

Ewa OCIEPA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska  
Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

## Wpływ nawożenia na zmianę rozpuszczalności cynku i niklu w glebie oraz pobieranie tych metali przez kukurydzę i ślazierkę pensylwański

Celem badań była ocena przydatności stosowania osadów ściekowych, węgla brunatnego i mieszaniny osadów ściekowych z węglem brunatnym do nawożenia gleby lekkojako słabo zanieczyszczonej cynkiem (II<sup>o</sup>) i o podwyższonej zawartości niklu (I<sup>o</sup>). Przedmiotem badań były próbki glebowe i roślinne pobrane z doświadczenia wazonowego prowadzonego w latach 2007-2009. Określono wpływ nawożenia na pH gleby, właściwości sorpcyjne, zawartość metali ciężkich w glebie i roślinach. Zastosowane rodzaje nawożenia nieznacznie wpłynęły na zmianę pH gleby. Nawożenie gleby osadami ściekowymi, węglem brunatnym i mieszaniną osadów z węglem brunatnym spowodowało poprawę właściwości sorpcyjnych gleby. W glebie nawożonej osadami ściekowymi i mieszaniną osadów z węglem brunatnym stwierdzono wzrost zawartości całkowitej Zn i Ni w glebie. Wzrost ten był niewielki i nie wpłynął na zmianę stopnia zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi. Nawożenie osadami, węglem brunatnym i mieszaniną osadów z węglem brunatnym wpłynęło na obniżenie rozpuszczalności cynku i niklu w 1M HCl, 0,01M CaCl<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Efektem tego było obniżenie bioprzyswajalności metali. Zawartość Zn i Ni w roślinach zależała od rodzaju metalu, gatunku rośliny, a także od zastosowanego nawożenia. W częściach nadziemnych roślin nawożonych węglem brunatnym i mieszaniną węgla z osadami stężenie metali ciężkich było niższe niż w biomase roślin uprawianych na kombinacji kontrolnej. Nawożenie osadami, mimo iż spowodowało najwyższe stężenie Ni i Zn w glebie, też na ogół obniżyło stężenie metali w częściach nadziemnych roślin. Było to efektem wzbogacenia gleby w substancję organiczną poprawiającą właściwości sorpcyjne.

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, węgiel brunatny, cynk, nikiel

### Wprowadzenie

Dostępność metali ciężkich dla roślin zależy od zawartości i form występowania metali w glebach, od odczynu gleby oraz zawartości substancji organicznej, a ponadto od gatunku i odmiany uprawianej rośliny [1, 2].

Skutecznym sposobem ograniczającym fitoprzyswajalność metali jest poprawa warunków sorpcyjnych poprzez zwiększenie zawartości materii organicznej w glebie przy zapewnieniu odpowiedniego pH gleby. Potencjalnym źródłem materii organicznej w glebach mogą być niekonwencjonalne nawozy, np. komposty, osady ściekowe, węgiel brunatny i inne [3-5]. Umożliwiają one ograniczenie zużycia nawozów mineralnych oraz wykorzystanie substancji odpadowych do nawożenia.

W ostatnich latach prowadzone są liczne badania nad wykorzystaniem osadów ściekowych i węgla brunatnego do rekultywacji gleb [6-8]. Są to substancje poprawiające żyzność i właściwości gleb słabych i zdegradowanych.

Celem badań było określenie wpływu stosowania węgla brunatnego i osadów ściekowych oraz ich mieszaniny na ograniczenie rozpuszczalności cynku i niklu w glebie oraz pobieranie tych metali przez kukurydzę i ślazier pensylwański.

## 1. Materiał i metody

Badania prowadzono w latach 2007-2009 w warunkach doświadczenia wazonowego. Pobrano ok. 300 kg gleby z pola zlokalizowanego ok. 2 km na północ od Huty Częstochowa.

