⁻¹)	25.1	32.5
P (g kg DM ⁻¹)	11.9	11.2
K (g kg DM ⁻¹)	49.8	72.2
S (g kg DM ⁻¹)	5.5	5.9
Ca (g kg DM ⁻¹)	26.6	22.3
Mg (g kg DM ⁻¹)	7.7	5.4
Cu (μg g DM ⁻¹)	108	55
Fe (μg g DM ⁻¹)	2886	2859
Mn (μg g DM ⁻¹)	321	252
Zn (μg g DM ⁻¹)	279	189

Note: Values of macronutrients are given as g kg DM⁻¹ (dry matter) and micronutrients as μg g DM⁻¹.

(pseudo) R^2 was calculated (Nakagawa and Schielzeth 2013), and an analysis of variance (ANOVA) was conducted, followed by multiple contrast tests (see Bretz et al. 2011) to compare several levels of influencing factors, respectively (Tables S1 and S2).

3 | Results

3.1 | Effects of Acidification on BGR Composition

Acidification led to a significant increase of the water-soluble macronutrients P, Ca, and Mg (Figure 2). The micronutrient analysis revealed a significant increase in the solubility of Mn;

however, a significant reduction in Cu and Fe solubility was observed. The solubility of Zn was only significantly reduced in the ABGR used in 2018.

3.2 | Impact of the Fertilization Dose and BGR Acidification on Wheat Whole-Crop Silage Yield, Mn Concentration, and Mn Uptake

The crop silage yield increased significantly in both 2017 (+20.3%) and 2018 (+16.6%) due to ABGR₁₀₀ fertilization (Figure 3A).

In both years, the Mn concentrations of the three fertilizer levels of the UBGR treatments were at the same level. As a result of the UBGR treatments, the Mn concentrations were between 46 and 53 mg kg DM⁻¹ in the first year of the trial, whereas in the year of repetition, the wheat plants contained only 19–20 mg kg DM⁻¹. However, ABGR was highly conducive for increasing the Mn concentration in both years (Figure 3B). In 2017, the Mn concentration of ABGR₁₀₀ was 29% higher than UBGR₁₀₀. The increase of ABGR₂₀₀ was 47% compared with UBGR₂₀₀, and for ABGR₃₀₀, the increase was 56% compared with UBGR₃₀₀. Furthermore, in 2017, the Mn concentration was 32% higher in ABGR₂₀₀ than in ABGR₁₀₀ and 40% higher in ABGR₃₀₀ than ABGR₁₀₀. A further increase beyond ABGR₂₀₀ did not, therefore, result in a significant increase in Mn concentration in 2017. In 2018, Mn concentrations were only about half those in 2017, regardless of fertilization treatment. In this case, the Mn concentration of ABGR₁₀₀ was 59%, ABGR₂₀₀ was 50%, and ABGR₃₀₀ was 152% higher than the respective UBGR fertilization levels. Moreover, the doubling of the ABGR quantity from ABGR₁₀₀ to ABGR₂₀₀ had no effect on the Mn concentration of wheat plants in 2018. However, the Mn concentration of ABGR₃₀₀ was 47% higher than ABGR₁₀₀ and 56% higher than ABGR₂₀₀ in 2018.

As with the Mn concentration, the Mn uptake values were significantly higher in 2017 than in 2018 (Figure 3C). In 2017, the Mn uptake of the whole-crop silage ranged from 596 g ha⁻¹

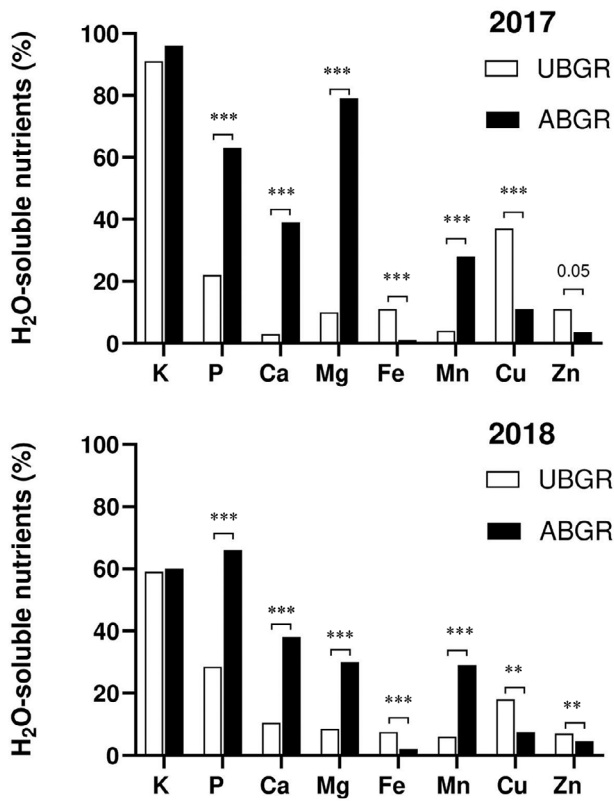


FIGURE 2 | Proportion of water-soluble nutrients of the total nutrient content of the biogas residues. Asterisks (***) $p \leq 0.001$, ** $p \leq 0.01$ indicate significant differences between acidified biogas residue (ABGR) and untreated biogas residue (UBGR). Values are the means of at least two replicates. The standard deviation is not indicated to improve the readability of the graphs.

(UBGR₁₀₀) to 1417 g ha⁻¹ (ABGR₃₀₀). In 2018, the Mn uptake ranged between 208 and 821 g ha⁻¹. The application of ABGR resulted in a highly significant increase in Mn uptake at each fertilization stage. In 2017, the Mn uptake of ABGR₁₀₀ was 54% higher than that of UBGR₁₀₀. For ABGR₂₀₀, the Mn uptake was 62% higher than that of UBGR₂₀₀. The largest Mn uptake was observed in the ABGR₃₀₀ treatment, which increased by 76% compared with UBGR₃₀₀. The Mn uptake of ABGR was significantly higher than the associated UBGR in both years and at all fertilization levels. Only the Mn uptake of ABGR₂₀₀ in 2018 was not statistically significant compared with that of UBGR₂₀₀ ($p = 0.06$), but an increased uptake is also evident in this case.

The UBGR fertilization level in both years resulted in neither increased nor decreased Mn uptake at BBCH 77. However, the increase in the quantities of ABGR applied led to increased Mn uptake in both years. Despite the Mn uptake being much lower in the second year, the acidification of the applied ABGR corresponded to even greater increases in the Mn uptake of the wheat plants. In comparison to the respective application rates of UBGR, the increases were +84% for ABGR₁₀₀ versus UBGR₁₀₀, +73% for ABGR₂₀₀ versus UBGR₂₀₀, and +159% for ABGR₃₀₀ versus UBGR₃₀₀ in 2018.

The application of UBGR and ABGR fertilizers resulted in positive Mn balances in both years and at all fertilization levels.

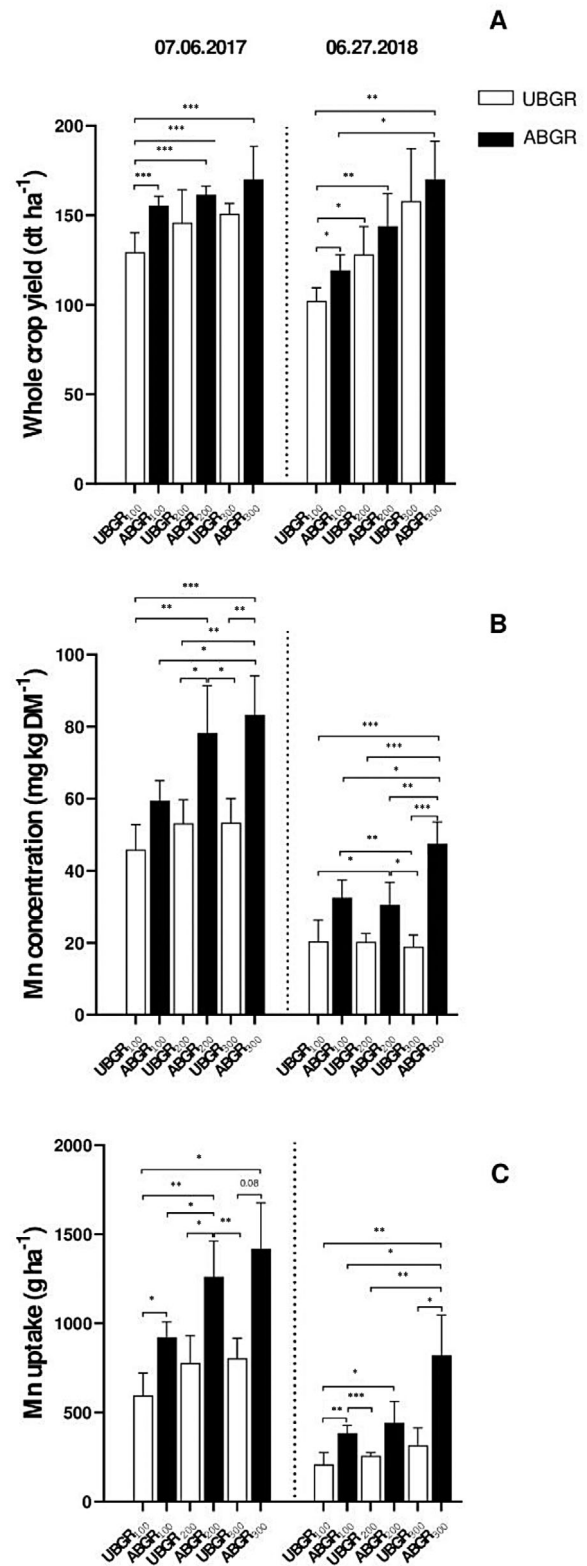


FIGURE 3 | (A) Yield of the whole-crop silage in dt ha⁻¹, (B) manganese (Mn) concentration (mg kg DM⁻¹), and (C) Mn uptake (g ha⁻¹) of wheat harvested at growth stage BBCH 77 in 2017 and 2018. Treatments: untreated biogas residue (UBGR), acidified biogas residue (ABGR); subscript numbers indicate fertilizer level based on ammonia. Values are means ($n = 4$) $\pm$ SD (bars); asterisks indicate significant differences at *** $p \leq 0.001$, ** $p \leq 0.01$, * $p \leq 0.05$.

For ABGR₁₀₀, 82% of the applied Mn was removed by harvest in 2017 and 51% in 2018. In contrast, UBGR₁₀₀ removed 53% and 28% of the applied Mn in 2017 and 2018, respectively. In the ABGR₂₀₀ treatment, 56% of the applied Mn was removed in 2017 and 30% in 2018, whereas for UBGR₂₀₀, these values were 35% and 17%, respectively. In the ABGR₃₀₀ treatment, 42% and 37% of Mn were removed in 2017 and 2018, respectively, whereas Mn uptake of UBGR₃₀₀ was 24% and 14%, respectively.

3.3 | Impact of the Fertilization Level and BGR Acidification on Grain Yield, Mn Concentration, and Mn Uptake

The grain yield of all treatments was significantly higher in 2017 than in 2018 (Figure 4A). The mean grain yield of UBGR₁₀₀ was 73.9 dt ha⁻¹ in the first year, but it was only 64.9 dt ha⁻¹ in the second year. In 2017, the grain yield of ABGR₁₀₀ was 27% higher than that of UBGR₁₀₀, a result that was highly significant (Figure 4A). The grain yield of ABGR₂₀₀ was 7.6% higher than that of UBGR₂₀₀ and 10% higher for ABGR₃₀₀ than for UBGR₃₀₀, although this increase was not statistically significant. In 2018, the grain yields of the ABGR plots were also higher than those of the UBGR plots; however, only the 22% increase of ABGR₂₀₀ compared with UBGR₂₀₀ was statistically significant.

The mean Mn concentrations of wheat grains in 2017 were between 26 and 40 mg kg DM⁻¹, depending on the level of fertilization intensity (Figure 4B). In the 2018 harvest, the Mn concentrations of the grains were lower than those of the 2017 harvest, with a range of 18–26 mg kg DM⁻¹. The UBGR fertilizer level had no impact on the Mn concentration in wheat grains in both years. In 2017, the Mn concentration of the grain increased by 25%, 36%, and 38% under ABGR₁₀₀, ABGR₂₀₀, and ABGR₃₀₀, respectively, compared with UBGR₁₀₀, UBGR₂₀₀, and UBGR₃₀₀ treatments; however, this was only statistically significant at the ABGR₂₀₀ and ABGR₃₀₀ levels (Figure 4B). In 2018, the Mn concentration increased by 22%, 24%, and 41% under ABGR₁₀₀, ABGR₂₀₀, and ABGR₃₀₀, respectively, compared with the relevant UBGR treatment. In contrast to the previous year, the ABGR₁₀₀ treatment also led to a significantly higher Mn concentration compared with UBGR₁₀₀. However, the increase from ABGR₂₀₀ to UBGR₂₀₀ was not statistically significant. The Mn concentration in wheat grain was increased by 28% when increasing from ABGR₁₀₀ to ABGR₂₀₀ and by 25% when increasing from ABGR₁₀₀ to ABGR₃₀₀ in 2017. The increase from ABGR₂₀₀ to ABGR₃₀₀ did not result in a further increase in Mn concentration in the grain. The Mn uptake from the ABGR plots was significantly higher than that in the UBGR plots in both years and at all fertilization levels.

4 | Discussion

4.1 | Effects of Acidification on Mn Composition in ABGR

The Mn concentrations of the BGR used in this study are consistent with those found in the recent literature (Zirkler et al. 2014). The fluctuations in the Mn concentration between the two

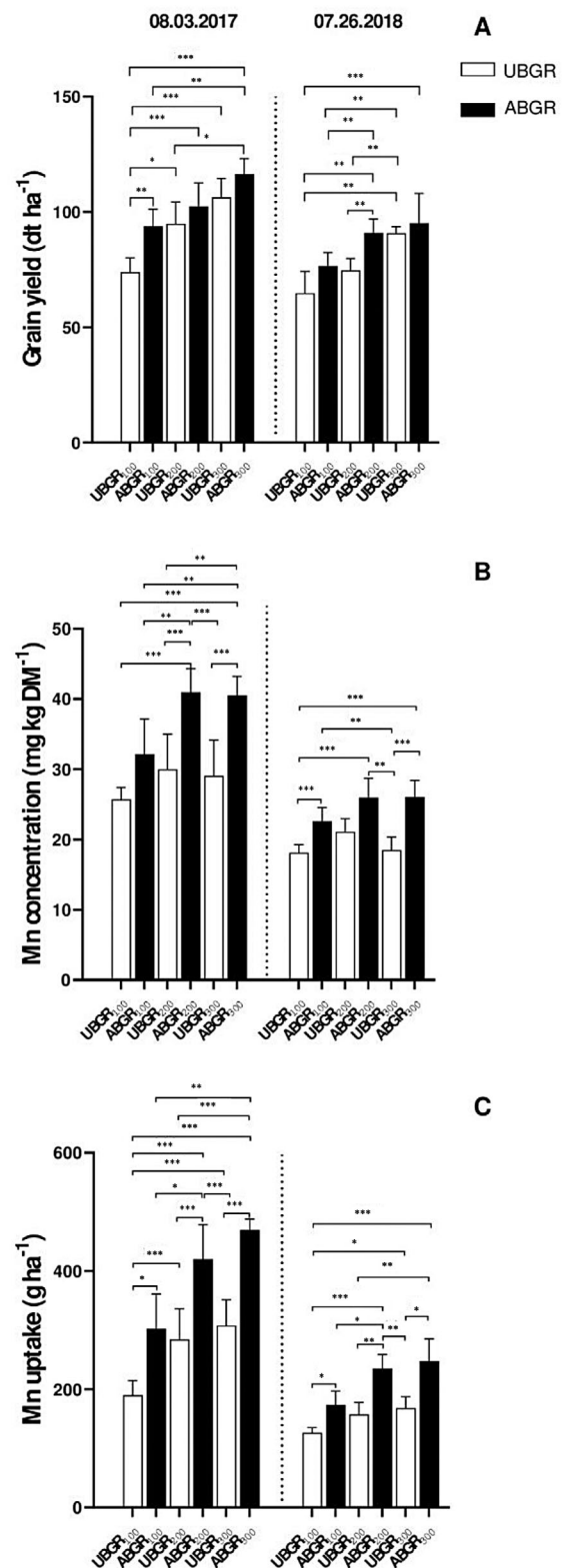


FIGURE 4 | (A) Grain yield in dt ha⁻¹, (B) manganese (Mn) concentration (mg kg DM⁻¹), and (C) Mn uptake (g ha⁻¹) of wheat harvested at growth stage BBCH 82 in 2017 and 2018. Treatments: untreated biogas residue (UBGR), acidified biogas residue (ABGR); subscript numbers indicate fertilizer level based on ammonia. Values are means (n = 4) ± SD (bars); asterisks indicate significant differences at ***p ≤ 0.001, **p ≤ 0.01, *p ≤ 0.05.

experimental years were relatively moderate. In their time series analyses, Haber (2008) determined variations of 25% in the P, Mg, and K contents of the BGR, which can be assumed to be transferable to Mn. In contrast, Dragicevic et al. (2018) found that the Mn concentration of a UBGR from a biogas plant fluctuated by up to 1.200% from 1 year to the next with the same ingestates. Häfner et al. (2022) compared the fertilizer effects of seven different types of UBGR, with Mn concentrations ranging from 102 to 662 mg kg⁻¹. The Mn concentration of a BGR is determined by the choice of ingestate. Poultry excrement has been found to contain particularly high Mn levels. For example, Kirchmann and Witter (1992) showed that poultry excrement contained Mn concentrations of 530 mg kg⁻¹, whereas pig excrement and cattle feces contained 247 and 154 mg kg⁻¹, respectively. Chen et al. (2013) observed Mn contents of 510 mg kg⁻¹ in dry dairy manure and 600 mg kg⁻¹ in beef manure. For pig manure, the fluctuation range is 280–740 mg kg⁻¹, depending on the growth stage of the pigs. Zirkler et al. (2014) studied the elemental composition of BGR with sewage sludge as the main the ingestate and found Mn contents between 100 and 300 mg kg⁻¹.

