

亞鉛鑛山 周邊 土壤中 카드뮴, 亞鉛, 구리 및 鉛의 化學的 形態別 含量

柳 順 昊* · 金 啓 壩* · 玄 海 南*

(1985년 11월 5일 접수)

Sequential Extraction of Cadmium, Zinc, Copper and Lead in Soils near Zinc-mining Sites

Sun-Ho Yoo*, Kye-Hoon Kim* and Hae-Nam Hyun*

Abstract

Soil samples collected from paddy field adjacent to zinc-mining sites were sequentially extracted to assess chemical fractions of Cd, Zn, Cu and Pb. The purpose of this study was two fold; (i) to examine the chemical forms of heavy metal in soils by sequential extraction, and (ii) to determine relationships between the chemical distribution of heavy metal in the soil and the heavy metal content of the brown rice. The results are summarized as follows.

The content of exchangeable, organically bound and carbonate Cd and residual Zn was 73.9 % and 63.8% of total Cd and Zn in the soil, respectively.

The content of exchangeable Cd, Zn and Pb in soil showed highly negative correlations with pH, organically bound Cd, carbonate Cd, sulfide Cd, Zn and Pb in soil showed highly positive correlations with pH.

The content of organically bound Cd, Zn, Pb and carbonate Cu in soil showed highly positive correlations with organic matter content, while the content of sulfide Cu and residual Cd in soil showed highly negative correlation with organic matter content.

The content of carbonate Cd, Zn, Pb and residual Cu in soil showed highly positive correlations with CEC, but the content of exchangeable Cd, Zn, Cu, Pb and organically bound Cu in soil showed highly negative correlations with CEC.

The content of total, organically bound, carbonate, sulfide and residual Cd in soil were highly correlated with that of Cd in brown rice. The content of any Pb fractions in soil were not correlated with that of Pb in brown rice. The content of water soluble and exchangeable Zn in soil were highly correlated with that of Zn in brown rice.

* 서울대학교 農科大學 農化學科 (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Seoul National University, Suweon 170, Korea)

緒 論

土壤 中 重金屬의 溶解性과 植物에 吸收되는 性質은 土壤 條件에 따라 變異가 매우 크다. 또 汚染된 農土에 重金屬이 蓄積되어 일어날 수 있는 해로운 영향은 植物이 吸收하는 重金屬의 化學的 形態와 관련이 있다. (2, 9, 11, 12, 17, 20)

汚染된 土壤에서 重金屬을 浸出할 때 浸出液은 可吸收 重金屬을 浸出하는 데에 重點을 두어 왔다. 그러나 單一 浸出液으로 土壤中 重金屬을 浸出할 경우 重金屬에 의한 土壤의 汚染 程度나 植物이 吸收하는 程度는 알 수 있으나 重金屬의 어떠한 形態가 吸收되는지는 밝힐 수가 없으므로 正確하게 化學的 形態別로 分別定量하기 위한 研究가 시도되어 왔다. (3, 15, 22, 23)

McLaren과 Crawford⁽¹³⁾는 土壤中 Cu를 土壤 溶液中 이온과 置換 可能한 形態로 存在하는 것, 特定位置에 약하게 結合된 것, 有機物에 結合된 것, 酸化物로 둘러 싸인 것 및 格子內에 殘留하는 것으로 區分하여 分別定量하였으며, Stover 등⁽²⁰⁾은 廢水 sludge속의 重金屬을 oxalate, Na₄P₂O₇, citrate, NH₂OH, acetic acid, KF 및 EDTA로 逐次 分別하여 分析하였다. 또 Miller와 McFee⁽¹⁴⁾는 土壤中 重金屬을 水溶性, 置換態, 有機物과 結合된 形態 등 8가지로 分別分析하여 浸出液의 種類에 따라 浸出되는 重金屬의 量이 差異가 있다고 報告하였다. 또한 이들은 浸출된 重金屬의 名稱을 置換態, 有機態, carbonate態 등으로 表現하고 있으나 현재까지의 研究로는 이 表現의 正確性을 證明할 수가 없다.⁽¹⁹⁾ 그러나 逐次 分別定量한 重金屬의 化學的 形態가 作物 吸收에 큰 영향을 미치고 있음이 강조되고 있다.