Materiał glebowy pobierano zgodnie z normą BN-78/9180-02. Analiza składu granulometrycznego wykazała, że ze względu na zawartość części spławialnych (< 10%) według kryteriów opracowanych przez Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach gleby należy zaliczyć do gleb bardzo lekkich o odczynie lekko kwaśnym. Gleba charakteryzowała się słabym zanieczyszczeniem cynkiem (II<sup>o</sup>), podwyższoną zawartością niklu (I<sup>o</sup>) [9].

Wazony użyte w doświadczeniu miały pojemność 14 dm<sup>3</sup>. Uprawiano kukurydzę i ślazier pensylwański. Dla każdej z roślin zastosowano 5 kombinacji nawożenia, każda z kombinacji została powtórzona w trzech wazonach. Szczegółowy schemat doświadczenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Schemat doświadczenia wazonowego

Kombinacje nawożenia	Rodzaje i dawka nawozu
O	Kontrola - 11 kg gleby bez nawożenia
W	11 kg gleby + 114 g węgla brunatny (ok. 25 t/ha)
Oś	11 kg gleby + 300 g osadów ściekowych (ok. 25 t/ha)
Oś+W	11 kg gleby + 150 g osadów ściekowych + 57 g węgla brunatny (ok. 25 t/ha)
NPK	11 kg gleby + nawożenie NPK, mocznik 1,2 g, sól potasowa 1,2 g, superfosfat 2,5 g, dolomit 10 g (ok. 5 t/ha)

Osady pochodziły z komunalnej oczyszczalni w Dźbowie. Charakteryzowały się dobrymi właściwościami nawozowymi z uwagi na zawartość azotu, fosforu i potasu. Były to osady ustabilizowane, odwodnione o wilgotności 77%, pH w H<sub>2</sub>O - 7,10. Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach nie przekraczała dopuszczalnych zawartości metali zgodnie z obowiązującymi przepisami [10]. Zawartość badanych metali w osadach wynosiła: Zn - 1000 mg/kg, Ni - 18,0 mg/kg.

Węgiel brunatny pochodził z KWB Bełchatów, należał do tzw. węgla ziemnych. Zastosowany w doświadczeniu zawierał 30% wody, pH w H<sub>2</sub>O - 5,85, uży-

ty został w postaci rozdrobnionej o średnicy cząstek mniejszej od 2 mm. Węgiel nie był zanieczyszczony metalami ciężkimi.

Nawożenie zastosowano jednorazowo i wymieszano z całą masą gleby. Glebę do analiz pobierano za pomocą laski glebowej z 5 losowo wybranych miejsc w wazonie. Próbkę glebową przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Oznaczono całkowitą zawartość cynku i niklu, ponieważ jest ona podstawą do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb. Ponadto oznaczono zawartość form rozpuszczalnych w 1M HCl, 0,01M CaCl<sub>2</sub> i w wodzie destylowanej.

W próbkach poszczególnych kombinacji nawożenia po ustaleniu równowagi geochemicznej przed wysadzeniem roślin oznaczano:

- pH w H<sub>2</sub>O i 1M KCl - metodą potencjometryczną,
- wilgotność próbek metodą suszarkowo-wagową zgodnie z PN-IOŚ-11465:1999,
- kwasowość hydrolityczną w roztworze 1M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca - zgodnie z PN-R-04027:1997,
- sumę zasadowych kationów wymiennych w roztworze 0,1n HCl - metodą Kappena,
- zawartość form cynku i ołowiu w 1M HCl, 0,01M CaCl<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O przy użyciu absorpcyjnej spektrometrii atomowej,
- zawartość całkowitą cynku i niklu w glebie w wodzie królewskiej (mieszanina stężonych kwasów HCl i HNO<sub>3</sub> w proporcjach 3:1 + dodatek 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) z użyciem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Zbioru roślin dokonano w pierwszym i drugim roku po zakończeniu okresu wegetacji w październiku. Materiał roślinny wysuszono i zmielono, a następnie oznaczono zawartość metali ciężkich w biomacie po zmineralizowaniu w stężonym HNO<sub>3</sub> przy użyciu absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