The water-soluble Mn content of the UBGR used in this field experiment was 4% and 6% in 2017 and 2018, respectively. This proportion aligns with the findings of Zhu et al. (2014), who determined 3.6% water-soluble Mn in sequential extractions of UBGR. Mackens et al. (2021) found a water-soluble Mn content of 6.5% in the UBGR. Chemical fractionations showed that approximately 55% of UBGR Mn is associated with carbonates (Zhu et al. 2014). The affinity of Mn to carbonates is considerably higher than that of Zn and Cu. Carbonates associated with UBGR were found to be 2% for Cu compounds and 11% for Zn (Zhu et al. 2014). This carbonate-associated fraction of Mn is characterized as reactive and, therefore, susceptible to pH changes (Tessier et al. 1979). It can be assumed that the Mn carbonates were dissolved during acidification, resulting in an increase in the water-soluble and directly plant-available Mn fractions in the ABGR to 28% and 29%, respectively. Investigations of electrolytic Mn residue have shown that an increase in the H₂SO₄ dose results in a further increase in the soluble Mn fraction of MnCO₃ (Tian et al. 2019). When the H₂SO₄ reacts with BGR carbonates, carbon dioxide (CO₂) is released and foam is produced (Fangueiro et al. 2015; Zirkler et al. 2014). The proportion of bicarbonate converted into CO₂ can be estimated at 70%–96% if the pH value is decreased by H₂SO₄ addition (Fangueiro et al. 2015; Hjorth et al. 2015; Stevens et al. 1989).

This carbonate dissolution effect occurs simultaneously with the dissolution of struvite, which has been described as a consequence of acidification that results in an increase in the solubility of the P, Mg, and Ca fractions (Fangueiro et al. 2015; Fordham and Schwertmann 1977; Güngör et al. 2007).

4.2 | Influence of Weather in the Two Contrasting Years

The plant availability of soil nutrients is strongly dependent on the weather conditions during the growing season. This is particularly evident in the results of this field trial series, which included 2 years with highly contrasting climatic conditions. The

weather conditions in two trial years differed considerably, both from each other and from the long-term average at this location. Although precipitation levels were below average from November 2016 to January 2017, they were above average during the same period from November 2017 to January 2018 (Figure 1). A total of 403 mm of precipitation was recorded from the beginning of the vegetation period in 2017 to the harvest. In 2018, precipitation levels were considerably lower, with only 200 mm recorded during the growing season. In addition, it can be postulated that the amount of fertilizer applied in the third application at the end of May was no longer effective in terms of yield, as only 21 mm of precipitation was recorded in June 2018. This was also reflected by clearly visible, dried BGR on the soil surface. In June 2017, there was comparatively high precipitation after the last fertilizer application (130 mm), facilitating infiltration into the soil. In contrast, 2018 was characterized by a pronounced pre-summer drought. Such conditions are conducive to low Mn acquisition by crops, particularly in the eastern brown earth area of northern Germany (Flüh 1988). These significant differences caused the large differences in Mn concentrations or Mn uptakes between the two experimental years. Shi et al. (2020) showed that grain Mn is positively correlated with annual precipitation in the regions of China with acidic soils but negatively correlated in the regions with calcareous soils. Plant availability of soil Mn is significantly influenced not only by soil pH but also by redox conditions in the soil (Norvell 1988). The considerable drought that occurred during the summer of 2018 is likely to have oxidized the soil Mn, rendering it incapable of being absorbed in high quantities by the plants. The pH analyses of the postharvest soil samples showed no significant differences between the treatments (data not shown). Consequently, it can be inferred that the BGR rather than the soil served as the primary source of plant Mn in this experiment.

As a result of the dilution effect at higher yields, the nutrient concentration in plants is often reduced or at best remains unchanged (Jarrell and Beverly 1981). Furthermore, the nutrient concentration in the biomass of the plants can also decrease during the growing season. For instance, in northern Germany, Flüh (1988) observed a continuous decrease in the Mn concentration in wheat from approximately 22–35 ppm at the beginning of May (tillering) to 12–22 ppm at the end of June (flowering). The literature provides yield limits for Mn in wheat as follows: Schilling and Kerschberger (2000) suggest that the Mn concentration at BBCH 42 should be between 20 and 140 mg Mn kg⁻¹ DM, whereas Breuer et al. (2003) stated 30–63 mg Mn kg⁻¹ DM at BBCH 42–45 is sufficient. The sampling in the current study (BBCH 77) was conducted at a much later stage than and is therefore not directly comparable with these earlier results. However, in both years and across all fertilizer levels, the Mn concentration was not below 20 mg Mn kg⁻¹ DM on average. Consequently, it can be assumed that the yield limits in this trial were not exceeded, even at BBCH 42, because of the previously described dilution effect.

The Mn balances for this study indicate that the three fertilizer levels exhibited significant surpluses in both trial years. In the ABGR treatments, the Mn balances were also positive, although the Mn surpluses were not as high as in UBGR. When considering the Mn bound in the root mass, it can be postulated that at least in ABGR₁₀₀ in 2017 more Mn was absorbed by the plant than was applied by ABGR.

For wheat grain Mn concentrations, our findings are consistent with those of previous studies, which reported Mn concentrations in wheat grains ranging from 5.9 to 49 mg kg⁻¹ (Hamnér and Kirchmann 2015), 4.1 to 48.5 mg kg⁻¹ (Marcar and Graham 1986), 37.8 to 68.3 mg kg⁻¹ (McCay-Buis et al. 1995), and 20.6 to 30.8 mg kg⁻¹ (Stepien et al. 2019). The Mn concentration of wheat grain in the ABGR treatments was consistently higher than that of UBGR treatments. These advantages include the ability to feed Mn-deficiency-sensitive livestock, as well as the production of seed. The current seed certification standards do not include Mn concentration as a quality criterion. However, McCay-Buis et al. (1995) showed that plants from seeds with higher Mn seed content were generally more vigorous and had significantly reduced infestations of take-all. Therefore, fertilization with ABGR could potentially benefit seed production. In general, the susceptibility to diseases caused by fungal pathogens is lower when the Mn supply is adequate (Huber and Wilhelm 1988). The use of ABGR could then, for example, result in savings on Mn dressing for the seed, or subsequent foliar fertilization can be omitted because the seed already contains sufficient amounts of Mn. A high Mn concentration in the grain has the advantage over dressing because the applied nutrients are frequently washed off and leached out of the root zone in wet-cool conditions (Marcar and Graham 1986).

The observed increase in yields across all ABGR treatments, despite the lack of statistical verification, is accompanied by a concurrent increase in Mn concentration of the harvested crop. This evidence suggests that ABGR application represents a viable approach for enhancing fertilizer efficiency, thereby also increasing the value of on-farm fertilizer. However, our first hypothesis must be rejected, as the observed increase in UBGR fertilization does not result in a reduction in Mn concentration in the wheat plant. Our second hypothesis is supported by the observation that the Mn uptake by grains was significantly higher than in the corresponding UBGR treatments at all ABGR fertilizer levels and in both experimental years.

5 | Conclusions

The acidification of BGR with H₂SO₄ has been demonstrated to improve the Mn fertilization effect relative to the raw residues. This was evidenced by a 2-year field trial conducted under widely differing environmental conditions, wherein the Mn status of winter wheat was improved in both study years through fertilization with acidified digestates. At the harvest of whole-crop silage in 2017, Mn uptake was increased by 55%, 62%, and 76% in the ABGR₁₀₀, ABGR₂₀₀, and ABGR₃₀₀ treatments, respectively, compared to the UBGR treatment. At the 2018 harvest, the increases were 84%, 73%, and 160%, respectively. Despite the fact that fully organic fertilization of winter wheat is not a common practice, this study provides valuable insights into the effects of this potential fertilization method. The efficiency-enhancing effect of acidification was particularly evident at the lowest fertilization level. In the first and second years of the trial, the whole-crop yield was 20% and 18% higher, respectively, in the ABGR₁₀₀ treatment. This suggests that a high initial application of ABGR to enhance Mn acquisition in combination with a second and/or third application of mineral N fertilizer would be optimal.

Future research should focus on the ABGR fertilization of rapeseed and winter barley, as these also require N fertilization in autumn. Even if the liquid manure is incorporated into the soil within an hour of application, the emission-reducing effect of acidification in August and September can be highly beneficial because of the warm weather conditions. The combination of S fertilization for rapeseed and the improved Mn supply for winter barley could be considered highly beneficial, as winter hardiness is improved and Mn deficiency can be compensated at the early stages of crop development. Future studies on this topic could have major implications for practical farm management, environmental protection, and sustainable resource use.

Acknowledgments

The project was funded by the Stiftung Schleswig-Holsteinische Landschaft, Kiel. Field trials were carried out in the framework of the Baltic Slurry Acidification (BSA) research project “Reducing nitrogen loss from livestock production by promoting the use of slurry acidification techniques in the Baltic Sea Region,” which was funded by the European Regional Development Fund in the framework of the European Union Interreg Baltic Sea Region Programme. The statistical advice of Prof. Dr. M. Hasler is gratefully acknowledged.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

References

- Bretz, F., T. Hothorn, and P. H. Westfall. 2011. *Multiple Comparisons Using R*. Chapman and Hall/CRC Press.
- Breuer, J., V. König, D. Merkel, et al. 2003. *Die Pflanzenanalyse zur Diagnose des Ernährungszustandes von Kulturpflanzen: Anwendung in Landwirtschaft, Gemüse- und Obstbau*. Agrimedia.
- Chen, M., Y. Cui, F. Bai, and J. Wang. 2013. “Effect of Two Biogas Residues’ Application on Copper and Zinc Fractionation and Release in Different Soils.” *Journal of Environmental Sciences* 25, no. 9: 1865–1873. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60246-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60246-0).
- Council of the European Communities. 1991. *Council Directive of 12 December 1991 Concerning the Protection of Waters Against Pollution Caused by Nitrates From Agricultural Sources*. European Union.
- Dou, Z., J. D. Toth, D. T. Galligan, F. C. Ramberg Jr., and J. D. Ferguson. 2000. “Laboratory Procedures for Characterizing Manure Phosphorus.” *Journal of Environmental Quality* 29, no. 2: 508–514. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900020019x>.
- Dragicevic, I., T. A. Sogn, and S. Eich-Greatorex. 2018. “Recycling of Biogas Digestates in Crop Production—Soil and Plant Trace Metal Content and Variability.” *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2: 45. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00045>.
- Dreyer, M., M. Wichmann, M. Rischen, et al. 2020. “Ammonium-Driven Nitrification Plays a Key Role in Increasing Mn Availability in Calcareous Soils.” *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 183, no. 3: 389–396. <https://doi.org/10.1002/jpln.201900131>.
- Eriksen, J., P. Sørensen, and L. Elsgaard. 2008. “The Fate of Sulfate in Acidified Pig Slurry During Storage and Following Application to