本 研究는 McLaren과 Crawford⁽¹³⁾, Chao⁽¹⁴⁾ 및 Miller와 McFee⁽¹⁴⁾의 逐次分別定量 方法을 使用하여 亞鉛鑛山周邊 汚染番 土壤中 Cd, Zn, Cu 및 Pb를 化學的 形態別로 分別 分析하여 各 形態別 重金屬의 含量比와 土壤의 化學的 性質이 重金屬의 形態에 미치는 영향을 밝히고, 水稻의 吸收와 關係가 깊은 重金屬의 化學的 形態를 究明하고자 수행되었다.

材料 및 方法

供試土壤

供試土壤으로는 前報⁽²³⁾에서 使用한 試料中 Cd 全含量을 基準으로 2ppm 이상인 36點(칠곡지역 3點, 창원 지역 10點, 성주지역 10點 및 울진지역 13點)을 取하여 使用하였다.

分析方法

pH는 土壤 對 증류수의 比를 1 : 2.5로 한 懸濁液에서 測定하였으며, 有機物含量은 Walkley-Black法으로, 陽이온 置換容量은 1N-醋酸암모늄(pH 7.0)法으로 各 各 定量하였다.⁽¹⁾

土壤中 重金屬의 全含量은 試料 1g에 進한 질산 5ml를 넣고 60~70°C로 12시간 加熱한 후, 비등점 근처의 온도로 3~4 시간 加熱하여 大部分의 有機物을 分解하였다. 乾固된 試料를 6ml의 2M 질산으로 녹여서 Shimadzu 610S型 原子吸光分析計로 測定하였다.

土壤中 重金屬의 逐次的 形態別 含量 分析은 Stover 등⁽²⁰⁾, McLaren과 Crawford⁽¹³⁾, Chao⁽¹⁴⁾, Miller와 McFee⁽¹⁴⁾의 方法을 기본으로 하여 浸出時間, 土壤 對 浸出液의 比를 달리한 方法에 따랐다. 土壤中 重金屬의 形態別 分別 分析過程을 Fig. 1에 나타내었다.

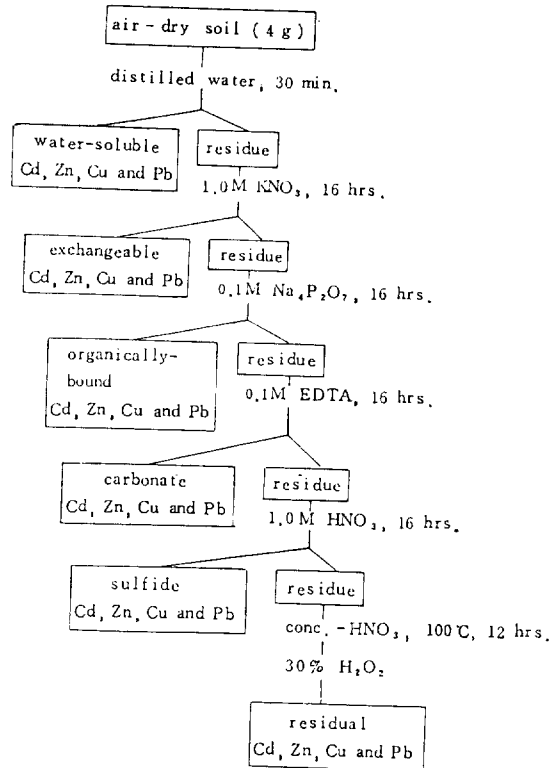


Fig. 1. Flow diagram for the fractionation of Cd, Zn, Cu and Pb in soils

風乾 土壤 4g을 취하여 Fig. 1의 순서에 따라 各 各 浸出液으로 浸出한 후 遠心分離하여 上澄液中 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 濃度를 測定하였다. 各 段階別 浸出 時에 는 浸出液을 20ml 가하고 25±2°C를 유지하면서, 증류수의 경우에는 30分, 그 밖의 경우에는 16시간 振盪

한 후 3,400 rpm으로 10分間 遠心分離하여 土壤과 上澄液을 分離하였다.