## 2. Wyniki i dyskusja

Gleba użyta do doświadczenia miała odczyn lekko kwaśny. Po zastosowaniu osadów ściekowych, mieszaniny osadów z węglem brunatnym oraz nawożenia mineralnego wartość pH wzrosła o ok. 0,2 jednostki (tab. 2). Odczyn gleby oraz zawartość materii organicznej są najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na rozpuszczalność i dostępność metali ciężkich dla roślin [11, 12]. Zmianą odczynu przeciwdziała dobrze rozbudowany kompleks sorpcyjny. Wyniki badań wskazują, że wszystkie zastosowane rodzaje nawożenia poprawiły właściwości sorpcyjne gleb, ale w różnym zakresie. Nawożenie osadami ściekowymi i ich mieszaniną z węglem brunatnym najskuteczniej wpłynęło na wzrost sumy zasadowych kationów wymiennych, spowodowało wyraźny wzrost pojemności sorpcyjnej oraz stopnia wysycenia zasadami kompleksu sorpcyjnego (tab. 2). Wartość pojemności powyżej 6,6 cmol(+)/kg gleby świadczy o dobrej zdolności do magazynowania składników pokarmowych. Wielu autorów podkreśla pozytywny wpływ osadów ściekowych i węgla brunatnych na poprawę właściwości sorpcyjnych gleby [4, 5, 7].

Tabela 2

## Wpływ rodzaju nawożenia na odczyn i właściwości kompleksu sorpcyjnego gleby

Rodzaj nawożenia	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>1MKCl</sub>	H <sub>h</sub> kwasowość hydrolityczna	S suma zasadowych kationów wymennych	T pojemność sorpcyjna	V - stopień wysycenia kationów zasadowych
			cmol(+)/kg gleby			
O	5,91	5,70	2,80	3,05	5,83	52,1
W	5,90	5,68	2,80	4,70	7,30	63,0
Oś	6,18	5,95	2,51	5,15	7,66	67,2
Oś+W	6,16	5,93	2,55	5,00	7,55	66,3
NPK	6,10	5,93	2,20	4,00	6,20	64,5

Zawartość cynku w glebie użytej do doświadczenia wynosiła 125,00 mg/kg, co zgodnie wytycznymi Instytutu Upraw, Nawożenia i Gleboznawstwa [9] kwalifikuje ją do gleb słabo zanieczyszczonych cynkiem - II°. Zawartość niklu w glebie kontrolnej wynosiła 10,62 mg/kg, co świadczy o podwyższonej zawartości tego metalu - I°. Wprowadzone do gleby nawozy, z wyjątkiem węgla brunatnego, spowodowały wzrost zawartości całkowitej cynku i niklu w glebie, ale nie wpłynęło to na stopień zanieczyszczenia gleby badanymi metalami ciężkimi. Zastosowane nawozy spowodowały ograniczenie rozpuszczalności Zn i Ni w 1M HCl, 0,01M CaCl<sub>2</sub> i w wodzie destylowanej (tabela 3, 4).

Tabela 3

## Zawartość cynku w glebie w zależności od rodzaju nawożenia

Rodzaj nawożenia	Zawartość całkowita	Formy oznaczone w 0,01 M CaCl <sub>2</sub>		Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w H <sub>2</sub> O
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
O	125,00	10,60	8,48	84,47	67,58	2,30
W	122,50	9,20	7,51	72,00	58,77	1,23
Oś	129,90	10,00	7,69	85,71	65,98	>0,01
Oś+W	128,00	9,01	7,03	76,08	59,43	1,20
NPK	125,90	10,40	8,26	86,01	68,30	>0,01