- Cropped Soil." *Journal of Environmental Quality* 37, no. 1: 280–286. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0317>.
- Fachverband Biogas e.V. 2019. *Düngen mit Gärprodukten*. FNR.
- Fangueiro, D., M. Hjorth, and F. Gioelli. 2015. "Acidification of Animal Slurry – A Review." *Journal of Environmental Management* 149: 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.001>.
- Flüh, M. 1988. "Untersuchung zur Verbesserung der Diagnose der Mangan-Versorgung von Getreidepflanzen und Ackerböden in Schleswig-Holstein." PhD thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- Fordham, A. W., and U. Schwertmann. 1977. "Composition and Reactions of Liquid Manure (Gülle), With Particular Reference to Phosphate: III. PH-Buffering Capacity and Organic Components." *Journal of Environment Quality* 6: 140–144. <https://doi.org/10.2134/jeq1977.00472425000600020008x>.
- Głowacka, A., B. Szostak, and R. Klebaniuk. 2020. "Effect of Biogas Digestate and Mineral Fertilisation on the Soil Properties and Yield and Nutritional Value of Switchgrass Forage." *Agronomy* 10, no. 4: 490. <https://doi.org/10.3390/agronomy10040490>.
- Güngör, K., A. Jürgensen, and K. G. Karthikeyan. 2007. "Determination of Phosphorus Speciation in Dairy Manure Using XRD and XANES Spectroscopy." *Journal of Environmental Quality* 36, no. 6: 1856–1863. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0563>.
- Haber, N. 2008. "Inhaltsstoffe von Gärprodukten und Möglichkeiten zu Ihrer Geordneten Landwirtschaftlichen Verwertung." In *LTZ Augustenberg. Projektbericht, Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg*. Karlsruhe, des Ministeriums für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg.
- Häfner, F., J. Hartung, and K. Möller. 2022. "Digestate Composition Affecting N Fertiliser Value and C Mineralisation." *Waste and Biomass Valorization* 13, no. 8: 3445–3462. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01723-y>.
- Hamné, K., and H. Kirchmann. 2015. "Trace Element Concentrations in Cereal Grain of Long-Term Field Trials With Organic Fertilizer in Sweden." *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 103, no. 3: 347–358. <https://doi.org/10.1007/s10705-015-9749-7>.
- Hjorth, M., G. Cocolo, K. Jonassen, L. Abildgaard, and S. G. Sommer. 2015. "Continuous In-House Acidification Affecting Animal Slurry Composition." *Biosystems Engineering* 132: 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2015.02.009>.
- Huber, D. M., and N. S. Wilhelm. 1988. "The Role of manganese in Resistance to Plant Diseases." In *Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' Held at Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event*, edited by R. D. Graham, R. J. Hannam, and N.C. Uren, 155–173. Kluwer.
- Husted, S., M. U. Thomsen, M. Mattsson, and J. K. Schjoerring. 2005. "Influence of Nitrogen and Sulphur Form on Manganese Acquisition by Barley (Shape *Hordeum vulgare*)." *Plant and Soil* 268, no. 1: 309–317. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-0317-1>.
- Jarrell, W. M., and R. B. Beverly. 1981. "The Dilution Effect in Plant Nutrition Studies." *Advances in Agronomy* 34: 197–224. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60887-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60887-1).
- Kai, P., P. Pedersen, J. E. Jensen, M. N. Hansen, and S. G. Sommer. 2008. "A Whole-Farm Assessment of the Efficacy of Slurry Acidification in Reducing Ammonia Emissions." *European Journal of Agronomy* 28, no. 2: 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2007.06.004>.
- Kirchmann, H., and E. Witter. 1992. "Composition of Fresh, Aerobic and Anaerobic Farm Animal Dungs." *Bioresource Technology* 40, no. 2: 137–142. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90199-8](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90199-8).
- Koszel, M., S. Parafiniuk, A. Szparaga, et al. 2020. "Impact of Digestate Application as a Fertilizer on the Yield and Quality of Winter Rape Seed." *Agronomy* 10, no. 6: 878. <https://doi.org/10.3390/agronomy10>.
- Laird, N. M., and J. H. Ware. 1982. "Random-Effects Models for Longitudinal Data." *Biometrics* 38: 963–974. <https://doi.org/10.2307/2529876>.
- Li, Y., D. L. Jones, Q. Chen, T. Ge, and D. R. Chadwick. 2020. "Acidification and anaerobic Digestion Change the Phosphorus Forms and Distribution in Particle Fractions of Cattle Slurry and Phosphorus Dynamics in Soil After Application." *Biosystems Engineering* 200: 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2020.09.005>.
- Mackens, J. T., B. M. Görlach, and K. H. Mühling. 2021. "Acidified Biogas Residues Improve Nutrient Uptake and Growth of Young Maize." *Agronomy* 11, no. 2: 344. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020344>.
- Marcar, N. E., and R. D. Graham. 1986. "Effect of Seed Manganese Content on the Growth of Wheat (*Triticum aestivum*) Under Manganese Deficiency." *Plant and Soil* 96, no. 2: 165–173. <https://doi.org/10.1007/BF02374761>.
- McCay-Buis, T. S., D. M. Huber, R. D. Graham, J. D. Phillips, and K. E. Miskin. 1995. "Manganese Seed Content and Take-All of Cereals." *Journal of Plant Nutrition* 18, no. 8: 1711–1721. <https://doi.org/10.1080/01904169509365016>.
- Meier, U. 2018. *Entwicklungsstadien Mono- und Dikotyler Pflanzen: BBCH Monografie*. Open Agrar Repositorium. <https://doi.org/10.5073/20180906-075119>.
- Möller, K., and T. Müller. 2012. "Effects of Anaerobic Digestion on Digestate Nutrient Availability and Crop Growth: A Review." *Engineering in Life Sciences* 12, no. 3: 242–257. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>.
- Murphy, J. A. M. E. S., and J. P. Riley. 1962. "A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters." *Analytica Chimica Acta* 27: 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5).
- Nakagawa, S., and H. Schielzeth. 2013. "A General and Simple Method for Obtaining R^2 From Generalized Linear Mixed-Effects Models." *Methods in Ecology and Evolution* 4, no. 2: 133–142. <https://doi.org/10.1111/j.2041-210x.2012.00261.x>.
- Neerackal, G. M., P. M. Ndegwa, J. H. Harrison, and H. S. Joo. 2017. "Manure-pH Management for Mitigating Ammonia Emissions From Dairy Barns and Liquid Manure Storages." *Applied Engineering in Agriculture* 33, no. 2: 235–242. <https://doi.org/10.13031/aea.11877>.
- Norvell, W. A. 1988. "Inorganic Reactions of Manganese in Soils." In *Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' Held at Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event*, edited by R. D. Graham, R. J. Hannam, and N. C. Uren, 37–58. Kluwer.
- Petersen, S. O., A. J. Andersen, and J. Eriksen. 2012. "Effects of Cattle Slurry Acidification on Ammonia and Methane Evolution During Storage." *Journal of Environmental Quality* 41, no. 1: 88–94. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0184>.
- Prays, N., and M. Kaupenjohann. 2016. "Initial Effects of Differently Treated Biogas Residues From Municipal and Industrial Wastes on Spring Barley Yield Formation." *PLoS ONE* 11, no. 4: e0154232. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154232>.
- R Core Team. 2024. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing.
- Schilling, G., and M. Kerschberger. 2000. *Pflanzenernährung und Düngung*. Ulmer.
- Shi, M., S. Hou, Y. Sun, et al. 2020. "Regional Wheat Grain Manganese and Its Potential Risks Affected by Soil pH and Precipitation." *Journal of Cleaner Production* 264: 121677. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121677>.
- Stepien, A., K. Wojtkowiak, R. Pietrzak-Fiecko, M. Zalewska, and M. Grzywinska-Rapca. 2019. "Effect of Manganese and Nitrogen Fertilization on the Content of Some Essential Micronutrients and Composition of Fatty Acids in Winter Wheat Grain." *Chilean Journal of Agricultural Research* 79, no. 4: 616–627. <https://doi.org/10.4067/S0718-58392019000400616>.

- Stevens, R. J., R. J. Laughlin, and J. P. Frost. 1989. "Effect of Acidification With Sulphuric Acid on the Volatilization of Ammonia From Cow and Pig Slurries." *Journal of Agricultural Science* 113, no. 3: 389–395. <https://doi.org/10.1017/S0021859600070106>.
- Tessier, A. P. G. C., P. G. Campbell, and M. J. A. C. Bisson. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." *Analytical Chemistry* 51, no. 7: 844–851.
- Tian, Y., J. Shu, M. Chen, et al. 2019. "Manganese and Ammonia Nitrogen Recovery From Electrolytic Manganese Residue by Electric Field Enhanced Leaching." *Journal of Cleaner Production* 236: 117708. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117708>.
- Verbeke, G., and G. Molenberghs. 2000. *Linear Mixed Models for Longitudinal Data*. Springer.
- Zhang, H., and J. Schroder. 2014. "Animal Manure Production and Utilization in the US." In *Applied Manure and Nutrient Chemistry for Sustainable Agriculture and Environment*, edited by Z. He and H. Zhang, 1–21. Springer Netherlands.
- Zhu, N.-M., L. Qiang, X. J. Guo, H. Zhang, and Y. Deng. 2014. "Sequential Extraction of Anaerobic Digestate Sludge for the Determination of Partitioning of Heavy Metals." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 102: 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.12.033>.
- Zirkler, D., A. Peters, and M. Kaupenjohann. 2014. "Elemental Composition of Biogas Residues: Variability and Alteration During Anaerobic Digestion." *Biomass and Bioenergy* 67: 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.021>.

Supporting Information

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section.

Supporting Information file 1: [jpln70030-sup-0001-SuppMat.pdf](#)

Table S1. Significance level of the conducted ANOVA of the whole crop silage parameter. Untreated biogas residue (UBGR) and acidified biogas residue (ABGR). Subscript numbers indicate fertilizer level based on ammonia.

P- value of whole crop yield					
2017					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	< 0.001	0.54084	< 0.001	0.00488	0.02214
ABGR ₁₀₀		0.88747	0.75759	0.16005	0.86222
UBGR ₂₀₀			0.53220	0.99812	0.55414
ABRR ₂₀₀				0.16657	0.99744
UBGR ₃₀₀					0.58975
2018					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.01981	0.02806	0.00539	0.07927	0.00175
ABGR ₁₀₀		0.94482	0.28757	0.42125	0.03073
UBGR ₂₀₀			0.86352	0.76001	0.15973
ABRR ₂₀₀				0.99680	0.75930
UBGR ₃₀₀					0.99965
P-value of Mn concentration of whole crops					
2017					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.10454	0.82050	0.00545	0.80117	< 0.001
ABGR ₁₀₀		0.84540	0.20768	0.87620	0.04082
UBGR ₂₀₀			0.04429	1.0	0.00684
ABRR ₂₀₀				0.04878	0.99965
UBGR ₃₀₀					0.00768
2018					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.19223	1.0	0.39143	0.99992	< 0.001
ABGR ₁₀₀		0.01789	0.99994	0.00741	0.01366
UBGR ₂₀₀			0.07328	0.06729	< 0.001
ABRR ₂₀₀				0.03368	0.00480
UBGR ₃₀₀					< 0.001
P-value of Mn uptake of whole crops					
2017					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.0327	0.7269	< 0.01	0.4600	0.0170
ABGR ₁₀₀		0.3374	0.0228	0.1906	0.2226
UBGR ₂₀₀			< 0.01	1.0	0.0723
ABRR ₂₀₀				< 0.01	0.9962
UBGR ₃₀₀					0.0819
2018					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.00497	0.86781	0.03178	0.67927	0.00226
ABGR ₁₀₀		< 0.001	0.97961	0.92114	0.04139
UBGR ₂₀₀			0.06275	0.95577	0.00388
ABRR ₂₀₀				0.71364	0.16200
UBGR ₃₀₀					0.02157

Table S2. Significance level of the conducted ANOVA of the grain parameter. Untreated biogas residue (UBGR) and acidified biogas residue (ABGR). Subscript numbers indicate fertilizer level based on ammonia.

P-value of grain yield					
2017					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.00180	0.01705	< 0.001	< 0.001	< 0.001
ABGR ₁₀₀		1.0	0.76030	0.17933	0.00433
UBGR ₂₀₀			0.94478	0.55901	0.04070
ABRR ₂₀₀				0.99813	0.32674
UBGR ₃₀₀					0.57764
2018					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.4912	0.6751	< 0.01	< 0.01	0.0435
ABGR ₁₀₀		0.8498	< 0.01	< 0.01	0.1945
UBGR ₂₀₀			< 0.01	< 0.01	0.1083
ABRR ₂₀₀				1.0	0.9992
UBGR ₃₀₀					0.9994
P-value of grain Mn concentration					
2017					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.10172	0.70330	< 0.001	0.70745	< 0.001
ABGR ₁₀₀		0.99479	0.00169	0.89367	0.00233
UBGR ₂₀₀			0.00155	0.99999	0.00205
ABRR ₂₀₀				< 0.001	0.97405
UBGR ₃₀₀					< 0.001
2018					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	< 0.001	0.32800	< 0.001	0.99946	< 0.001
ABGR ₁₀₀		0.96179	0.49332	0.00647	0.16430
UBGR ₂₀₀			0.27341	0.68732	0.11358
ABRR ₂₀₀				0.00468	1.0
UBGR ₃₀₀					< 0.001
P-value of grain Mn uptake					
2017					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.02037	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
ABGR ₁₀₀		0.99936	0.02401	1.0	0.00164
UBGR ₂₀₀			< 0.001	0.82678	< 0.001
ABRR ₂₀₀				< 0.001	0.59420
UBGR ₃₀₀					< 0.001
2018					
	ABGR ₁₀₀	UBGR ₂₀₀	ABGR ₂₀₀	UBGR ₃₀₀	ABGR ₃₀₀
UBGR ₁₀₀	0.01738	0.12431	< 0.001	0.01335	< 0.001
ABGR ₁₀₀		0.97043	0.02239	0.99998	0.05385
UBGR ₂₀₀			0.00110	0.99617	0.00782
ABRR ₂₀₀				0.00499	0.99966
UBGR ₃₀₀					0.02291

4. Abschließende Diskussion

In der Diskussion werden die Ergebnisse der Kapitel 2 und 3 gemeinsam behandelt, um eine abschließende und umfassende Bewertung der Düngeeigenschaften von angesäuerten Gärresten aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen zu ermöglichen und Schlussfolgerungen für die zukünftige Forschung abzuleiten.

4.1 Hintergrund

Die anthropogenen Emissionen von reaktivem Stickstoff (N) überschreiten bereits jetzt die Belastungsgrenze der Erde erheblich (Umweltbundesamt 2014). Daher müssen alle potenziellen Maßnahmen zur Reduktion der N-Emissionen geprüft werden.

Die NEC-Richtlinie (Richtlinie (EU) 2016/2284) fordert bis zum Jahr 2030 eine Reduktion der Ammoniakemissionen um 29 % im Vergleich zum Referenzjahr 2005. In Deutschland ist die Landwirtschaft für 95 % der NH_3 -Emissionen verantwortlich, wobei der größte Teil auf die Tierhaltung zurückzuführen ist (Haenel et al. 2018).

In einem Gutachten zur Ansäuerung von Gülle schreibt das Umweltbundesamt:

„Die erhebliche Reduktion der Ammoniakemissionen durch die Ansäuerung von Gülle mit Schwefelsäure ist zweifelsfrei bewiesen. Die Ansäuerung zählt zu den effektivsten Maßnahmen zur Emissionsminderung im Stall, bei der Lagerung und während der Ausbringung von Gülle. Bei der Ausbringung erzielt diese Methode Reduktionen der Ammoniakverdunstung, die vergleichbar mit denen der Gülleinjektion sind“ (Umweltbundesamt 2019).

Die Ansäuerung von Gülle im Stall wird laut der Richtlinie 2010/75/EU als „beste verfügbare Technik“ zur Reduktion von Ammoniakemissionen anerkannt. Untersuchungen der multinationalen Verifizierung von Umwelttechnologien in der Landwirtschaft (VERA) belegen, dass durch den Einsatz dieser Technologie die NH_3 -Emissionen in Mastschweineställen um 64 % gesenkt werden können. Das Verfahren basiert auf der

Absenkung des pH-Wertes durch Zugabe von Säure, wodurch das NH_4/NH_3 -Gleichgewicht zugunsten von NH_4 verschoben wird und somit die NH_3 -Emissionen vermindert werden. Hierbei wird meistens H_2SO_4 verwendet, da auf die Weise die kostengünstigste Säure eingesetzt wird, gasförmige Emissionen reduziert werden und den Kulturpflanzen S zugeführt wird (Eriksen et al. 2008). Die Gülle wird entweder im Stall, bei der Lagerung oder während der Ausbringung angesäuert. In Mastschweineeställen wird die Gülle aus dem Stall in einen Mischbehälter gepumpt, wo unter ständigem Rühren Säure hinzugefügt wird. Anschließend wird ein Teil der Gülle zurück in den Stall und der andere Teil ins Lager gepumpt.

4.2 Einfluss der Ansäuerung auf die gelösten Nährelemente im Gärrest

Um die Effekte auf die Düngewirkung der angesäuerten Gärreste zu charakterisieren, wurden die in den Gefäß- und Feldversuchen genutzten Gärreste sowohl vor der Säurebehandlung als auch nach der abschließenden Ansäuerung auf den Ziel pH-Wert von 5,5 hinsichtlich der Wasserlöslichkeit untersucht. Generell liegen die in dieser Arbeit verwendeten Gärreste bezüglich ihrer Inhaltsstoffe und der pH-Werte im Bereich von üblichen Praxisbiogasanlagen im landwirtschaftlichen Sektor, die mit Rindergülle als Co-Substrat betrieben werden (Bachmann 2012; Zirkler et al. 2014; Kluge et al. 2008; Finzi et al. 2024; Abubaker et al. 2015).

Die Absenkung des pH-Wertes mittels Zugabe von H_2SO_4 hat vielfältige Wirkungen auf die Löslichkeit der Pflanzennährstoffe im Gärrest (vgl. Kapitel 2, Tabelle 2 und Kapitel 3, Abbildung 2).

Eine besondere Rolle kommt bei der Düngung wegen seiner umweltsensiblen Wirkungen in Gewässern dem Phosphat zu. Dabei sind die Bindungsformen in organischen Nährstoffträgern sehr vielfältig (Pagliari et al. 2020).

Die P-Quantität und P-Qualität (in diesem Fall die Löslichkeit) im Wirtschaftsdünger ist abhängig von Tier- und Nutzungsart, Rasse, Tialter, Fütterung sowie Lagerung des

Düngers (Pagliari 2014). In einer Studie von Nair et al. (2003) wurden beispielsweise Gesamt-P-Konzentrationen von ca. 6.000 mg kg^{-1} in der Gülle von Fleischrindern gemessen, während in der Gülle laktierender Milchkühe ca. 8.000 mg kg^{-1} Gesamt-P gemessen wurde. In der Gülle der Fleischrinder waren 24 % des Gesamt-P der labilen Fraktion zuzuordnen und 38% waren an Ca und Mg sorbiert. Bei den Milchkühen waren hingegen 61 % des Gesamt-P an Ca und Mg sorbiert und lediglich 5 % konnten der labilen Fraktion zugerechnet werden. Ajiboye et al. (2007) zeigen, dass beim anorganischen P in der Milchkühgülle Brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) das dominierende P-Mineral ist, während in der Gülle von Fleischrindern sowohl Brushit als auch Struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) vorkommen. In Schweinegülle ist neben Brushit und Struvit auch Variscit ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) von Bedeutung.