중류수 浸出性 重金屬을 水溶性, 1.0 M KNO₃ 浸出性 重金屬을 置換態, 0.1M Na₄P₂O₇ 浸出性 重金屬을 有機物과 結合된 形態(有機態로 定義함), 0.1 M EDTA 浸出性 重金屬을 carbonate 態, 1.0M HNO₃ 浸出性 重金屬을 sulfide態로 各各 定義하였다. Sulfide態까지 逐次 浸出した 후 土壤에 남아 있는 것을 殘留性(residual) 重金屬으로 定義하였다. 殘留性 重金屬은 試料에 20 ml의 진한 질산을 가하고 100°C에서 12시간 加熱 分離한 후, 30% 과산화수소를 1 ml씩 5~8回 가하여 處理한 후 여과하였다. 이들 重金屬의 濃度는 Shimadzu 610S 型 原子吸光分析計로 測定하였다.

玄米 中 重金屬 含量의 定量方法은 前報⁽²⁴⁾와 같다.

結果 및 考察

供試土壤 36점의 化學的 性質을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Some chemical characteristics of the soil

Range	pH(1 : 2.5)	OM(%)	CEC(me/100 g)
Minimum	4.85	1.72	8.90
Maximum	7.03	7.00	17.80
Average	5.66	3.54	12.30

Fig. 2는 形態別로 定量된 重金屬의 全量을 基準으로 하여 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 形態別 含量을 백분율로 나타낸 것이다.

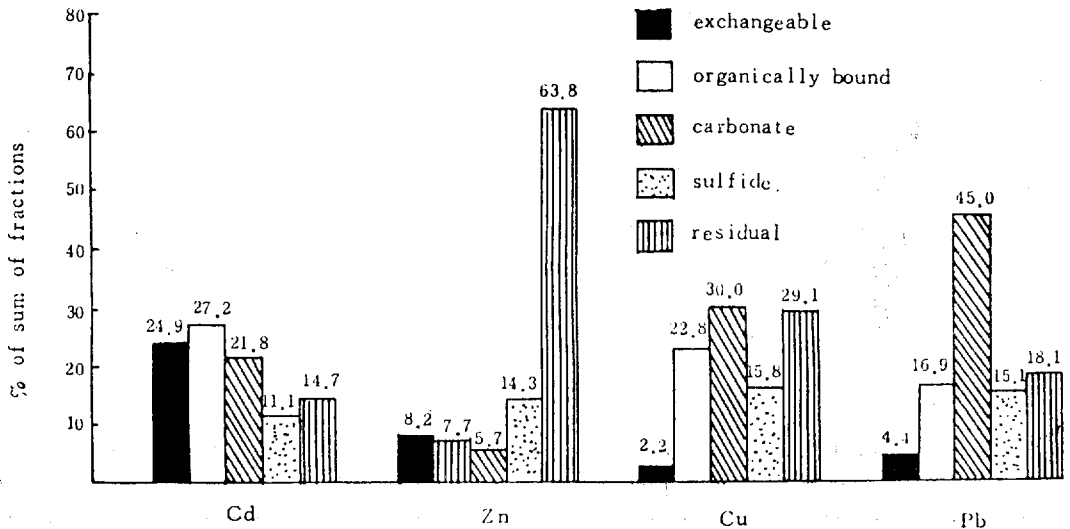


Fig. 2. Distribution of Cd, Zn, Cu and Pb in each fraction

Cd의 化學的 形態別 含量은 有機態>置換態>carbonate態>殘留性>sulfide態 순서였으며, 그중 置換態, 有機態 및 carbonate態가 약 74%를 차지하였다. Zn은 殘留性>sulfide態>置換態>有機態>carbonate態 순서였으며, 殘留性 Zn의 含量이 63.8%로 가장 높았다. 또 Cu와 Pb는 모두 carbonate態>殘留性>有機態>sulfide態>置換態 순서였다.

이 순서는 Schalscha等⁽⁶⁾, Emmerich等⁽⁴⁾ 및 Miller와 McFee⁽¹⁴⁾의 結果와 상당한 차이를 보이고 있으나, 土壤中 重金屬의 形態別 含量은 土壤의 pH, 온도, 酸化還元電位等 物理化學的 性質의 函數⁽⁷⁾이므로 이러한 特性의 差異에서 기인하는 것으로 생각된다.