Analiza wyników badań podanych w tabelach 3 i 4 wskazuje, że zawartość form rozpuszczalnych cynku w 1M HCl w zależności od rodzaju nawożenia wahała się od 58,77 do 68,30% zawartości całkowitej metalu. Rozpuszczalność niklu również była związana z rodzajem nawożenia i mieściła się w zakresie od 52,39 do 60,92%. Należy podkreślić, że 1M HCl jest silnym roztworem ekstrakcyjnym; rozpuszcza metale związane z różnymi frakcjami, takimi jak wymienna, węglanowa, tlenków i materii organicznej. Ekstrakcja 1M HCl jest powszechnie wykorzystywana w rolnictwie, a także do oceny stanu zanieczyszczenia gleb. Dostarcza ona informacji o zawartości form metali ciężkich potencjalnie przyswajalnych dla roślin, wskazuje na możliwość uruchomienia metali z gleb i ich włą-

czania do obiegu biologicznego. W wielu krajach zalecane są metody ekstrakcji łagodnymi roztworami, np. 0,01M CaCl<sub>2</sub>, w celu oznaczenia aktualnie przyswajalnych dla roślin form metali. Rozpuszczalność cynku i niklu w 0,01M CaCl<sub>2</sub> była znacznie niższa niż w 1M HCl i wynosiła kilka procent zawartości całkowitej. Zawartość form rozpuszczalnych cynku w 0,01M CaCl<sub>2</sub> w zależności od zastosowanego nawożenia wynosiła od 7,03 do 8,48%. Rozpuszczalność niklu również była związana z jej nawożeniem i mieściła się w przedziale od 4,43 do 6,02%.

Tabela 4

**Zawartość niklu w glebie w zależności od rodzaju nawożenia**

Rodzaj nawożenia	Zawartość całkowita	Formy oznaczone w 0,01 M CaCl <sub>2</sub>		Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w H <sub>2</sub> O
		mg/kg	%	mg/kg	%	
O	10,62	0,60	5,65	6,47	60,92	0,30
W	10,59	0,50	4,72	5,90	55,71	0,12
Oś	10,85	0,59	4,43	5,96	55,00	>0,01
Oś+W	10,84	0,60	5,53	5,68	52,39	0,20
NPK	10,63	0,64	6,02	6,41	60,30	>0,01

Podstawowym celem badań było określenie wpływu zróżnicowanego nawożenia na zawartość cynku i niklu w kukurydzy i ślázowcu pensylwańskim. Uzyskane wyniki nie wskazują na jednoznaczność zależności między całkowitą zawartością metali ciężkich w glebie i roślinach. W przypadku obu roślin uprawianych na glebie kontrolnej zawartość Zn i Ni była najwyższa, chociaż najwyższe stężenie metali występowało w glebie nawożonej osadami. Prawidłowość ta występowała w pierwszym i drugim roku prowadzenia doświadczenia. Tendencje do pobierania Zn i Ni były związane ze zmianami rozpuszczalności metali ciężkich w badanych roztworach ekstrakcyjnych. Najniższe zawartości metali w częściach nadziemnych kukurydzy i ślázowca stwierdzono przy zastosowaniu nawożenia węglem brunatnym lub mieszaniną węgla brunatnego z osadami ściekowymi. W wyżej wymienionych wariantach nawożenia zawartość cynku w kukurydzy obniżyła się o 12÷15%, a w ślázowcu o 11÷18% w porównaniu z kontrolą. Zawartość niklu przy nawożeniu węglem brunatnym i jego mieszaniną z osadami zmniejszyła się w kukurydzy o 12÷20%, a w ślázowcu o 22÷26% w porównaniu z kontrolą (tab. 5). Uzyskane wyniki potwierdzają badania innych autorów [5, 13], w których dodatek węgla brunatnego wpłynął na zmniejszenie zawartości metali ciężkich w roślinach.