Die Vergärung hat neben der pH-Wert Erhöhung auch vielfältige Einflüsse auf die P-Fraktionierung bzw. die Löslichkeit im Gärrückstand. In einer Studie von Güngör et al. (2007) wurde nachgewiesen, dass bei der Vergärung von Milchviehgülle der Anteil des Struvits von 43 % auf 78 % vom Gesamt-P steigt. Gleichzeitig kam es zu einer Verschiebung innerhalb der Ca-P-Fractionen vom schlecht wasserlöslichen Brushit zum wasserunlöslichen Hydroxylapatit. Ergebnisse von Li et al. (2020) zeigen bei einer Rindergülle einen wasserlöslichen anorganischen P-Anteil von ca. 23 % des Gesamt-P. Durch Vergärung im Biogasfermenter reduzierte sich dieser wasserlösliche anorganische P-Anteil auf <10 %. Wurde die Rindergülle angesäuert, stieg dagegen der wasserlösliche anorganische P-Anteil auf ca. 45 %. Eine Ansäuerung des Gärrestes erfolgte in dieser Studie jedoch nicht (ebd.).

Die Ansäuerung der untersuchten Gärreste für die Gefäß- und Feldversuche dieser Arbeit bewirkte signifikante Steigerungen der Wasserlöslichkeit der Makronährelemente P, Ca, und Mg (Kapitel 2, Tabelle 2 und Kapitel 3 Abbildung 2). Der Anteil des wasserlöslichen anorganischem P war mit 15 % beim Gärrest des Gefäßversuches im Mais auf dem Niveau von Li et al. (2020) und stieg infolge der Ansäuerung auf einen Anteil von 44 % an. Dies lässt darauf schließen, dass die zuvor schlecht löslichen P-Mineralen, wie Struvit oder

Brushit erneut in Lösung gehen. Untersuchungen von Hjorth et al. (2015) mit angesäuerter Schweinegülle und von Pedersen et al. (2017) mit angesäuerter Rindergülle belegen diese Ergebnisse. Allerdings ist zu beachten, dass durch die Pufferung des pH-Wertes im Gärrest der pH-Wert nach der Ansäuerung und Aufbringung als Düngemittel auf den Boden auch zügig wieder ansteigt, was wiederum zu erneuten Sorptionsvorgängen führt. Regueiro et al. (2016) berichten bspw., dass bei angesäuerter Gülle im Lager sowohl der pH-Wert als auch die lösliche P-Fraktion nach 20 Tagen wieder den initialen Zustand erreichen. Das wäre allerdings bei einer Aufbringung auf die landwirtschaftliche Nutzfläche nicht mehr von Relevanz.

Im Falle des im Gefäßversuchs eingesetzten Gärrests (Kapitel 2) ist davon jedoch nicht auszugehen, dass der pH-Wert des Gärrests wieder angestiegen ist, da hier die in Kapitel 1 beschriebene „Ansäuerung im Lager“ simuliert wurde. Der pH-Wert für den Versuch mit Mais in Mitscherlichgefäßen wurde bereits am Vortag mehrfach auf den Ziel-pH-Wert von 5,5 abgesenkt, wodurch das Puffersystem im Gärrest nahezu aufgebraucht wurde. Bei den Feldversuchen im Winterweizen wurde hingegen mittels modifizierten Gießkannen die „Ansäuerung im Feld“ simuliert.

Bei der Zugabe der Säure in die Gärreste oder die Gülle reagiert die Säure mit den darin enthaltenen Carbonaten und es entsteht Schaum durch die Bildung von CO_2 (Zirkler et al. 2014; Fangueiro et al. 2015). Dabei kann während der Ansäuerung, je nach angestrebtem Ziel-pH-Wert, der Anteil der Bicarbonate, die in CO_2 umgewandelt werden, zwischen 70 und 96 % betragen (Fangueiro et al. 2015; Stevens et al. 1989; Hjorth et al. 2015).

Bei den Mikronährelementen in Gärresten hat insbesondere Mn eine hohe Affinität, sich an Carbonate zu binden. Dabei beträgt der Anteil der Mn-Carbonate ca. 55 % des im Gärrest enthaltenen Mn. Beim Cu sind es lediglich 2 % und beim Zn 11 % (Zhu et al. 2014). Dieser Zusammenhang erklärt die besonders starke Steigerung der löslichen Mn-Fractionen in den untersuchten Gärresten, die infolge der Ansäuerung um den Faktor 5 – 10 erhöht war im Vergleich zu den Ausgangsgärresten (Kapitel 2, Tabelle 2; Kapitel 3, Abbildung 2).

4.3 Nährstoffeffizienz im Gefäßversuch mit Silomais zur Beurteilung der Düngewirkung angesäuerter Gärreste

Aus Gründen der Ressourcenschonung und der Vermeidung von Nährstoffeinträgen in sensible Habitate basiert eine nachhaltige Landwirtschaft auf einer effizienten Nutzung von Nährstoffen im Pflanzenbau. Aus Sicht der Pflanzenernährung definiert Steffens (2000) drei Strategien für den sparsamen Einsatz von Pflanzennährstoffen: Nährstoffeffizienz, Düngemittleffizienz und Kreislaufwirtschaft. Der Einsatz von angesäuerten Gärresten im Pflanzenbau entspricht dabei diesen drei Strategien.

Die (zeitliche) Wirkung von Wirtschaftsdüngemitteln ist allerdings in der praktischen Landwirtschaft im Vergleich zu Mineraldünger schwer abzuschätzen, da für die Mineralisation der Nährstoffe im Boden bspw. die Temperatur und der Wassergehalt maßgeblich sind (Imran et al. 2013; Engels und Marschner 1992). Daher kann bei ungünstigen Bedingungen im Boden die Nachlieferung der Pflanzennährstoffe aus den applizierten Wirtschaftsdüngern nicht zum erforderlichen Wachstum der Nutzpflanzen führen, wodurch einerseits der Bestand sein Ertragspotenzial nicht vollumfänglich erreicht. Andererseits können durch spät einsetzende Mineralisationsschübe Nährstoffüberschüsse auf der Fläche verbleiben, die ggf. dann über Auswaschung außerhalb des Wurzelraumes bis ins Grundwasser den Nutzpflanzen nicht mehr zur Verfügung stehen. Beim Maisanbau ist dieser Effekt in nasskalten Frühjahren häufig zu beobachten, weil hier die Bodenphosphate nicht bedarfsgerecht für die Maispflanzen nachgeliefert werden. Die Jugendentwicklung des Bestandes ist dann gehemmt, wodurch sich unter Umständen die Verzögerung des Wachstums bis hin zur Ernte durch Ertragsdepression widerspiegelt. Trotz bedarfsgerechter und düngeverordnungskonformer Düngung des Bestandes spiegelt sich dies nach der Ernte im Herbst durch hohe $N_{\min}$ -Werte wider.

Die im Gefäßversuch belegten Ergebnisse (Kapitel 2, Abbildung 2) zeigen, dass die Ansäuerung von Gärresten zu einer verbesserten Jugendentwicklung von Silomais führt. Da die aufgebrauchten Gärreste unmittelbar nach der Aufbringung in den Boden

eingearbeitet wurden, ist davon auszugehen, dass gasförmige N-Verluste bei den nicht angesäuerten Gärrestdüngungen nicht von Relevanz waren und N-Düngung daher vergleichbar war. Die Effekte der Düngung müssen sich daher auf die anderen Nährstoffe der Gärreste bzw. der angesäuerten Gärreste beziehen.

Die verbesserte Jugendentwicklung lässt sich insbesondere durch die gesteigerte P-Düngewirkung begründen. Bachmann (2012) zeigte, dass die P-Löslichkeit von verschiedenen Ausgangssubstraten, wie beispielsweise Rinder- und Schweinegülle, aber auch bei unterschiedlichen nachwachsenden Rohstoffen, infolge der anaeroben Vergärung in Biogasanlagen reduziert wird. Unsere Ergebnisse zeigen, dass dieser Effekt durch die Säurezugabe in Gärreste umgekehrt wird und dass auf diese Weise Dünge-P aus angesäuerten Gärresten besser in Ertrag umgesetzt wird. Dies ist für eine bedarfs- und umweltgerechte Düngung besonders wichtig, da der P-Vorrat aus dem Saatkorn des Mais bereits nach einer Woche Wachstum aufgebraucht ist und der Boden für weiteres Wachstum P nachliefern muss (Nadeem et al. 2011). Bereits nach zwei Wochen Wachstum unter P-Mangelbedingungen zeigen Maispflanzen eine Wachstumsreduktion von ca. 20 % im Vergleich zu optimal versorgten Pflanzen (Görlach und Mühling 2021). Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer optimierten P-Düngung im Maisanbau.

Die Düngerversuche in Mitscherlichgefäßen konnten zeigen, dass der Effekt der Steigerung der P-Löslichkeit nicht nur in den Gärresten selbst auftritt, sondern dass nach der Düngung auch das Maiswachstum in den ersten acht Wochen im Vergleich zu den nicht angesäuerten Varianten, aber auch im Vergleich zu den mineralisch gedüngten Varianten am höchsten war (Kapitel 2, Abbildung 2.). Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Pedersen et al. (2017), die lediglich bei stark angesäuerte Rindergülle (pH 3,8) signifikante Steigerungen beim Mais im Jugendstadium zeigen konnten - allerdings wurde in dem Versuch eine Gülledepot-Düngung im Gefäßversuch unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt.

Um die P-Düngewirkung der eingesetzten Düngemittel (NPK-Mineraldünger, Gärrest und angesäuerter Gärrest jeweils in zwei Dünge­stufen) im Gefäßversuch zu charakterisieren, wurde die relative P-Aufnahmeeffektivität (RPE) berechnet (vgl. Kapitel 2). Mit dieser Kennzahl lassen sich unterschiedliche P-Düngemittel vergleichen (Cabeza et al. 2011). Die RPE der 200 mg P-Dünge­stufe der angesäuerten Variante entsprach 212 % der mineralischen P-Dünge­stufe. Auch die RPE der 400 mg P-Dünge­stufe war mit 146 % deutlich effektiver als die mineralische Vergleichsdüngung. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die mit angesäuerten Gärresten gedüngten Maispflanzen der 200 mg Dünge­stufe höhere P-Aufnahmen bewirkten als die der 400 mg P Dünge­ung der Mineraldüngung und der nicht angesäuerten Gärrestdüngung dieser Dünge­stufe (Kapitel 2, Tabelle 3).

Beachtlich ist, dass bereits nach acht Wochen 55 % des zugeführten, löslichen P bei der angesäuerten 200 mg Dünge­stufe von den Maispflanzen in den Spross aufgenommen wurde. Die P-Aufnahme für der Einbau in die Wurzelbiomasse wurde in dieser Arbeit jedoch nicht berücksichtigt. Außerdem kommt noch die P-Aufnahme im weiteren Verlauf des Wachstums bis hin zur Seneszenz hinzu, wodurch gemutmaß­et werden kann, dass das im angesäuerten Gärrest zugeführte lösliche P vollumfänglich in Ertrag umgewandelt wird. Auffällig ist in diesem Zusammen­hang, dass nach Aufbringung der Düngemittel lediglich 5 – 30 % des löslichen Dünge-P von der Pflanze aufgenommen bzw. entzogen werden, sodass etwa 70 – 95 % für die Folgekulturen auf der Fläche verbleiben (Hedley und McLaughlin 2005; Bolland und Gilkes 1998). Diese löslichen P-Komponenten sind dann im Falle von Verlagerung, bspw. über Erosion oder Oberflächenabfluss nach Starkregen, verantwortlich für die Eutrophierung im angrenzenden Gewässer (Smith et al. 2001; Kleinman et al. 2005). Daher ist die gesteigerte P-Aufnahme der angesäuerten Gärreste als positiver Effekt im Sinne einer gewässerschonenden Landbewirtschaftung zu bewerten.

Die Ergebnisse des Gefäßversuchs belegen auch, dass die Düngung mit angesäuerten Gärresten eine erhebliche Effizienzsteigerung bezüglich der P-Aufnahme bewirkt. Dies ist besonders vor dem Hintergrund der ressourcenschonenden Düngung von Bedeutung, da

in diesem Fall die Hälfte des angesäuerten Gärrestes nahezu dieselben P-Entzüge generiert, wie die 400 mg P-Düngung (Tabelle 3, Kapitel 2). Dies bedeutet nicht nur Einsparpotential bei der Düngung, wie bspw. die Reduktion der zum Feld bewegten Tonnagen Gärrest zum Feld und der Reduktion der mineralischen Unterfußdüngung. Es hätte auch den positiven Effekt, dass auf hoch mit P versorgten Standorten im Rahmen der Fruchtfolgedüngung die Düngung mit wirtschaftseigenen Düngemitteln so effizient wie möglich erfolgt und auf diese Weise die P-Flächenbilanz verbessert wird. Das Düngerecht gibt vor, dass auf Schlägen bzw. Bewirtschaftungseinheiten mit Bodenphosphatgehalten $> 25 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ } 100 \text{ g}^{-1} \text{ Boden}$ (nach DL-Methode) nur die Höhe der voraussichtlichen Abfuhr (§ 3 Abs. 6 DüV) gedüngt werden darf. Auf diesen hoch versorgten Flächen ist dann der P-Gehalt im Wirtschaftsdünger der begrenzende Faktor, der die Menge des aufzubringenden Wirtschaftsdüngers limitiert und nicht der Stickstoff. In diesem Fall müsste dann eine mineralische N-Ergänzungsdüngung erfolgen, um den N-Bedarf des Maises für den angestrebten Ertrag zu decken. Diese Düngemaßnahme würde dann entsprechend Kosten verursachen, die der Futterbaubetrieb wieder generieren muss.

4.4 Einfluss der Düngung von Winterweizen mit angesäuerter Gärresten im Feldversuch

Im Gefäßversuch mit Mais konnten signifikante Zunahmen beim Wachstum im Jugendstadium und bei der Aufnahme von Mn festgestellt werden (Kapitel 2). Hohe Dosierungen von unbehandeltem Gärrest führten zu signifikanten Absenkungen der Mn-Aufnahme der Maispflanzen, während die Behandlung mit angesäuertem Gärrest zu signifikanten Steigerungen führte (vgl. Abbildung 3 und Tabelle 3, Kapitel 2).

Bei den Gefäßversuchen kann durch die direkte Einarbeitung der aufgebrauchten Gärreste davon ausgegangen werden, dass gasförmige N-Verluste nicht relevant waren, um Ursache für Wachstumseffekte zwischen den angesäuerten und den nicht angesäuerten

Varianten zu sein. Im Feldversuch mit Weizen wurde die Schleppschlauchmethode mittels modifizierter Gießkannen nachgestellt, um eine bodennahe Aufbringung zu gewährleisten. Diese Methode ist zwar emissionsmindernd, dennoch ist davon auszugehen, dass N-Verluste in Form von NH_3 und N_2O zur unterschiedlichen N-Ernährung des Weizens führte. Daher ist N ein wesentlicher Faktor bei den positiven Effekten auf den Ertrag bei den angesäuerten Varianten. Unweit des Weizenversuchs wurde auch ein Versuch im Dauergrünland durchgeführt, bei dem dieselben Gärreste wie in diesem Weizenversuch verwendet wurden. Dabei konnten die NH_3 -Verluste durch Ansäuerung um das Dreifache reduziert werden (Nyameasem et al. 2024).

Da Mn-Mangel im Getreideanbau Schleswig-Holsteins ein ertragslimitierender Faktor ist (Dreyer et al. 2020), wurden die Effekte der Düngung von Gärresten bzw. der mit angesäuerten Gärresten im Winterweizen im östlichen Hügelland geprüft.

Beim Versuchsdesign wurde bewusst vom Düngeschema der landwirtschaftlichen Praxis abgewichen, das bei einem Ertragsniveau von 90 dt Winterweizen bspw. 60 kg anrechenbaren N aus organischer Düngung zu EC 23/25 vorsieht und dann mineralische Ergänzungen jeweils zu EC 25/27 und EC 30 sowie ggf. zu EC 37/49 erfordert. Dabei muss sich die Höhe der mineralischen Ergänzung nach dem Bedarf der berechneten Düngebedarfsermittlung richten (LKSH 2021). Die Düngung erfolgte im Versuch stattdessen, wie in Tabelle 2, Kapitel 3 dargestellt, rein organisch über Gärreste bzw. angesäuerte Gärreste, um die Effekte der organischen Düngung nicht durch Nebeneffekte einer Mineraldüngung zu beeinflussen.