水溶性은 Zn의 경우에만 소량 檢出되었으나 全量에 대한 水溶性 Zn의 比率은 매우 낮아 圖示하지 않았다.

溶脫되기 쉽고 植物의 利用이 비교적 용이한 것으로 알려진^(6,18) 置換態와 有機態重金屬의 含量은 全量에 대하여 各各 Cd가 52.1%, Zn이 15.9%, Cu가 25.0%, Pb가 21.3%로 이들의 절대량은 Cd가 2.28 ppm, Zn이 63.69 ppm, Cu가 8.06 ppm, Pb는 40.44 ppm이었다.

또한 重金屬의 移動性和 植物에의 可吸性은 逐次浸出에 있어서 浸出順序에 따라서 減少한다고 알려져 있는데, 植物에의 吸收가 가장 容易하다고 볼 수 있는 置換態 重金屬은 各各 Cd가 24.9%, Zn이 8.2%, Cu가 2.2%, Pb는 4.4%였다. Stover 等の 基準으로 보면 移動性和 植物에의 可吸性은 Cd>Zn>Pb>Cu 順으로 볼 수 있다.

Cd의 경우 有機態가 가장 많았다.

Sulfide態 重金屬은 全量에 대해 各各 Cd가 11.1%, Zn이 14.3%, Cu가 15.8%, Pb는 15.1%로 상당한 量이 存在하는 것으로 나타났다. 그러나 風乾시켜 酸化

狀態에 있는 土壤 中에 실제로 sulfide 態가 그만큼 存在할 것인가 하는 점에는 의문을 가지게 된다. 이는 浸出液(1.0 M HNO₃)이 어떤 酸可溶한 部分을 浸出하는 것으로 보인다.

Hickey와 Kittrick⁽⁸⁾은 sludge를 處理한 土壤에서 殘留性 比率은 매우 적다고 하였으나 本 實驗에서 殘留性 Zn의 比率은 63.8%로 다른 重金屬에 비하여 특히 많았다. 그 이유는 sludge에는 有機物이 많기 때문에 殘留性 Zn으로 되기 전에 有機物과 結合하지만 有機物含量이 낮은 土壤에서는 쉽게 土壤 粒子和 反應하여 殘留性으로 되기 때문이라고 생각된다. 또 한 가지 이유는 本 實驗의 試料 採取 地域이 亞鉛鑛山 周邊이므로 절대적으로 亞鉛含量이 많아 置換位置 및 有機物과 結合할 수 있는 位置를 飽和시키고도 남기 때문이라고 생각된다. 따라서 土壤中에 有機物이 충분하게 存在한다면 有機態 Zn은 增加하고 다른 形態는 減少하리라 생각된다.

土壤中 形態別 Cd의 分布와 土壤 特性間의 關係를 보면 Table 2와 같다. 有機態, carbonate 態 및 sulfide 態 Cd는 pH가 높을수록 增加하지만 置換態 Cd의 分布比는 減少하였다. 殘留性 Cd는 일정한 傾向을 보이지 않았다. pH와 置換態 Cd는 負의 相關을 보이나, 有機態와 carbonate 態와는 正의 相關을 보였다. 그 이유는 pH가 높은 土壤에서는 일반적으로 溶液中 鹽基含量이 높으므로 溶液中 Cd²⁺이 교질의 吸着部位에 吸着되기 어려울 뿐만 아니라 이미 吸着되어 있던 Cd도 置換되기 쉽다. 溶液 中으로 溶出した Cd²⁺의 대부분은 有機物과 착염을 形成하여 有機態 Cd로 變化되고 일부는 CO₃²⁻와 結合하여 CdCO₃로 沈澱되는 것으로 생각된다. 또 이 結果는 Street等⁽²⁰⁾의 實驗에서 pH가 높은 土壤에서 CdCO₃로 沈澱이 잘 된다고 한 報告로 뒷받침된

다. Sulfide態 Cd와 pH가 正의 相關을 보이는 이유는 pH가 增加하면 2價 重金屬의 溶解度가 減少하므로 sulfide態로 存在하는 量이 많아지는 것으로 설명할 수 있다.⁽¹⁰⁾

이와같은 結果는 pH가 높아질수록 植物體가 吸收하기 쉬운 形態인 置換態는 減少하지만 有機態 carbonate 및 sulfide態 Cd는 增加하여 植物이 吸收하기 어려운 形態로 變하는 것을 시사하였다.