Obliczone współczynniki biokoncentracji wskazują na istotny wpływ nawożenia na pobieranie metali ciężkich przez rośliny (tab. 6). Ograniczenie mobilności metali jest związane z wysoką ilością materii organicznej wprowadzonej z nawozami, która ma właściwości kompleksujące metale ciężkie. Przy większej

ilości związków humusowych powstają mniej rozpuszczalne związki chelatowe, a ze wzrostem pH rośnie ich trwałość [14]. Należy podkreślić, że tendencje do akumulacji metali były związane nie tylko z rodzajem nawożenia, ale również z gatunkiem rośliny i rodzajem metalu. Współczynniki biokoncentracji były wyższe dla cynku w porównaniu z niklem. Wyższe stężenia Zn i Ni stwierdzono w biomacie kukurydzy w porównaniu ze ślazowcem pensylwańskim.

Tabela 5

## Zawartość metali ciężkich w roślinach, mg/kg s.m.

Rodzaj nawożenia	Kukurydza		Ślazowiec pensylwański	
	I rok	II rok	I rok	II rok
CYNK				
O	70,05±2,04	89,95±3,04	26,80±1,02	55,90±3,09
W	60,00±1,23	80,00±2,02	22,00±2,01	50,12±1,11
Oś	66,12±1,02	83,02±1,93	24,30±1,02	53,00±1,06
Oś+W	60,20±1,01	81,43±3,04	23,13±1,11	50,32±0,95
NPK	67,02±2,09	85,08±1,52	25,23±0,97	54,10±0,89
NIKIEL				
O	1,08±0,09	1,05±0,16	0,80±0,21	2,60±0,34
W	0,96±0,10	0,86±0,07	0,60±0,09	2,10±0,29
Oś	1,06±0,16	1,02±0,06	0,80±0,22	2,56±0,10
Oś+W	0,95±0,09	0,84±0,03	0,59±0,10	2,02±0,13
NPK	1,07±0,08	1,08±0,06	0,58±0,09	2,26±0,14

Tabela 6

## Wartości współczynnika biokoncentracji dla części nadziemnych roślin

Rodzaj nawożenia	Kukurydza		Ślazowiec pensylwański	
	I rok	II rok	I rok	II rok
CYNK				
O	0,56	0,72	0,21	0,45
W	0,49	0,65	0,18	0,41
Oś	0,51	0,64	0,19	0,41
Oś+W	0,47	0,64	0,18	0,39
NPK	0,53	0,68	0,20	0,43
NIKIEL				
O	0,10	0,10	0,08	0,24
W	0,09	0,08	0,06	0,20
Oś	0,10	0,09	0,07	0,24
Oś+W	0,09	0,08	0,05	0,19
NPK	0,10	0,10	0,05	0,21

## Wnioski

1. Nawożenie osadami ściekowymi i mieszaniną osadów z węglem brunatnym najskuteczniej spośród badanych kombinacji nawożenia zwiększyło pojemność sorpcyjną gleby i zawartość kationów zasadowych w kompleksie sorpcyjnym.
2. Wyniki badań wskazują na wysokie różnice pomiędzy zawartością całkowitą metali a ich formami oznaczonymi w 1M HCl i 0,01M CaCl<sub>2</sub>.
3. Ilość pobieranych metali przez rośliny zależała od rodzaju metalu, stężenia w glebie, gatunku rośliny, a także od zastosowanego nawożenia.
4. Najskuteczniej na obniżenie bioprzyzwajalności cynku i niklu wpłynęło nawożenie węglem brunatnym i jego mieszaniną z osadami ściekowymi. W zależności od rośliny i roku uprawy obniżenie stężenia Zn w biomase wynosiło 11÷15%, a Ni od 12 do 26% w porównaniu z kontrolą.
5. Nawożenie osadami, mimo iż spowodowało najwyższe stężenie Zn i Ni w glebie, nie wywołało najwyższego pobierania tych pierwiastków przez rośliny. Było to efektem wzbogacenia gleby w próchnicę i podwyższenia pH.