Die Erträge der mit angesäuerten Gärresten gedüngten Varianten waren sowohl bei den GPS-Ernten als auch beim Drusch jeweils höher als die korrespondierenden nicht angesäuerten Varianten derselben Düngeufen (Abbildung 3A und 4A, Kapitel 3). Allerdings waren die Effekte nicht konsistent signifikant. Auch Sánchez-Rodríguez et al. (2018) konnten nach Düngung von Winterweizen mit angesäuerten Gärresten höhere Erträge erzielen als beim nicht angesäuerten Vergleich, allerdings waren die Steigerungen

statistisch nicht abzusichern. Ähnliche nicht signifikante Ertragseffekte hatten auch Wagner et al. (2021) bei Feldversuchen mit Winterweizen und Sommergerste mit angesäuerten Gärresten in Dänemark. Im Rahmen einer dreijährigen Praxiserprobung in Mecklenburg-Vorpommern waren die Weizenerträge jedoch in zwei von drei Jahren signifikant höher beim Einsatz von angesäuerten Gärresten. Die Autoren kamen zur Erkenntnis, dass ein positiver Ertragseffekt vor allem dann auftritt, wenn andere Faktoren als die Düngung den Ertrag begrenzen, was in den Jahren 2022 und 2023 eine ausgeprägte Vorsommertrockenheit war (LFA 2024).

Auch im Dauergrünland treten diese positiven Effekte der Düngung mit angesäuerten Gärresten besonders in Jahren mit ungünstigen Umweltbedingungen hervor. Im Feldversuch, nur unweit der Standorte der Weizenversuche aus Kapitel 3, zeigten die Ergebnisse von Nyameasem et al. (2024), dass in einem Jahr wie 2017, mit sehr günstigen Witterungsbedingungen für Grünland, der Ertrag der niedrigsten Düngestufe um ca. 13 % höher war bei einer Variante mit angesäuertem Gärrest im Vergleich zum nicht angesäuertem Gärrest. In einem Jahr mit ausgeprägter Trockenheit wie 2018 belief sich die Steigerung des Ertrags der angesäuerten Gärrestdüngung auf ca. 48 %. Allerdings waren die Effekte der Ansäuerung im beschriebenen Fall statistisch nicht abzusichern (ebd.). Im Falle der Mn-Ernährung der Pflanzen ist hier ggf. von einer doppelt negativen Beeinflussung auszugehen. Unter trockenen Bedingungen kommt es im Boden zur Oxidation des Mn^{2+} sowie zu Dehydratisierung verschiedener Mn-Salze, wodurch die Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit des Mn verschlechtert wird (Mengel 1972). Als Folge ist die Mn-Aufnahme temporär gehemmt. Bei Gerste ist bekannt, dass latenter Mn-Mangel die Transpiration um das Vierfache erhöhen kann im Vergleich zu ausreichend mit Mn versorgten Pflanzen (Hebbern et al. 2009). Diese erhöhte Transpiration führt dann zu weiteren verstärkten Austrocknung des Bodens und weiterer Mn-Oxidation in tiefere Bodenschichten.

Die Tatsache, dass Ertragseffekte bei der niedrigen Düngestufe in beiden Jahren der GPS-Ernte signifikant gesteigert waren (Abbildung 3A, Kapitel 3) und auch 2017 der Kornertrag, lässt Rückschlüsse auf die Düngung auf Flächen mit Restriktionen zu. Auf Feldblöcken, die als nitratbelastetes Gebiet ausgewiesen sind und daher der Absenkung des Düngedarfums um 20 % unterliegen, ist die Verwendung angesäuerter flüssiger organischer Nährstoffträger besonders empfehlenswert, da hier die Effizienzsteigerung der Düngung und die Vermeidung gasförmiger N-Verluste besonders ertragswirksam sind.

Im Gefäßversuch mit Mais betrug die Mn-Konzentration in der Trockensubstanz der Maispflanzen ca. $70 \mu\text{g g}^{-1}$. Die Gärrestdüngung der niedrigen Düngungsstufe führte zur Reduktion der Mn-Konzentration um 50 % auf $35 \mu\text{g g}^{-1}$. Die Verdopplung der aufgetragenen Gärrestdüngung führte zur weiteren Reduktion auf $15 \mu\text{g g}^{-1}$ in den Maispflanzen der höheren Düngungsstufe (Abbildung 3E). Nach Breuer et al. (2003) ist von einer ausreichenden Mn-Versorgung des Maises auszugehen, wenn in einer Wuchshöhe 40 – 60 cm die Mn-Konzentration der mittleren Blätter 40 – $160 \mu\text{g g}^{-1}$ beträgt. Da im Gefäßversuch der gesamte Spross analysiert wurde, kann dieser Grenzwert nicht vollumfänglich zur Bewertung herangezogen werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Maispflanzen der höheren Düngungsstufe infolge der Gärrestdüngung im kritischen Mn-Versorgungszustand waren.

Beim Feldversuch mit Weizen war dieser Effekt nicht zu erkennen. In den Pflanzen, die als GPS geerntet wurden, hatte weder die Verdopplung noch die Verdreifachung der aufgetragenen Gärrestmengen einen Effekt auf die Mn-Konzentration der Weizenpflanzen (Abbildung 3B, Kapitel 3). Auch im Korn hatte die Erhöhung der aufgetragenen Gärrestmengen keinen Effekt (Abbildung 4B, Kapitel 3). Für Winterweizen liegt die ausreichende Mn-Konzentration im Spross im Bereich von 30 – $63 \mu\text{g g}^{-1}$ bei BBCH 42 – 45 (Breuer et al. 2003). Im Laufe der Vegetationsperiode nimmt die Mn-Konzentration der Weizenpflanzen kontinuierlich ab und sinkt von ca. 30 – $50 \mu\text{g g}^{-1}$ beim Bestocken auf Werte von ca. 12 – $23 \mu\text{g g}^{-1}$ zur Blüte (Flüh 1988). Da die GPS-Ernte zu BBCH 77 erfolgte

und die Mn-Konzentrationen im Weizen aller nicht angesäuerten Varianten $>20 \mu\text{g g}^{-1}$ waren, hatten auch die hohen Gärrestdüngungen keinen negativen Einfluss auf die Mn-Aufnahme des Weizens.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass der Mn-Entzug über das Korn in beiden Jahren bei den angesäuerten Gärrestvarianten signifikant höher war als die der jeweiligen nicht angesäuerten Varianten (Abbildung 4C, Kapitel 3). Da Mn-Mangel insbesondere in Jahren mit ausgesprochener Vorsommertrockenheit problematisch ist (Hempler 1993; Flüh 1988), zeigen die Ergebnisse aus dem zweiten Versuchsjahr (2018), dass die Ansäuerung eine geeignete Methode ist, einem Mn-Mangel vorzubeugen, da in diesem Jahr die Trockenheit besonders ausgeprägt war (vgl. Abbildung 1, Kapitel 3). Hinzu kommt, dass auf der Fläche des zweiten Versuchsjahres der Ausgangs-pH-Wert des Bodens höher war. Denn neben der Durchfeuchtung des Bodens ist auch dessen pH-Wert von großer Bedeutung für die Mn-Ernährung der Pflanzen (Mengel 1972; Shi et al. 2020).

Die Mn-Konzentrationen im Weizenkorn der Feldversuche liegen im Bereich der gesichteten Literatur im Bereich von $4,1 - 68,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (Hamnér und Kirchmann 2015; Marcar und Graham 1986; McCay-Buis et al. 2008; Stepien et al. 2019). Im Feldversuch des ersten Versuchsjahres 2017 lagen die Mn-Konzentrationen der angesäuerten Varianten zwischen 32 mg kg^{-1} in der niedrigsten Düngestufe und bei jeweils 41 mg kg^{-1} bei der mittleren und der höchsten Düngestufe (Abbildung 4B, Kapitel 3). Dagegen lagen die Mn-Konzentrationen der Ernte von 2018 bei 23 mg kg^{-1} bei der niedrigsten angesäuerten Düngungsstufe und jeweils bei 26 mg kg^{-1} in der mittleren und der höchsten Düngungsstufe. Daraus lässt sich schließen, dass auch sehr hohe Aufwandmengen von angesäuerten Gärresten nicht dazu führen, die Mn-Aufnahme auf ein phytotoxisches Niveau zu erhöhen, welches $>500 \text{ mg kg}^{-1}$ in der Trockensubstanz des Sprosses liegt (Amberger 1996).

Hinsichtlich der Qualität der Weizenkörner ist zu beachten, dass gemäß einer Studie von Shi et al. (2020) von einer Gesundheitsgefahr bei Kindern und Jugendlichen auszugehen ist, wenn in deren Ernährung langfristig Weizen mit Mn-Konzentrationen $>43,7 \text{ mg kg}^{-1}$

vorkommt. Da in einem für die Mn-Ernährung von Winterweizen durchschnittlichen Jahr (2017) und einem ungünstigen Jahr (2018) infolge der Ansäuerung Mn-Konzentrationen erreicht wurden, die mit 41 mg kg^{-1} sehr nah an diesem Grenzwert liegen, empfiehlt sich eine weitere Beobachtung dieses Düngeeffektes. Insbesondere bei reduktiven Bedingungen im Boden, z. B. bei Staunässe, wird die Mn-Aufnahme von Weizen erheblich gesteigert. Dies kann zu phytotoxischen Effekten führen. Darüber hinaus sind auch sortenspezifische Unterschiede bei der Mn-Aufnahme von Relevanz (Khabaz-Saberi und Rengel 2010; Flüh 1988). Daher ist bei diesen Rahmenbedingungen davon auszugehen, dass die Mn-Konzentrationen einen kritischen Bereich erreichen können, wenn zusätzlich angesäuerte Gärreste aufgebracht werden. Insbesondere auf Böden, die infolge niedriger pH-Werte in größerem Umfang Mn-für die Pflanzen nachliefern. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass auf die Verwendung physiologisch saurer Düngemittel bei der mineralischen Ergänzungsdüngung verzichtet werden sollte, um die Mn-Aufnahme nicht weiter zu steigern. Auch auf präventive Mn-Blattdüngung sollte nach Düngung mit angesäuerten Gärresten verzichtet werden.

Manganmangel beim Hafer ist besonders ausgeprägt und stellt sich durch die Dörrfleckenkrankheit dar (Flüh 1988). Um dieser potenziellen Ertragslimitierung beim Hafer vorzubeugen, ist davon auszugehen, dass sich die Düngung von angesäuerten flüssigen organischen Nährstoffträgern besonders anbietet - auch vor dem Hintergrund der bereits erwähnten Effekte bei Trockenheit, die im Rahmen der Klimaerwärmung ggf. zunehmen wird. Im Gefäßversuch konnten Fangueiro et al. (2017) mit angesäuerter Rindergülle gesteigerte Trockensubstanzerträge beim Hafer zeigen, was hinsichtlich der zunehmenden Haferanbauflächen in Schleswig-Holstein ein interessanter Aspekt ist.

4.5 Einfluss der Applikation angesäuerter Gärreste auf den Boden

Im Gefäßversuch war zum Ende des Versuchs der Boden-pH-Wert der angesäuerten Gärrestvarianten signifikant niedriger im Vergleich zu den nicht angesäuerten Gärrestvarianten. Allerdings waren die pH-Werte der mineralischen Kontrollvarianten auf demselben Niveau abgesenkt wie die angesäuerten Gärrestvarianten (Kapitel 2, Abbildung 1A). Beide Düngestufen mit unbehandeltem Gärrest führten zu einer Erhöhung der pH-Werte im Vergleich zum Ausgangswert. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Untersuchungen von Miganei (2015), die bei hohen Gärrestaufwandmengen zeitweilig erhöhte Boden-pH-Werte messen konnte. Zu widersprüchlichen Ergebnissen kamen Voelkner et al. (2015), die nach Gärrestapplikation auf lehmigem Versuchsboden eine pH-Wert-Erhöhung feststellten. Allerdings wurde im selben Versuch mit sandigem Versuchsboden eine pH-Senkung festgestellt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen im Gefäßversuch waren im Feldversuch dieser Studie in beiden Jahren in vier beprobten Bodentiefen kein signifikanter Effekt zwischen den angesäuerten und den nicht angesäuerten Gärrestbehandlungen festzustellen (vgl. Abbildung 1 Anhang). Diese unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich damit begründen, dass nach der Probenahme des Maises die gesamte verfügbare Bodenmenge von 6 kg aus den Mitscherlichgefäßen jeweils mittels Betonmischer homogenisiert und davon anschließend ca. 200 g für die Bodenanalytik konserviert wurde. Diese optimale Homogenisierung der Bodenproben spiegelt sich auch in den geringen Spannweiten der Ergebnisse der analysierten Parameter des Gefäßversuchs wider (Kapitel 2, Abbildung 1 A-C), wodurch die Effekte der unterschiedlichen Düngevarianten erheblich besser darstellbar sind.

Bei der Probenahme im Feldversuch, wo die bodennahe und streifenförmige Aufbringung der Gärreste erfolgte, ist eine derart homogene Probennahme nicht möglich. Hier erfolgte die Bodenprobenahme mittels Pürckhauer Bohrstock nach dem Drusch des Weizens. Hinzu kommt, dass im Feldversuch die natürliche Inhomogenität der eiszeitlich geprägten Böden

Schleswig-Holsteins zwischen den Parzellen der randomisierten Blockanlage größer ist. Untenstehende Abbildung 3 A zeigt die streifenförmige Gärrestaufbringung ca. zwei Wochen nach der ersten Düngung und Abbildung 3 B die Aufbringung der angesäuerten Variante. Deutlich zu erkennen ist der farbliche Unterschied der aufgetragenen Gärreste, die infolge der Ansäuerung mit H_2SO_4 entstanden ist und die bei ausbleibendem Niederschlag zunächst als schwefelige Kruste auf dem Boden verbleibt. Zum Vergleich ist in Abbildung 3 D die Schwefelablagerung auf einer gefriergetrockneten, angesäuerten Gärrestprobe dargestellt. Nach dem Drusch der Parzellen besteht eine besondere Herausforderung bei der Bodenprobennahme, da sich auf der Oberfläche des Bodens ein Bild wie in Abbildung 3 C darstellt. Es ist zum Zeitpunkt der Probenahme nicht mehr ersichtlich, ob an der Einstichstelle ggf. gar keine Gärrestapplikation erfolgte oder im Fall der höchsten Düngestufe an bis zu drei Terminen jeweils ein Gärreststreifen abgelegt wurde.

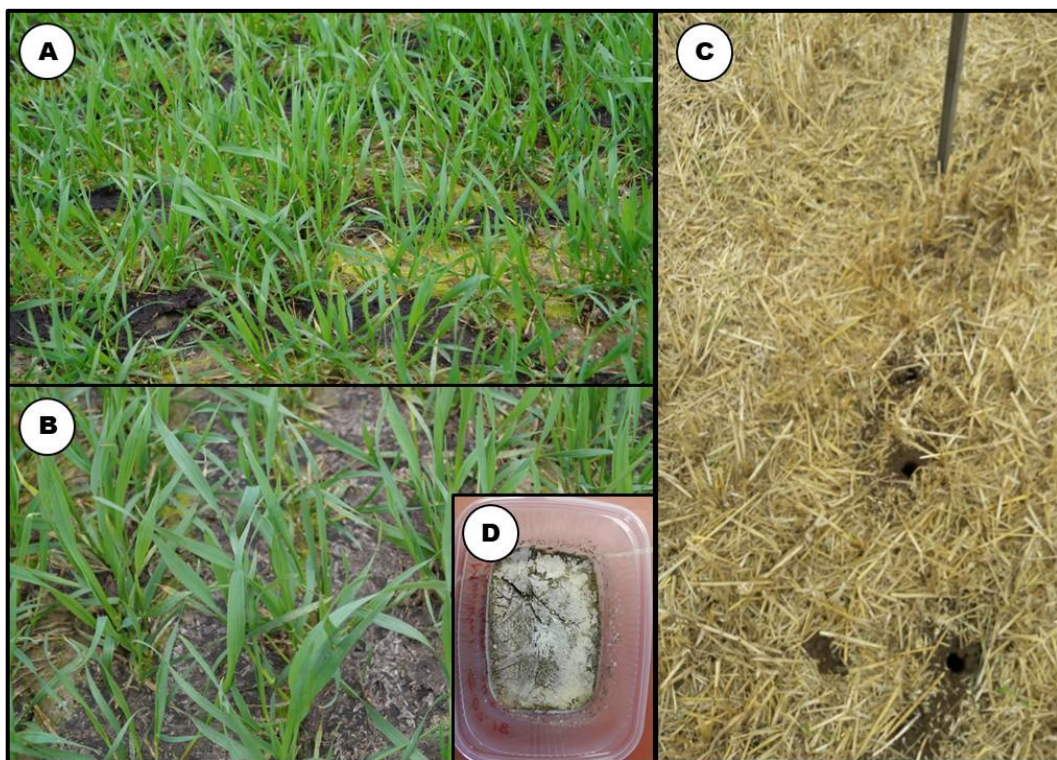


Abbildung 3: Bodennahe Gärrestaufbringung zu Weizen (A) und angesäuerte Gärrestaufbringung (B), Bodenprobennahme nach der Ernte (C) und Schwefelablagerungen auf gefriergetrocknetem, angesäuertem Gärrest (D).