有機物含量과 有機態 Cd는 正의 相關을 보이나 sulfide 態와 殘留性 Cd와는 負의 相關을 보였다. 이는 Sposito等⁽¹⁹⁾의 實驗에서 sludge를 土壤에 施用한 경우, 有機態 Cd는 增加하지만 sulfide態 Cd는 減少하였다는 結果와 일치하였다. 有機物含量이 높은 土壤일수록 土壤에 첨가된 Cd가 sulfide態로 되기 전에 有機態로 남거나 또는 sulfide態와 殘留性 Cd의 일부가 有機態로 形態가 변하는 것이라고 생각된다.

양이온치환용량이 높아질수록 置換態 Cd는 減少하였고 carbonate態와 sulfide態 Cd는 增加하였다.

Table 3과 4는 土壤中 Zn과 Pb의 形態別 含量과 土壤特性과의 關係를 나타낸 것이다.

土壤中 Zn과 Pb는 土壤 特性和 거의 같은 傾向을 보였다. pH가 높아질수록 直換態 Zn과 Pb는 減少하였으나 sulfide態 Zn과 Pb는 增加하였다. 이와 같은 結果는 Cd의 경우와 같은 觀點에서 설명할 수 있다. 有機物含量이 增加할수록 有機態 Zn과 Pb가 增加하는 것도 Sposito等⁽¹⁹⁾의 結果와 일치하는 것이다. 양이온치환용량이 큰 土壤일수록 置換態 Zn과 Pb는 減少하고 sulfide態 Zn과 Pb는 增加했다.

Table 5에 나타나 있는 土壤中 形態別 Cu 含量과 土壤特性과의 關係를 보면 어떤 形態의 Cu도 pH와는 相關을 보이지 않았으나 carbonate態 Cu는 有機物 含量

Table 2. Correlation coefficients for relationships between cadmium fractions and soil properties

	Exchangeable	Organically bound	Carbonate	Sulfide	Residual
pH	-0.83**	0.43**	0.60**	0.48**	0.06
OM	-0.05	0.52**	0.30	-0.55**	-0.55**
CEC	-0.75**	0.29	0.58**	0.43**	0.21

Table 3. Correlation coefficients for relationships between zinc fractions and soil properties

	Exchangeable	Organically bound	Carbonate	Sulfide	Residual
pH	-0.66*	0.05	-0.06	0.77*	-0.11
OM	0.18	0.51**	0.27	-0.01	-0.34*
CEC	-0.62**	-0.02	-0.01	0.51**	0.04

Table 4. Correlation coefficients for relationships between copper fractions and soil properties

	Exchangeable	Organically bound	Carbonate	Sulfide	Residual
pH	-0.24	-0.29	-0.39*	0.24	0.30
OM	0.02	-0.04	0.42**	-0.31	-0.11
CEC	-0.43**	-0.53**	-0.41*	0.01	0.52**