## Podziękowanie

*Praca została przygotowana w ramach BW 401/201/10.*

## Literatura

- [1] Niemyska-Lukaszczyk J., Miechówka A., Cadmium in rankers from the non-forest areas of the Tatra National Park, Polish Journal of Soil Science 1999, XXXI/1, 61-69.
- [2] Rogóż A., Opozda-Zduchańska E., Właściwości fizykochemiczne gleby i zawartość pierwiastków śladowych w uprawianych warzywach, Cz. II, Zesz. Prob. Post. Nauk Roln. 2003, 493, 471-481.
- [3] Bień J.B., Osady ściekowe: teoria i praktyka, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [4] Kacprzak M., Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych, Monografia nr 128, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [5] Maciejewska A., Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- [6] Wołoszczyk C., Krzywy E., Iżewska A., Ocena wartości nawozowej kompostów sporządzonych z komunalnego osadu ściekowego w trzyletnim zmianowaniu roślin, Fragmenta Agromca 2005, XXII, 1(85), 631-642.
- [7] Marcinkowski T., Przetwarzanie osadów ściekowych w procesie wapnowania, Zakład Poligraficzny Moś-Luszek, Poznań 2010.
- [8] Walter J., Cuevas G., Garcia S., Martinez F., Biosolid effect on soil and native plants production in a degraded semiarid ecosystem in central Spain, Waste Manage. Res. 2000, 18, 259-263.
- [9] Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowiecka-Terelak T., Maliszewska-Kordybak B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch C., Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb, Metale ciężkie, siarka i WWA, Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Warszawa 1995.

- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 r., DzU Nr 137, poz. 813.
- [11] Manta D.S., Angelone M., Bellanca A., Neri R., Sprovieri M., Heavy metals in urban soils, a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy, Total Environ. Sci. 2002, 300 (1-3), 229-243.
- [12] Zawadzki J., Fabiańczyk P., Analiza korelacji i regresji między zawartością metali ciężkich a odczynem pH gleb na obszarze aglomeracji warszawskiej, [w:] Obieg pierwiastków w przyrodzie, Monografia, WN IOŚ 2005, 79-83.
- [13] Kalembsa S., Tengler S., Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2004.
- [14] Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S., Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, Geoderma 2004, 122, 121-142.

### **The Effect of Fertilization for Changing of Solubility of Zinc and Nickel in the Soil and Assimilating this Metals for Maize and Virginia Fanpetals (*Sida Hermaphrodita*)**

The purpose of the investigation was to assess the suitability of sewage sludge, brown coal and a mix of sewage sludge and brown coal to be used for fertilizing a light soil with an increased content of nickel (I<sup>o</sup>) and slightly contaminated with zinc (II<sup>o</sup>). The subject of tests, were soil and plant samples taken from a pot experiment conducted during the years 2007-2009. The tests determined the effect of the type of fertilization on the pH and sorption properties of the soil, the contents of heavy metals in the soil and in the plants, and the volume of crops. The fertilization types applied had an effect of slightly increasing the soil pH. The application of sewage sludge, brown coal and the mix of sewage sludge with brown coal to the soil resulted in an improvement of the sorption properties of the soil. In the soil treated with sewage sludge and the mix of sewage sludge with brown coal, an increase in the contents of Zn and Ni was found. This increase was, however, small and did not change the degree of soil contamination with heavy metals. Fertilizing of sewage sludge, brown coal and mix of sewage sludge and brown coal affected for reduction of Zn and Ni solubility. Result of this was reduced of metals bioavailability. Contents of Zn and Ni in the plants depended on kind of metals, species of plants and application of fertilize. In the above-ground parts of plants fertilized with brown coal and mix of sewage sludge and brown coal the concentration of heavy metals was lower than in biomass from plants cultivated on the control combination.

The application of sewage sludge although caused the highest concentration Ni and Zn in the soil generally resulted also in a reduction of metal contents in the above-ground parts of the plants. This was the effect of enriching the soil with an organic substance that improves the sorption properties. From among the fertilization combinations tested, the application of either sewage sludge or the mix of sewage sludge with brown coal had the most favourable effect on the crop volume. It resulted in a twofold increase in the yield compared to the control combination.

**Keywords:** sewage sludge, brown coal, zinc, nickel