Die Wechselwirkungen von aufgebrauchten flüssigen organischen Nährstoffträgern auf den pH-Wert des Bodens sind vielfältig. Sie hängen beispielsweise von der Pufferkapazität des Bodens, der organischen Substanz im Boden und in der Gülle bzw. dem Gärrest sowie deren NH_4 -Gehalt und deren pH-Werten ab. Weiterhin haben auch die Niederschläge und das Pflanzenwachstum sowie bodenbiologische Prozesse weitere Wirkungen auf den Boden pH (Amelung et al. 2018; Möller und Müller 2012; Waldrip et al. 2020; Ernst et al. 2008).

Die Feldversuche mit Winterweizen wurden in zwei Jahren durchgeführt, die sich sowohl hinsichtlich der Niederschlagsmenge als auch der Niederschlagsverteilung sehr unterschieden (Kapitel 3, Abbildung 1). Insbesondere der Juni 2018 war sehr trocken im Vergleich zum langjährigen Mittel und im Vergleich zum Vorjahr. Da die dritte Gärrestapplikation in der letzten Maiwoche 2018 erfolgte und anschließend im Juni lediglich ca. 20 mm und im Juli 9 mm Niederschlag fiel, ist davon auszugehen, dass die aufgebrauchten Nährstoffe nur in geringem Umfang in den Boden infiltriert wurden. Daher konnten die dritte Gabe der mittleren sowie der höchsten Düngestufe auch kaum Effekte auf den Boden haben.

Hohe Aufwandmengen von Gärresten können den Boden-pH-Wert im Vergleich zu nicht gedüngten Böden und im Vergleich mit unvergorenen Gülle behandelten Böden zumindest kurz- bis mittelfristig erhöhen (Ernst et al. 2008; Miganei 2015). Diese pH-Wert Erhöhung korrespondiert auch mit den im Kapitel 2 dargestellten Ergebnissen im Gefäßversuch.

Untersuchungen von Langley (2022) zeigen, dass der pH-Wert des Bodens unmittelbar nach der Aufbringung der angesäuerten Gülle gesenkt wurde, und dass zwischen 14 und 21 Tagen nach der Aufbringung der Unterschied zur ungedüngten Kontrolle am größten war. Nach 20 bis 84 Tagen wurde der pH-Wert wieder auf den Wert der Kontrolle gepuffert.

Ein ähnlicher Versuch auf demselben Bodentyp, diesmal unter Verwendung von angesäuertem Gärrest mit dem Ziel pH von 5,4 ergab, dass die Auswirkungen auf den Boden-pH bis 90 Tage nach der Aufbringung weiter abnahmen (Sánchez-Rodríguez et al. 2018). Die Düngung mit Ammoniumnitrat (100 kg N ha^{-1}) führte ebenfalls zu einem verringerten Boden-pH-Wert. In diesem Versuch gab es keinen signifikanten Unterschied zwischen der Düngung mit angesäuerter Gülle und Ammoniumnitrat.

In Winterweizen Feldversuchen mit angesäuerter Schweinegülle (Ansäuerung auf Ziel pH von 6 im Güllelager) konnten auch Edesi et al. (2020) am Ende zweijähriger Versuche keinen Unterschied im Boden-pH feststellen, ebenso wie Schreiber et al. (2023), die keinen pH-Effekt nach Aufbringung angesäuerter Rindergülle feststellen konnten. Diese Ergebnisse zeigen, wie auch die Analysen der Bodenproben vorliegender Studie, dass von einer pauschalen Absenkung der Boden-pH Werte infolge der Düngung mit angesäuerten flüssigen organischen Nährstoffträgern nicht ausgegangen werden kann. Daher ist von einer pauschalen Erhöhung des Kalkbedarfs zur Erhaltung des Boden pH-Wertes nicht auszugehen. Allerdings können hier nur kurzfristige Effekte bewertet werden, sodass mehrjährig wiederholte Aufbringungen angesäuerter Gärreste ggf. anders bewertet werden müssen.

4.6 Abschließende Einschätzung des Einsatzes angesäuerter Wirtschaftsdünger als Beitrag zum vorbeugenden Gewässerschutz

Die Wirkung der in Kapitel 1 beschriebenen Potentiale der Ansäuerung um N-Emissionen bei der Lagerung und der Ausbringung von flüssigen organischen Nährstoffträgern können einen wesentlichen Beitrag zum Gewässerschutz und zum Schutz N-sensibler Habitats leisten. Im Folgenden sollen einige weitere Effekte beschrieben werden.

Um N-Verluste beim Einsatz von flüssigen Wirtschaftsdüngern über Auswaschung ins Grundwasser (Westerschulte et al. 2017) oder Denitrifikation (Dittert et al. 2001) zu vermeiden, werden Nitrifikationshemmer eingesetzt. Allerdings wurden in Messkampagnen in Niedersachsen im Jahr 2018 bspw. DCD in ca. 70 % und 1,2,4-Triazol in ca. 90 % der beprobten Oberflächengewässer gefunden (Schaffer und Schmid 2019). Wenn die flüssigen Wirtschaftsdünger hingegen angesäuert würden, ließe sich dieser potenzielle Eintrag von Fremdstoffen vermeiden bzw. verringern.

Um Mn-Mangel vorzubeugen, wird in der landwirtschaftlichen Praxis das Mn-Defizit über Blattdüngemittel ausgeglichen. Bei den Blattdüngemitteln mit der höchsten Wirksamkeit handelt es sich um chelatisierte Spezialdüngemittel, die Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA) und dessen Salze (z. B. Na_2EDTA , Na_4EDTA) als synthetische Komplexbildner enthalten. Auch diese Stoffe werden in Grund- und Oberflächenwässern gefunden, wenn auch deren Ursprünge sehr vielfältig sind und sich nicht auf den Einsatz im landwirtschaftlichen Sektor beschränken lassen (Wisotzky et al. 2021). Aus Sicht des vorbeugenden Gewässerschutzes ließe sich der Einsatz dieser Blattdüngemittel reduzieren, wenn die Düngung über angesäuerte flüssige organische Nährstoffträger erfolgte. Auch bei der Saatguterzeugung ließe sich bspw. die Mn-Konzentration im Getreidekorn erhöhen, sodass bereits im Herbst die Getreidepflanzen besser mit Mn versorgt wären. Ebenso ließen sich die Mikronährstoffbeize des Saatgutes einsparen, die ebenfalls aus EDTA-Chelaten besteht. Auf diese Weise ließen sich ggf. auch Kosten einsparen.

Beim Maisanbau ist die Jugendentwicklung entscheidend, da in dieser Wachstumsphase die Konkurrenz zur Begleitvegetation sehr groß ist. Durch die Düngung der Maispflanzen mit angesäuerten Gärresten ist die Jugendentwicklung des Maises verbessert, wodurch ggf. der Herbizideinsatz reduziert werden könnte. Zum Schutz vor Bodenerosion und zur Konservierung von Nährstoffen im Maisanbau ist der Anbau von Untersaaten eine effektive Maßnahme, insbesondere wenn nach späträumender Ernte des Maises keine Zwischenfrucht mehr zu etablieren ist. In der landwirtschaftlichen Praxis besteht die Herausforderung, dass die Aussaat der Untersaat wie z. B. Weidelgräser, nicht zu früh erfolgen darf, da sonst eine Konkurrenzsituation zum Mais entsteht. Erfolgt die Aussaat der Gräser zu spät, ist ggf. der Maisbestand wiederum schon zu gut entwickelt und beschattet die Untersaaten zu stark, um eine ausreichende Entwicklung zu vollziehen. Auch hier wäre die verbesserte Jugendentwicklung des Maises infolge der Düngung mit angesäuerten Gärresten ein Vorteil, um die Etablierung des konkurrenzschwachen Maises zu optimieren. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der gesteigerten relativen P-Aufnahmeeffektivität, dass die Düngung mit angesäuerten Gärresten ggf. mineralische Unterfußdüngung substituieren kann. Allerdings müssen diese Ergebnisse aus dem Gefäßversuch noch in Feldversuchen bestätigt werden.

Die Ansäuerung flüssiger organischer Nährstoffträger kann zu Emissionsminderungen beim NH_3 von bis zu 95 % führen (Finzi et al. 2019). Die einzusetzende Säuremenge ist von einer Reihe von Einflussfaktoren abhängig, wie bspw. dem angestrebten Ziel-pH-Wert, der Tierart und deren Fütterung und dem eingesetzten Ansäuerungsverfahren (Fangueiro et al. 2015; Ndegwa et al. 2008). In einer Vergleichsstudie von Finzi et al. (2024) werden für Rindergülle im Mittel von 18 angesäuerten Rindergüllen $3,3 \text{ ml kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ benötigt für die Ansäuerung auf den Ziel-pH-Wert von 5,5. Bei 19 angesäuerten Schweinegüllen wurden im Mittel $4,5 \text{ ml kg}^{-1}$ und bei 17 Gärresten $8,2 \text{ ml kg}^{-1}$ von jeweils (98 % w/w) H_2SO_4 benötigt. Höcherl et al. (2024) säuerten jeweils 29 Rinder- und Schweinegüllen mit H_2SO_4 an und benötigten für den Ziel-pH-Wert von 5,5 ca. 3 l m^{-1} bzw. ca. $6,5 \text{ l m}^{-1}$. Im Mittel von

14 untersuchten Gärresten wurden ca. $6 \text{ l m}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ benötigt (ebd.). In unserem Versuch mit Mais wurden zum Vergleich $17,3 \text{ ml kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ benötigt, um den Ziel-pH-Wert zu erreichen. Allerdings ist dies die Summe wiederholter Säurezugaben, um die Ansäuerung im Lager zu simulieren. Derartig hohe Gaben von H_2SO_4 würden zu erheblichen Schwefelfrachten auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen führen. Dadurch käme es zum Zielkonflikt zwischen der Minderung von NH_3 -Emissionen und dem Sulfateintrag in tiefere Bodenschichten bis hin ins Grundwasser. Auf die Gefahr von langfristig sehr hohen Sulfateinträgen ins Grundwasser infolge der Gülleansäuerung weisen auch Eriksen et al. (2008) hin, wobei Sulfat in Ökosystemen nicht der limitierende Faktor ist.

Im Projekt des LFA (2024) führten im Mittel von dreijährigen Feldversuchen mit Weizen die Düngung mit angesäuerten Gärresten beim Ziel-pH-Wert von 5,5 nach der Ernte zu $> 120 \text{ kg S}_{\text{min}}$. Im Vergleich lagen die S_{min} -Werte der nicht angesäuerten Gärreste des Versuchs bei ca. $60 \text{ kg S}_{\text{min}}$ in 0-60 cm Bodentiefe.

Um diesen Zielkonflikt zu vermeiden, müssen alternativen zu H_2SO_4 gefunden werden. Bereits in früheren Studien wurde eine Vielzahl anderer Säuren erprobt, wie beispielsweise Salpeter-, Salz-, Phosphor- oder Milchsäure (Ndegwa et al. 2008; Fangueiro et al. 2015; Berg et al. 1998). Diese haben sich jedoch aus Kostengründen bisher nicht etabliert.

Denkbar ist daher, eine Kombination verschiedener Säuren in die flüssigen organischen Nährstoffträger zu dosieren. Dabei könnte sich die H_2SO_4 -Menge am Schwefelbedarf der zu düngenden Kulturpflanzen orientieren und der verbleibende Säurebedarf zur Absenkung auf den Ziel-pH-Wert würde dann bspw. über Milchsäure erfolgen. Eigene Vorversuche in Anlehnung an den Versuch in Kapitel 2 (nicht veröffentlicht) zeigen vergleichbare Ergebnisse bei der kombinierten Säuregabe im Vergleich zur reinen Ansäuerung mit H_2SO_4 .

Auch selbst induzierte Versäuerung durch Zugabe von Glukose (Regueiro et al. 2022) oder leicht löslichen Kohlenhydraten aus Reststoffen wie Biertreber, Apfeltrester oder

Ananasabfällen (Bastami 2016) und Abfälle aus der Bananenverarbeitung (Moyo et al. 2022) führen zur pH-Wertreduktion in der Gülle und somit zur Reduktion von NH_3 -Emissionen. Eine weitere Alternative sind Futterzusätze, die den pH-Wert des Urins absenken (Ndegwa et al. 2008). Diese alternativen Ansätze zur Gülleansäuerung haben auch den positiven Nebeneffekt, dass der Landwirt nicht mit dem Gefahrstoff H_2SO_4 umgehen muss.

Ein Ansatz, die hohen S_{min} -Hinterlassenschaften der angesäuerten Gärrestdüngung zu konservieren, ist der konsequente Anbau von Zwischenfrüchten, die sowohl N_{min} als auch S_{min} aufnehmen. Auch die Integration der Düngung mit angesäuerten Gärresten in die Fruchtfolgedüngung ist ein interessanter Aspekt. Dabei ist zu klären, ob und in welchem Umfang eine Kultur mit hohem S-Bedarf, wie z. B. der Winterraps, vom S_{min} im Herbst profitieren kann.

4.7 Referenzen

- Abubaker, J.; R., K.; Jönsson, E.; Dahlin, A. S.; Cederlund, H.; Pell, M. (2015): Short-Term Effects of Biogas Digestates and Pig Slurry Application on Soil Microbial Activity. *Applied and Environmental Soil Science*, S. 1–15. DOI: 10.1155/2015/658542.
- Ajiboye, B.; Akinremi, O. O.; Hu, Y.; Flaten, D. N. (2007): Phosphorus speciation of sequential extracts of organic amendments using nuclear magnetic resonance and X-ray absorption near-edge structure spectroscopies. *Journal of environmental quality* 36 (6), S. 1563–1576. DOI: 10.2134/jeq2006.0541.
- Amberger, A. (1996): Pflanzenernährung. Ökologische und physiologische Grundlagen; Dynamik und Stoffwechsel der Nährelemente; 90 Tabellen. 4., völlig neubearbeitete Auflage. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer (UTB für Wissenschaft Uni-Taschenbücher Agrarwissenschaft, 846).
- Amelung, W.; Blume, H.-P.; Fleige, H.; Horn, R.; Kandeler, E.; Kögel-Knabner, I. (2018): Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Bachmann, S. (2012): Phosphor-Düngewirkung von Biogasgülle. Ein Beitrag zur Sicherung einer nachhaltigen Bioenergieproduktion. Dissertation, Rostock.
- Bastami, M. S. (2016): Mitigating greenhouse gases emission from cattle slurry: An approach for small-medium scale farms. Dissertation. Bangor University.
- Berg, W.; Hörnig, G.; Türk, M. (1998): Güllebehandlung mit Milchsäure. *Landtechnik* 53 (6), S. 378–379.
- Bolland, M. D. A.; Gilkes, R. J. (1998): The Chemistry and Agronomic Effectiveness of Phosphate Fertilizers. *Journal of Crop Production* 1 (2), S. 139–163. DOI: 10.1300/J144V01N02_06.