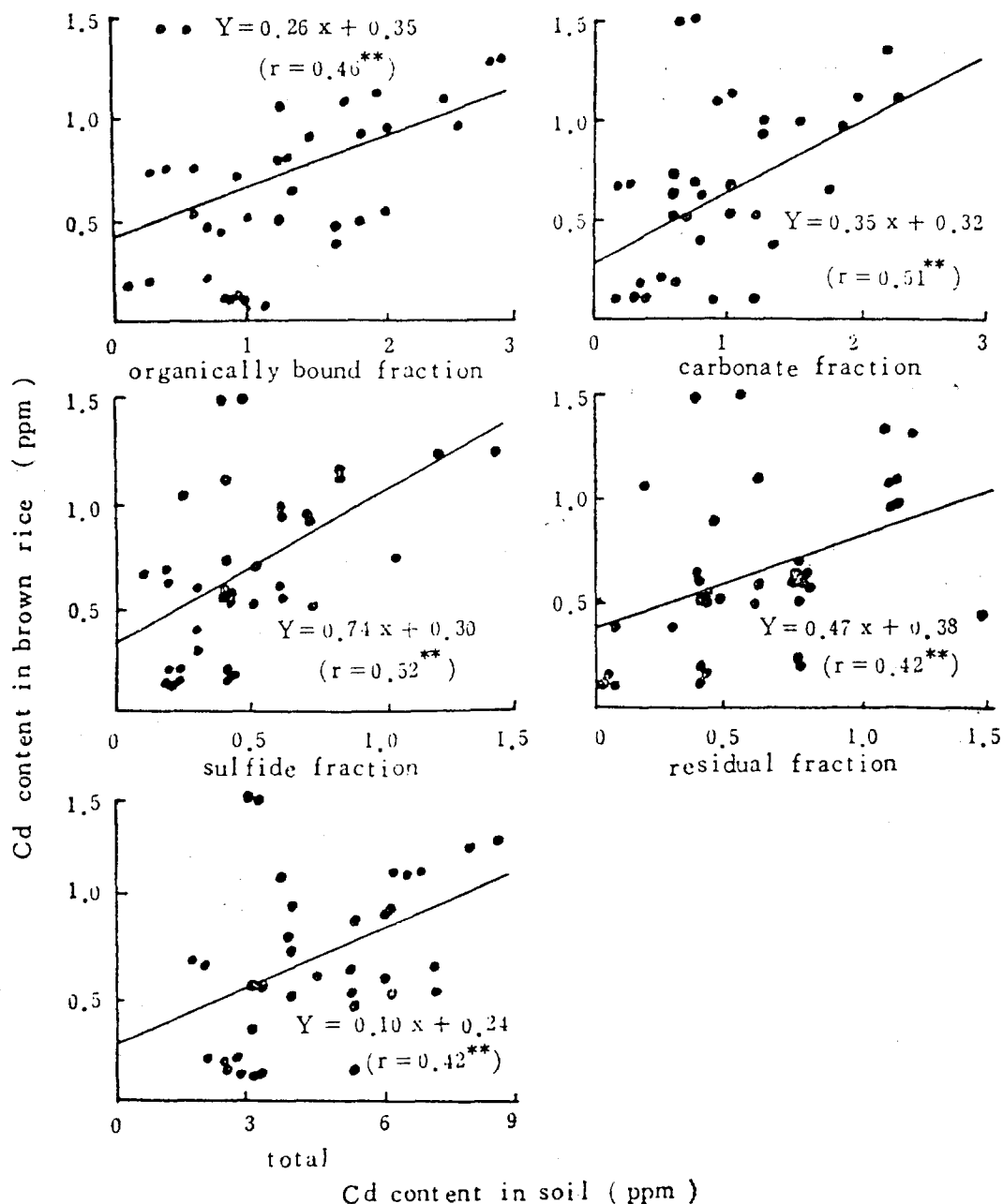


Fig. 3. Relationship between Cd content in brown rice and Cd fractions in soil

과 正의 相關을 보였다.

減少하지만 殘留性 Cu는 增加하는 경향이였다.

양이온치환용량이 증가하면 直換態와 有機態 Cu는

Fig. 3에서 보는 것과 같이 土壤中 有機態, car-

Table 5. Correlation coefficients for relationships between lead fractions and soil properties

	Exchangeable	Organically bound	Carbonate	Sulfide	Residual
pH	-0.69**	-0.32	0.19	0.68**	0.12
OM	-0.25	0.69**	-0.39*	-0.34*	-0.22
CEC	-0.64**	-0.41*	0.32	0.53**	0.19

bonate態, sulfide態, 殘留性 및 全 Cd 含量이 增加할 수록 玄米 中 Cd 含量도 增加하였다. 置換態 Cd는 植物體吸收가 용이하다고 알려져 있으며, (16,20) 土壤 中 含量도 높기 때문에 玄米 中 Cd와 높은 正의 相關을 보이리라 예상했으나 相關을 보이지 않았다. 置換態 Cd는 pH, 酸化還元電位 等の 土壤 條件에 따라 變化가 심하므로 (9) 水稻 生育 기간에 土壤의 pH, 酸化還元電位가 變하여 置換態 Cd가 다른 形態의 Cd로 變하기 때문이라고 추측된다.

比較的 難溶性인 sulfide態와 殘留性 Cd도 水稻의 Cd 吸收에 影響을 주는 것으로 나타났다.

그림으로 圖示하지는 않았으나 土壤 中 어떠한 形態의 Pb도 玄米 中 Pb 含量과 相關이 없었다. 따라서 水

稻의 Pb 吸收는 土壤 中 全含量이나 化學的 形態와는 關係없이 吸收 利用되고 있음을 시사하였다.

水溶態 및 置換態 Zn은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 玄米 中 Zn 含量과 높은 正의 相關을 보였다. 土壤 中 水溶態 및 置換態 Zn의 含量에 대한 比率는 各各 0.23%, 8.2%이며, 절대량은 各各 1.01 ppm, 31.17 ppm으로 土壤 中 극히 일부분만 水稻에 의해 吸收되었다.

그러나 殘留性 Zn은 土壤 中 全含量의 63.8%로 많은 量이 存在하지만 水稻에 의해 吸收되기는 어려운 形態로 생각된다.

이상의 結果에서 본 것과 같이 土壤 中 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 化學的 形態는 重金屬 種類와 土壤 特性에 따라 그 分布比가 달라지며 水稻의 吸收에 影響을 주고 있음을 알 수 있었다. 따라서 重金屬의 土壤 汚染에 의한 피해를 줄이기 위해서는 土壤 中 重金屬의 形態에 關係하는 因子를 밝히고 作物 生育 時期別 吸收 形態에 대한 研究가 進展되어야 할 것이다.

要 約

亞鉛鑛山 周邊에서 畚土壤과 玄米 36점을 採取하여 逐次分別分析에 의해 土壤 中 Cd, Zn, Cu 및 Pb의 各 形態別 含量比를 구하고, 重金屬의 形態에 미치는 土壤 特性과 水稻의 吸收와 關係가 깊은 化學的 形態를 밝히기 위해 實驗하였다.

土壤 中 Cd의 形態別 含量은 置換態, 有機態 및 carbonate態가 거의 같았으며 全 Cd의 73.9%를 차지하였다. 토양 中 Zn은 殘留性 Zn이 63.8%로 가장 높았다. Cu와 Pb의 形態別 含量比의 順位는 비슷하였다.

土壤의 pH가 높을수록 置換態 Cd, Zn 및 Pb는 減少하였으며, 有機態와 carbonate態 Cd, sulfide態 Cd, Zn 및 Pb는 增加했다. 土壤 中 有機物含量은 有機態 Cd, Zn 및 Pb, carbonate態 Cu와 正의 相關을 보였으나 sulfide態와 殘留性 Cd와는 負의 相關을 보였다. 陽이온置換容量이 增加하면 置換態 Cd, Zn, Cu 및 Pb, 有機態 Cu는 減少하였으나 carbonate態 Cd, sulfide態 Cd, Zn, Cu 및 Pb, 殘留性 Cu는 增加하였다.

玄米 中 Cd 含量은 土壤 中 全 Cd, 有機態 Cd, carbonate態, sulfide態 Cd 및 殘留性 Cd와 높은 正의 相關을 보였다. 그러나 土壤 中 Pb는 어떠한 形態도 玄

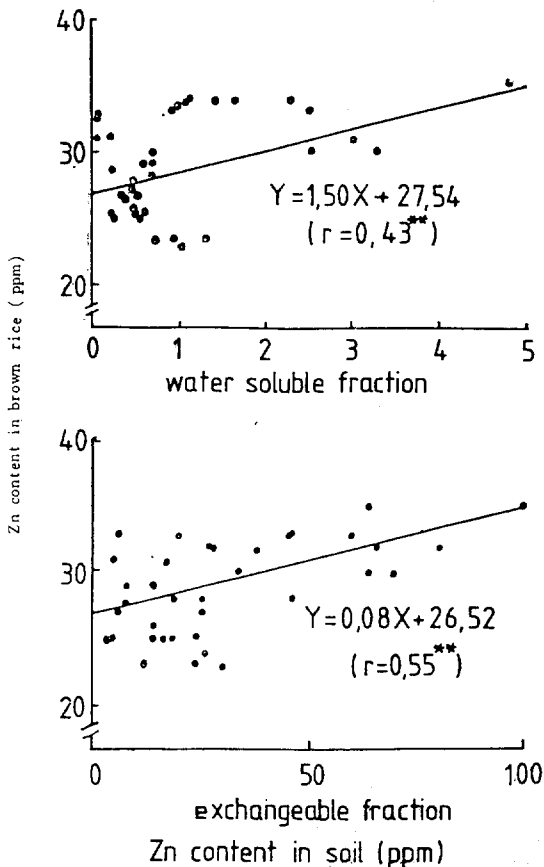


Fig. 4. Relationship between Zn content in brown rice and Zn fractions in soil

米中 Pb 含量과 相關이 없었다. 土壤中 水溶態와 置換態 Zn 含量은 玄米中 Zn 含量과 높은 正의 相關을 보였다.