- Breuer, J.; König, V.; Merkel, D.; Olf, H.-W.; Steingrobe, B.; Stimpf, E. (2003): Die Pflanzenanalyse zur Diagnose des Ernährungszustandes von Kulturpflanzen. Anwendung in Landwirtschaft, Gemüse- und Obstbau. Bergen/Dumme: Agrimedia.
- Cabeza, R.; Steingrobe, B.; Römer, W.; Claassen, N. (2011): Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutr Cycl Agroecosyst* 91 (2), S. 173–184. DOI: 10.1007/s10705-011-9454-0.
- Dittert, K.; Bol, R.; King, R.; Chadwick, D.; Hatch, D. (2001): Use of a novel nitrification inhibitor to reduce nitrous oxide emission from (15)N-labelled dairy slurry injected into soil. *Rapid communications in mass spectrometry RCM* 15 (15), S. 1291–1296. DOI: 10.1002/rcm.335.
- Dreyer, M.; Wichmann, M.; Rischen, M.; Görlach, B. M.; Ehmke, A.; Pitann, B.; Mühling, K. H. (2020): Ammonium-driven nitrification plays a key role in increasing Mn availability in calcareous soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 183 (3), S. 389–396. DOI: 10.1002/jpln.201900131.
- Edesi, L.; Talve, T.; Akk, E.; Vösa, T.; Saue, T.; Loide, V. (2020): Effects of acidified pig slurry application on soil chemical and microbiological properties under field trial conditions. *Soil and Tillage Research* 202, S. 104650. DOI: 10.1016/J.STILL.2020.104650.
- Engels, C.; Marschner, H. (1992): Root to shoot translocation of macronutrients in relation to shoot demand in maize (*Zea mays* L.) grown at different root zone temperatures. *J Plant Nutrition & Soil* 155 (2), S. 121–128. DOI: 10.1002/jpln.19921550209.
- Eriksen, J.; Sørensen, P.; Elsgaard, L. (2008): The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil. *Journal of environmental quality* 37 (1), S. 280–286.

- Ernst, G.; Müller, A.; Göhler, H.; Emmerling, C. (2008): C and N turnover of fermented residues from biogas plants in soil in the presence of three different earthworm species (*Lumbricus terrestris*, *Aporrectodea longa*, *Aporrectodea caliginosa*). *Soil Biology and Biochemistry* 40 (6), S. 1413–1420. DOI: 10.1016/j.soilbio.2007.12.026.
- Fangueiro, D.; Hjorth, M.; Gioelli, F. (2015): Acidification of animal slurry—a review. *Journal of environmental management* 149, S. 46–56.
- Fangueiro, D.; Pereira, J. L.S.; Macedo, S.; Trindade, H.; Vasconcelos, E.; Coutinho, J. (2017): Surface application of acidified cattle slurry compared to slurry injection: Impact on NH₃, N₂O, CO₂ and CH₄ emissions and crop uptake. *Geoderma* 306, S. 160–166. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.07.023.
- Finzi, A.; Heidarzadeh V., A.; Dinuccio, E.; Ambrosini, R.; Provolo, G. (2024): Acidification of livestock slurry and digestate to reduce NH₃ emissions: Predicting needed H₂SO₄ dosage and pH trends over time based on their chemical-physical composition. *Biosystems Engineering* 240, S. 1–13. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2024.02.012.
- Finzi, A.; Riva, E.; Bicoku, A.; Guido, V.; Shallari, S.; Provolo, G. (2019): Comparison of techniques for ammonia emission mitigation during storage of livestock manure and assessment of their effect in the management chain. *J Agricult Engineer* 50 (1), S. 12–19. DOI: 10.4081/jae.2019.881.
- Flüh, M. (1988): Untersuchung zur Verbesserung der Diagnose der Mangan-Versorgung von Getreidepflanzen und Ackerböden in Schleswig-Holstein. Dissertation. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel. Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde.
- Görlach, B. M.; Mühling, K. H. (2021): Phosphate foliar application increases biomass and P concentration in P deficient maize. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 184 (3), S. 360–370. DOI: 10.1002/jpln.202000460.

- Güngör, K.; Jürgensen, A.; Karthikeyan, K. G. (2007): Determination of phosphorus speciation in dairy manure using XRD and XANES spectroscopy. *Journal of environmental quality* 36 (6), S. 1856–1863. DOI: 10.2134/jeq2006.0563.
- Haenel, H.-D.; Rösemann, C.; Dämmgen, U. (2018): Calculations of gaseous and particulate emissions from German agriculture. *0376-0723* 57.
- Hamner, K.; Kirchmann, H. (2015): Trace element concentrations in cereal grain of long-term field trials with organic fertilizer in Sweden. *Nutr Cycl Agroecosyst* 103 (3), S. 347–358.
- Hebbern, C. A.; Laursen, K. H.; Ladegaard, A. H.; Schmidt, S. B.; Pedas, P.; Bruhn, D. (2009): Latent manganese deficiency increases transpiration in barley (*Hordeum vulgare*). *Physiologia plantarum* 135 (3), S. 307–316. DOI: 10.1111/j.1399-3054.2008.01188.x.
- Hedley, M.; McLaughlin, M. (2005): Reactions of Phosphate Fertilizers and By-Products in Soils. In: J. T. Sims und A. N. Sharpley (Hg.): Phosphorus: Agriculture and the Environment. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America (Agronomy Monographs), S. 181–252.
- Hempler, C. (1993): Einfluß der Mangandüngung auf den Blattkrankheitsbefall und die Ertragsbildung von Winterweizen und Wintergerste in Abhängigkeit von Saatstärke, N-Düngung und Fungizideinsatz. Dissertation. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- Hjorth, M.; Cocolo, G.; Jonassen, K.; Abildgaard, L.; Sommer, S. G. (2015): Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition. *Biosystems Engineering* 132, S. 56–60.

- Höcherl, S.; Flad, V.; Mössnang, B.; Rampeltshammer, H.; Kutzob, M.; Naser, S. et al. (2024): Minderung von Ammoniakemissionen durch die Zugabe von Güllezusatzstoffen während der Lagerung. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft. KTBL. Weimar, 19.03.2024. Online verfügbar unter https://www.ktbl.de/fileadmin/user_upload/Allgemeines/Download/Tagungen_2024/KTBL-Tage-2024/Hoecherl.pdf, zuletzt geprüft am 29.03.2025.
- Imran, M.; Mahmood, A.; Römheld, V.; Neumann, G. (2013): Nutrient seed priming improves seedling development of maize exposed to low root zone temperatures during early growth. *European Journal of Agronomy* 49, S. 141–148. DOI: 10.1016/j.eja.2013.04.001.
- Khabaz-Saberi, H.; Rengel, Z. (2010): Aluminum, manganese, and iron tolerance improves performance of wheat genotypes in waterlogged acidic soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, S. 461–468.
- Kleinman, P. J. A.; Wolf, A. M.; Sharpley, A. N.; Beegle, D. B.; Saporito, L. S. (2005): Survey of Water-Extractable Phosphorus in Livestock Manures. *Soil Science Society of America Journal* 69 (3), S. 701. DOI: 10.2136/sssaj2004.0099.
- Kluge, R.; Wagner, W.; Mokry, M.; Dederer, M.; Messner, J. (2008): Inhaltsstoffe von Gärprodukten und Möglichkeiten zu ihrer geordneten landwirtschaftlichen Verwertung. Hg. v. Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg. Online verfügbar unter https://lb.boa-bw.de/frontdoor/deliver/index/docId/1605/file/mlr_forschungsreport%202008%20-%20projektbericht%20grprodukte%20mit%20anhang.pdf, zuletzt geprüft am 30.03.2025.

- Langley, J. (2022): The impact of slurry acidification on soil and crop quality: a UK case study. Bangor University. School of Natural Sciences. Online verfügbar unter <https://research.bangor.ac.uk/portal/files/48701766/2022LangleyPhD.pdf>, zuletzt geprüft am 22.03.2025.
- LFA (2024): Verbundvorhaben: Angesäuerte Wirtschaftsdünger in Biogasanlagen und in der Gärrestedüngung; Teilvorhaben 2: Emissionsminderung bei der Ausbringung von Gärresten durch Ansäuerung (Akronym: AcidDigSoil). Hg. v. Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern. Online verfügbar unter <https://www.fnr.de/projektfoerderung/projektdatenbank-der-fnr/projektverzeichnis-details?fkz=2220NR053B&cHash=a5ba65d8290c525515a8cd05ce6320cd>, zuletzt geprüft am 26.03.2025.
- Li, Y.; Jones, D. L.; Chen, Q.; Ge, T.; Chadwick, D. R. (2020): Acidification and anaerobic digestion change the phosphorus forms and distribution in particle fractions of cattle slurry and phosphorus dynamics in soil after application. *Biosystems Engineering* 200, S. 101–111. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2020.09.005.
- LKSH (2021): Einen guten Start hinlegen. Düngungsempfehlung der Landwirtschaftskammer zu Wintergetreide. In: *Bauernblatt* (7), S. 22–24.
- Marcar, N. E.; Graham, Robin D. (1986): Effect of seed manganese content on the growth of wheat (*triticum aestivum*) under manganese deficiency. *Plant Soil* 96 (2), S. 165–173.
- McCay-Buis, T. S.; Huber, D. M.; Graham, R. D.; Phillips, J. D.; Miskin, K. E. (2008): Manganese seed content and take-all of cereals 1. *Journal of Plant Nutrition* 18 (8), S. 1711–1721.
- Mengel, K. (1972): Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. 4., verb. Aufl. Stuttgart: Fischer.

- Miganei, L. (2015): Untersuchungen zum Verhalten der Spurenelemente Kupfer und Nickel in Biogasgülle nach der Aufbringung auf landwirtschaftlichen Flächen. Dissertation. Technische Universität, Clausthal.
- Möller, K.; Müller, T. (2012): Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Eng. Life Sci.* (12), S. 242–257.
- Moyo, L. B.; Simate, G. S.; Mutsatsa, T. (2022): Biological acidification of pig manure using banana peel waste to improve the dissolution of particulate phosphorus: A critical step for maximum phosphorus recovery as struvite. *Heliyon* 8 (8), e10091. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10091.
- Nadeem, M.; Mollier, A.; Morel, C.; Vives, A.; Prud'homme, L.; Pellerin, S. (2011): Relative contribution of seed phosphorus reserves and exogenous phosphorus uptake to maize (*Zea mays* L.) nutrition during early growth stages. *Plant Soil* 346 (1-2), S. 231–244. DOI: 10.1007/s11104-011-0814-y.
- Nair, V. D.; Graetz, D. A.; Dooley, D. O. (2003): Phosphorous release characteristics of manure and manure-impacted soils. *Food Agric. Environ.* (1), S. 217–223.
- Ndegwa, P. M.; Hristov, A. N.; Arogo, J.; Sheffield, R. E. (2008): A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations. *Biosystems Engineering* 100 (4), S. 453–469. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2008.05.010.
- Nyameasem, J. K.; Taube, F.; Kluß, C.; Neumann, S.; Reinsch, T. (2024): The effects of fertilizer pretreatment on nitrogen cycling in an intensively managed temperate grassland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 375, S. 109185. DOI: 10.1016/j.agee.2024.109185.

- Pagliari, P. H. (2014): Variety and Solubility of Phosphorus Forms in Animal Manure and Their Effects on Soil Test Phosphorus. In: Z. He und H. Zhang (Hg.): Applied Manure and Nutrient Chemistry for Sustainable Agriculture and Environment. Dordrecht: Springer Netherlands, S. 141–161.
- Pagliari, P. H.; Wilson, M.; Waldrip, H. M.; He, Z. (2020): Nitrogen and Phosphorus Characteristics of Beef and Dairy Manure. In: H. M. Waldrip, P. H. Pagliari und Z. He (Hg.): Animal Manure. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America (ASA Special Publications), S. 45–62.
- Pedersen, I. F.; Rubæk, G. H.; Sørensen, P. (2017): Cattle slurry acidification and application method can improve initial phosphorus availability for maize. *Plant Soil* 414 (1-2), S. 143–158. DOI: 10.1007/s11104-016-3124-6.
- Regueiro, I.; Coutinho, J.; Balsari, P.; Popovic, O.; Fangueiro, D. (2016): Acidification of pig slurry before separation to improve slurry management on farms. *Environmental technology* 37 (15), S. 1906–1913.
- Regueiro, I.; Gómez-Muñoz, B.; Lübeck, M.; Hjorth, M.; Jensen, L. Stoumann (2022): Bio-acidification of animal slurry: Efficiency, stability and the mechanisms involved. *Bioresource Technology Reports* 19, S. 101135. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101135.
- Sánchez-Rodríguez, A. R.; Carswell, A. M.; Shaw, R.; Hunt, J.; Saunders, K.; Cotton, J. (2018): Advanced Processing of Food Waste Based Digestate for Mitigating Nitrogen Losses in a Winter Wheat Crop. *Front. Sustain. Food Syst.* 2, Artikel 35. DOI: 10.3389/fsufs.2018.00035.
- Schaffer, M.; Schmid, R. (2019): Bericht Nitrifikationshemmer Untersuchungen zum Vorkommen in Niedersächsischen Gewässern. Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten.

- Schreiber, M.; Bazaios, E.; Ströbel, B.; Wolf, B.; Ostler, U.; Gasche, R. (2023): Impacts of slurry acidification and injection on fertilizer nitrogen fates in grassland. *Nutr Cycl Agroecosyst* 125 (2), S. 171–186. DOI: 10.1007/s10705-022-10239-9.
- Shi, M.; Hou, S.; Sun, Y.; Dang, H.; Song, Q.; Jiang, L. (2020): Regional wheat grain manganese and its potential risks affected by soil pH and precipitation. *Journal of Cleaner Production* 264, S. 121677. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121677.
- Smith, K. A.; Jackson, D. R.; Withers, P. J. (2001): Nutrient losses by surface run-off following the application of organic manures to arable land. 2. Phosphorus. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 112 (1), S. 53–60. DOI: 10.1016/s0269-7491(00)00098-1.
- Steffens, D. (2000): Nährstoffeffizienzen bei endlichen Ressourcen aus der Sicht der Pflanzenernährung. In: F. Ellendorf und H. Stützel (Hg.): Workshop „Nachhaltige Landwirtschaft“, 31.05.-02.06.1999. Veranstalter Senatsarbeitsgruppe 2 „Qualitätsgerechte und umweltverträgliche Landwirtschaft“ des Senates der Bundesforschungsanstalten und der Fachbereich „Gartenbau“ der Universität Hannover. Braunschweig: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (Landbauforschung Völkenrode. Sonderheft, 212).
- Stepien, A.; Wojtkowiak, K.; Pietrzak-Fiecko, R.; Zalewska, M.; Grzywinska-Rapca, M. (2019): Effect of manganese and nitrogen fertilization on the content of some essential micronutrients and composition of fatty acids in winter wheat grain. *Chil. j. agric. res.* 79 (4), S. 616–627. DOI: 10.4067/S0718-58392019000400616.
- Stevens, R. J.; Laughlin, R. J.; Frost, J. P. (1989): Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *J. Agric. Sci.* 113 (3), S. 389–395. DOI: 10.1017/S0021859600070106.

- Umweltbundesamt (2014): Reaktiver Stickstoff in Deutschland. Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/reaktiver_stickstoff_in_deutschland_0.pdf, zuletzt geprüft am 30.03.2024.
- Umweltbundesamt (2019): Gutachten zur Anwendung von Minderungstechniken für Ammoniak durch „Ansäuerung von Gülle“ und deren Wirkung auf Boden und Umwelt. UBA-Text 148/2019. Unter Mitarbeit von M. Kaupenjohann, E. Schnug, S. Haneklaus, H. Döhler, R. Nebel Sieck und K. Fock. Dessau-Roßlau.
- Voelkner, A.; Holthusen, D.; Horn, R. (2015): Influence of homogenized residues of anaerobic digestate on the physicochemical properties of differently textured soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 178 (2), S. 261–269. DOI: 10.1002/jpln.201400138.
- Wagner, C.; Nyord, T.; Vestergaard, A. V.; Hafner, S. D.; Pacholski, A. S. (2021): Acidification Effects on In Situ Ammonia Emissions and Cereal Yields Depending on Slurry Type and Application Method. *Agriculture* 11 (11), S. 1053. DOI: 10.3390/agriculture11111053.
- Waldrip, H. M.; Pagliari, P. H.; He, Z. (Hg.) (2020): Animal Manure. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America (ASA Special Publications).
- Westerschulte, M.; Federolf, C.-P.; Trautz, D.; Broll, G.; Olf, H.-W. (2017): Nitrogen dynamics following slurry injection in maize: soil mineral nitrogen. *Nutr Cycl Agroecosyst* 107 (1), S. 1–17. DOI: 10.1007/s10705-016-9799-5.
- Wisotzky, F.; Cremer, N.; Lenk, S. (2021): Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Zhu, N.-M.; Qiang-Li; G., Xu-jing; Hui-Zhang; Y.-D. (2014): Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicology and environmental safety* 102, S. 18–24. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.033.
- Zirkler, D.; Peters, A.; Kaupenjohann, M. (2014): Elemental composition of biogas residues: Variability and alteration during anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy* 67, S. 89–98. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.04.021.

5. Zusammenfassung

Die Landwirtschaft hat von allen Sektoren bei weitem den größten Anteil bei der Emission von Ammoniak (NH_3). Dabei ist vor allem die Ausbringung von Gülle und Gärresten aber auch deren Lagerung von großer Bedeutung. Seit Langem ist bekannt, dass die Absenkung des pH-Wertes der Gülle ein sehr wirksames Mittel ist, um sowohl NH_3 -Emissionen als auch Lachgasemissionen zu vermindern. Während sich ein Großteil der Forschung in der Vergangenheit um die emissionsmindernde Wirkung drehte, blieben die Effekte der Säurezugabe auf die anderen essenziellen Nährelemente weitestgehend unbeleuchtet. Da flüssige organische Nährstoffträger eine Mischung aus allen für das Pflanzenwachstum relevanten Nährelementen ist, muss die Bewertung der Düngewirkung auch anhand der wesentlichen Komponenten erfolgen. Insbesondere bei Gärresten ist dies relevant, da sie aus Mischungen von Exkrementen unterschiedlicher Tierarten und ggf. zusätzlichen pflanzlichen Co-Substraten bestehen können. Während der Vergärung dieser Substrate entsteht ein neues Produkt, welches sich hinsichtlich der Düngeeigenschaften der Ausgangssubstrate unterscheidet. Besonders hervorzuheben ist die Zunahme des pH-Wertes und des Ammoniumanteils während der Vergärung. Dies sind beides wesentliche Faktoren, die das Emissionspotential von Gärresten im Vergleich zum Ausgangssubstrat steigern. Daher bietet sich die Ansäuerung von Gärresten besonders an. Um die Forschungslücke bezüglich der Effekte nach der Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4) in Gärreste hinsichtlich der Wirkung auf den Gesamtnährstoffpool im Gärrest zu schließen und die Düngewirkung des angesäuerten Gärrestes zu bewerten, waren die Hauptziele diese Arbeit

(1) zu analysieren, wie die Ansäuerung die Löslichkeit der Nährelemente im Gärrest beeinflusst; (2) zu klären, wie sich die Applikation angesäuerter Gärreste auf die Nährstoffkonzentrationen und -aufnahme von Maispflanzen in der Jugendentwicklung auswirkt; (3) zu prüfen, ob durch eine Düngung mit angesäuerten Gärresten die Phosphor (P)-Nutzungseffizienz von Mais in der Jugendentwicklung gesteigert wird; (4) zu bewerten,

welchen Effekt die Düngung mit angesäuerten Gärresten auf den pH-Wert des Bodens hat; (5) zu untersuchen, wie sich die Löslichkeit von Mangan (Mn) und P infolge der Aufbringung angesäuerter Gärreste im Boden verändert; (6) einzuschätzen, in welchem Umfang sich die Mn-Versorgung von Weizen durch die Applikation angesäuerter Gärreste steigern lässt.

Zur Beantwortung der Versuchsfragen wurden Gärreste unterschiedlicher Biogasanlagen mit H_2SO_4 angesäuert und hinsichtlich ihrer Löslichkeit aller für die Pflanzenernährung relevanten Nährelemente untersucht. Durch einen Gefäßversuch mit zwei Düngungsstufen wurden die Effekte der Düngung mit angesäuerten Gärresten auf die Jugendentwicklung im Mais und auf den Boden bestimmt. In Feldversuchen wurden die Einflüsse der Gärrestdüngung auf die Mn-Versorgung von Winterweizen untersucht. Dabei wurden bei drei Düngestufen sowohl die Ernte als Ganzpflanzensilage (GPS) als auch die Ernte beim Drusch beleuchtet.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Säurezugabe die Löslichkeit von P, Calcium, Magnesium und Mn im Gärrest zunimmt. Dagegen nimmt die Löslichkeit von Eisen, Kupfer und Zink (Zn) im Gärrest ab. Die Maisdüngung mit angesäuertem Gärrest bewirkte nach acht Wochen eine signifikante Zunahme der Trockenmasse im Vergleich zum Mais, der mit unbehandeltem Gärrest gedüngt wurde. Die Mn- und Zn-Konzentrationen im Maisspross waren bei den angesäuerten Behandlungen gesteigert. Im Vergleich zu mineralisch gedüngten Maispflanzen waren die Mn-Konzentrationen der Gärrestdüngungen ohne Säure erheblich reduziert. Um die angesäuerten Gärreste hinsichtlich ihrer P-Düungeigenschaft zu bewerten, wurde die relative P-Aufnahmeeffektivität berechnet. Dabei konnte für den im Versuch verwendeten Gärrest in Kombination mit dem verwendeten Boden eine P-Effektivität von ca. 200 % in der niedrigen Düngestufe und von ca. 150 % in der höheren Düngestufe ermittelt werden. Im Boden war nach Versuchsende der lösliche Mn-Gehalt der angesäuerten Gärrestdüngungen auf demselben Niveau wie im Boden der mineralischen gedüngten Gefäße. Bei den mit nicht angesäuerten Gärresten gedüngten Gefäßen waren die Mn-Gehalte im Boden nach Versuchsende erheblich reduziert.

Hinsichtlich der P-Löslichkeit im Boden war nach Versuchsende lediglich bei der höheren Düngestufe mit angesäuertem Gärrest eine signifikante Erhöhung festzustellen.

Im Feldversuch war bei der Weizenernte als GPS in der niedrigen Düngungsstufe in beiden Jahren sowohl der Ertrag als auch der Mn-Entzug signifikant gesteigert im Vergleich zur nicht angesäuerten Gärrestdüngung derselben Düngungsstufe. Dieser Effekt konnte allerdings nur bei der Ernte 2017 in höheren Kornertrag dieser Düngestufe übertragen werden. Bei der Ernte des Trockenjahres 2018 war die Steigerung des Kornertrages infolge der Düngung mit angesäuertem Gärrest nicht statistisch zu belegen. Der Mn-Entzug übers Korn war jedoch in beiden Jahren und allen Düngestufen bei der angesäuerten Gärrestdüngung höher als bei den nicht angesäuerten Vergleichsdüngungen der entsprechenden Düngungsstufen.

Insgesamt kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass die Düngung mit angesäuerten Gärresten besonders beim Anbau von Kulturen mit hohem Mn-Bedarf und auf Standorten mit bekanntem Mn-Mangel erstrebenswert ist.

6. Summary

The agricultural sector by far has the largest share of ammonia emissions among all sectors. This is primarily due to the application and storage of slurry and biogas residues (BGR). It has long been known that lowering the pH value of slurry is a very effective method to reduce both ammonia and nitrous oxide emissions. While much of past research has been focused on the emission-reducing effects, the impact of acidification on other essential nutrients has remained largely unexplored. Since slurries are a mixture of all nutrients relevant for plant growth, any evaluation of fertilization effects must also involve consideration of the essential components. This is particularly relevant for BGR, as they are mixtures of excrements from different animal species and potentially additional plant-based co-substrates. During the anaerobic digestion of these substrates, a new product is formed that differs from the initial substrates in terms of fertilizing properties. Notably, there is an increase in pH value and ammonium content during the digestion process, both key factors that enhance the emission potential of BGR compared to the initial substrate. Therefore, the acidification of BGR appears to be particularly beneficial.

To close the research gap regarding the effects of sulfuric acid (H_2SO_4) addition to BGR on the overall nutrient pool within the BGR and to assess the fertilization effects of acidified biogas residues (ABGR), the main objectives of this study were:

(1) to analyze how acidification affects the solubility of nutrients in BGR; (2) to determine how the application of ABGR influences nutrient concentrations and uptake in maize plants during early development; (3) to examine whether fertilization with ABGR improves phosphorus (P) use efficiency in maize during early development; (4) to evaluate the impact of ABGR fertilization on soil pH; (5) to investigate changes in the solubility of manganese (Mn) and P in the soil following the application of ABGR; (6) to assess the extent to which Mn supply in wheat can be enhanced through the application of ABGR.

To address these research questions, BGR from different biogas plants were acidified with H_2SO_4 and analyzed for the solubility of all nutrients relevant for plant nutrition. A pot experiment with two fertilization levels was conducted to determine the effects of ABGR application on early maize development and soil pH. Field trials were undertaken to investigate the impact of BGR and ABGR fertilization on the Mn supply of winter wheat. These trials included three fertilization levels, assessing both whole-plant silage and grain harvests.

The results demonstrated that acidification increased the solubility of P, calcium, magnesium, and Mn in ABGR, whereas the solubility of iron, copper, and zinc (Zn) decreased. Maize fertilization with ABGR led to a significant increase in dry matter after eight weeks compared to maize fertilized with BGR. Mn and Zn concentrations in maize shoots were higher for ABGR treatments. In comparison to mineral-fertilized maize plants, Mn concentrations in BGR-fertilized plants were significantly lower. To assess the P fertilization potential of ABGR, relative P uptake efficiency was calculated. The ABGR had for the tested soil a P efficiency of approximately 200% at the low fertilization level and 150% at the higher level.

By the end of the experiment, the soluble Mn content in soils treated with ABGR was at the same level as observed in soils fertilized with mineral fertilizers, whereas Mn levels in soils treated with BGR were significantly reduced. Regarding P solubility in soil, a significant increase was observed only at the higher fertilization level with ABGR.

In the field experiment, wheat yield and Mn uptake were significantly increased at the low fertilization level in both years when harvested as whole crop silage compared to BGR fertilization at the same level. However, this influence on grain yield was only observed in the 2017 harvest. In the dry year of 2018, the increase in grain yield from ABGR fertilization was not statistically significant. Nevertheless, Mn removal via the grains was higher in all fertilization levels and both years with ABGR compared to BGR.

Overall, the results indicate that fertilization with ABGR is particularly beneficial for crops with large Mn demand and in locations with known Mn deficiency.

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Karl-Hermann Mühling, der mir die Bearbeitung dieses praxisrelevanten und immer noch sehr aktuellen Themas ermöglicht hat. Seine fachliche Unterstützung, die konstruktive Kritik und vor allem seine Geduld während meiner gesamten Zeit in Kiel (und auch danach) schätze ich sehr! Vielen Dank auch für die fortlaufende Motivation besonders in der Anfangsphase, als die Frage der Finanzierung des Projektes noch nicht klar war.

Besonders danke ich Dr. Britta Pitann für ihre und kompetente Betreuung während meiner Dissertationszeit, insbesondere für das Korrekturlesen meiner Projektanträge und Manuskripte.

Die finanzielle Förderung übernahm dankenswerterweise die Stiftung Schleswig-Holsteinische Landschaft.

Von der Abteilung Grünland und Futterbau/Ökologischer Landbau danke ich Dr. Thorsten Reinsch, der unkompliziert meine Mitarbeit bei den Feldversuchen des *Baltic Slurry Acidification* Projektes ermöglichte. Sebastian Neumann sorgte für eine angenehme Zusammenarbeit bei seinen Parzellen und darüber hinaus.

Prof. Dr. Mario Hasler half stets geduldig und kompetent bei der Statistik.

Meinem *Büromitbewohner* Bruno Görlach danke ich für die schöne gemeinsame Zeit.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde. Bärbel Biegler, Stephanie thor Straten und Stefan Becker-Fazekas: Vielen Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die schöne und sehr lehrreiche Zeit im Labor. Ein besonderer Dank ergeht an Monika Paschke-Beese, die so manche meiner sequentiellen Extraktionen retten konnte, wenn die Suprafuge mal wieder nicht anspringen wollte.

Anhang

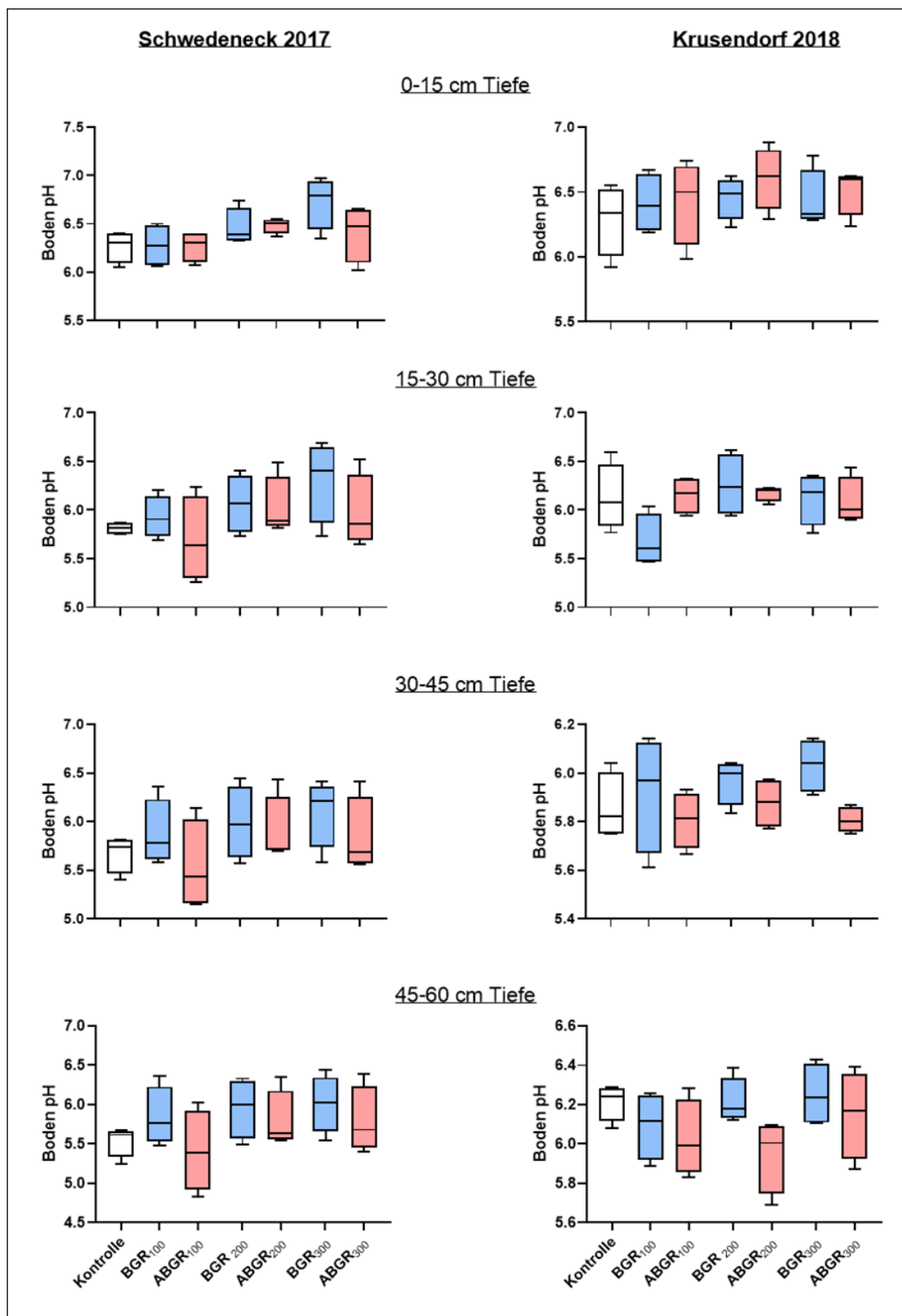


Abbildung 1: Einfluss der Düngung mit Gärresten bzw. angesäuerten Gärresten auf den pH-Wert der Böden in den Bodentiefen 0-15 cm, 15-30 cm, 30-45 cm und 45-60 cm. Links Standort Schwedeneck 2017 und rechts der Standort Krusendorf 2018.