참 고 문 헌

1. Black, C. A. et al.(1965) : Methods of soil analysis, American Society of Agronomy.
2. Chaney, R. L. and Glordono, P. M.(1976) : Microelements as related to plant deficiencies and toxicities, p.234~279. In L. F. Elliott and F. J. Stevenson(ed.) *Soils for management of organic wastes and waste waters*, Soil Sci. Soc. Am., Madison Wis.
3. Chang, A. C., Page, A. L., Warneke, J. E., and Grgurevic, E.(1984) : Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application, *J. Environ. Qual.*, **13**, 33.
4. Chao, T. T.(1972) : Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 764.
5. Cox, F. R. and Kamprath, E. J.(1972) : Micronutrient soil tests, p.289~313. In J. J. Mortvedt et al.(ed.) *Micronutrient in agriculture*, Soil Sci. Soc. of Am., Madison, Wis.
6. Emmerich, W. E., Lund, L. J., Page, A. L., and Chang, A. C.(1982) : Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge treated soil, *J. Environ. Qual.*, **11**, 178.
7. Gould, M. S. and Genetelli, E. I.(1978) : Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludges, *Water Res.*, **12**, 505.
8. Hickey, M. G. and Kittrick, J. A.(1984):Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals, *J. Environ. Qual.*, **13**, 372.
9. Khalid, R. A., Gambrell, R. P., and Patrick, W. H., Jr.(1981) : Chemical availability of cadmium in Mississippi River sediment, *J. Environ. Qual.*, **10**, 523.
10. Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J., and Bruckenstein, S.(1969): In *Quantitative chemical analysis*. McMillan, U.S.A. p.141
11. Latterell, J. J., Dowdy, R. H., and Larson, W. E.(1978) : Correlation of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge, *J. Environ. Qual.*, **7**, 435.
12. Mahler, R. J., Bingham, F. T., Sposito, G., and Page, A. L.(1980) : Cadmium enriched sewage application to acid and calcareous soils; Relationship between treatment Cd in saturation extracts and Cd treatment, *J. Environ. Qual.*, **9**, 359.
13. McLaren, R. G. and Crawford, D. V.(1973):Studies on soil copper, 1. The fractionation of copper in soils, *J. Soil Sci.*, **24**, 172.
14. Miller, W. P. and McFee, W. W.(1983):Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial northwestern Indiana, *J. Environ. Qual.*, **12**, 29.
15. Misra, S. G. and Pande, P.(1974) : Evaluation of a suitable extractant for available nickel in soils., *Plant Soil*, **41**, 697.
16. Schalscha, E. B. et al.(1982): Chemical fractionation of heavy metals in wastewater affected soils, *J. Water Poll. Control Fed.*, **54**, 175.
17. Silviera, D. J. and Sommers, L. E.(1977) : Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with Sewage Sludge, *J. Environ. Qual.*, **6**, 47.
18. Soon, Y. K. and Bates, T. E.(1982) : Chemical pools of cadmium, nickel, and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants, *J. Soil Sci.*, **33**, 477.
19. Sposito, G., Lund, L. J., and Chang, A. C.(1982): Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge, 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phase, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 260.
20. Stover, R. C., Sommers, L. E., and Silviera, D. J.(1976) : Evaluation of metals in wastewater sludge, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**, 2165.
21. Street, I. J., Sabey, R. R., and Lindsay, W. L.(1978) : Influence of pH, phosphorus, cadmium in sewage sludge and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium, *J. Environ. Qual.*, **7**(2), 286.
22. Tiwari, R. C. and Mohankumar, B.(1982) : A suitable extractant for assessing plant available copper in different soils(peaty, red and alluvial), *Plant Soil*, **68**, 131.