

피혁폐기물 연용에 따른 토양 및 식물체내 크롬분포

권순익* · 정광용 · 정구복 · 박백균

농업과학기술원 환경생태과

Distribution of Chromium in Radish and Soil by Successive Leather Processing Sludge Treatment

Soon-Ik Kwon*, Kwang-Yong Jung, Goo-Bok Jung and Baeg-Gyoon Park (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea, 441-707, Tel (0331) 290-0208, Fax (0331) 290-0277), e-mail : sikwon@niast.go.kr

ABSTRACT : Leather processing sludge were amended in sandy loam soil successively to investigate effects on soil properties and radish crop. Total nitrogen concentration of the sludge was 60 g kg⁻¹, and chromium was 9,048 mg kg⁻¹. Sludges were treated twice each year for 4 year, and the soils were mixed with sludge to give mixtures equivalent to sludge application rates of 12.5, 25 and 50 Mg ha⁻¹ yr⁻¹ in dry matter. Chemical fertilizers (N-P-K : 280-59-154 kg ha⁻¹) used as a control. All treated soils were cropped to altari and kimjang radish in spring and fall respectively. Organic matter and Cr content in soils were increased with input rate and years of successive application of leather processing sludge, while phosphorous and potassium contents were decreased. Yields of the first harvested altari grown in sludge treated pots were less than control. In the other hand, yields of the first kimjang radish were more than control in proportion with sludge input rates until third year fall. But in fourth year, all sludge treated pot was much less than control in radish yield. Chromium contents of radish in treated soil increased and Cr contents in leaves of radish were higher than roots. Leather processing sludge was considered a potential hazardous resource to soil and crops when it use continuously, because it has high Cr concentration.

Key words : Leather sludge, Chromium, Radish, Uptake, Heavy metals

서 론

유기성 폐기물의 발생량은 해마다 증가추세에 있으며 이들 폐기물의 농업적 이용에 관한 연구도 국내외에서 활발히 진행되고 있다^{1,2,3,4,5}). 가축분 등으로부터 발생하는 유기물의 농경지 사용에 대한 연구는 오래전부터 수행되어 왔으며, 근래에는 매립지의 부족으로 공업부산물로서 발생하는 유기성 폐기물의 토양환원에 대해서도 연구가 수행되었다^{6,7}). 유해물질이 함유되지 않은 유기성 폐기물의 토양사용은 토양개량 효과와 작물의 양분공급 효과가 있음이 보고되고 있다⁸). 그러나 폐기물의 연용은 토양내 중금속 등 유해물질의 집적으로 인해 토양이 오염될 가능성이 있으므로 미국 환경보호국(US EPA)⁹) 등 선진 각국에서는 유해물질을 함유한 슬러지의 토양내 반입을 엄격히 규제하고 있으며, 사용가능한 원료의 품질 및 토양살포 범위를 제한하고 있다⁹). 유기성 폐기물의 농경지 사용은 장기간에 걸친 작물의 생육반응 및 토양내 유해물질의 축적, 이동, 결합형태 등 다각적인 평가가 이루어진 후에 토양사용 여부와 한계농도 및 사용량이 결정되어야 할 것이다. 따라서 본 시험은 피혁가공 슬러지를 4년간 연용하면서 토양

반응 및 작물에 대한 영향을 조사하여 피혁슬러지의 토양사용 가능여부를 평가하고자 수행하였다.

재료 및 방법

본 시험에 사용된 토양은 삼각통 사양토로서 공시토양은 이물질을 제거하기 위하여 5mm 체를 통과시켜 사용하였다(표 1). 토양의 층진은 체로 선별한 토양을 가로 1m × 세로 1m × 높이 1.1m 크기의 콘크리트 무저 pot 에 1m³ 씩 투입하여 일정기간 안정화시켰다. 공시작물은 무로서 봄에는 알타리무, 가을에는 김장무를 각각 3반복으로 1994년부터 계속하여 재배하였다. 대조구로서 화학비료 시용구는 N-P₂O₅-K₂O를 280-59-154 kg ha⁻¹ 수준을 질소는 2회 분시, 인산은 전량기비, 칼리는 2회 분시하였다. 피혁가공 슬러지는 청주의 피혁가공공장에서 발생한 탈수케익을 사용하였으며, 그 이화학적 특성은 표 2와 같다. 피혁슬러지는 건물기준으로 매년 12.5, 25, 50 Mg ha⁻¹ 수준으로 봄과 가을에 각각 1/2씩 나누어 사용하였다. 화학비료와 피혁슬러지는 살포후 표토 15cm 부위에 골고루 섞이도록 혼합한 다음 7일 후에 작물을 파종하였다.

Table 1. Physico chemical properties of soil used

Texture	pH(1:5)	O.M (g kg ⁻¹)	Av. P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Ex. Cations(cmol ⁺ kg ⁻¹)			CEC (cmol kg ⁻¹)	
				Ca	K	Mg		
Sandy Loam	4.85	10.0	16.9	0.59	0.12	0.12	7.85	
	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni
	----- (mg kg ⁻¹) -----							
	39.8	12.3	0.76	0.39	0.04	0.02	4.03	0.03

Table 2. Chemical properties of leather processing sludge used

(dry base)

Moisture (%)	pH (1:5)	EC (dS m ⁻¹)	O.M (g kg ⁻¹)	T-C (g kg ⁻¹)	T-N	O.M/N
76.0	7.6	99.1	672	390	60.0	11.5
P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe	Mn
----- (g kg ⁻¹) -----						
10.8	0.9	34.4	1.4	26.6	9,233	623.2
Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Ni	
----- (mg kg ⁻¹) -----						
134.9	204.1	9,047.7	12.5	108.7	9.9	

토양중의 일반분석은 농업과학기술원 토양화학분석법¹⁰⁾에 준하였고, 슬러지중의 중금속은 비료검사요령¹¹⁾에 따랐다. 토양중의 중금속 분석은 Sposito 등⁶⁾, 류 등⁷⁾의 방법을 사용하였고, 6가 크롬은 환경부의 토양오염공정시험방법¹²⁾을 사용하였다. 중금속 침출에 사용한 단일 침출액은 0.1M-HCl, 0.1M-HNO₃, 1M-NH₄OAc(pH 7.0), 0.05M-EDTA, 0.001M-DTPA, 0.1M-NH₄Ox 이었다. 침출은 토양 5g에 침출액 25ml를 첨가하여 1시간 동안 실온에서 진탕한 후 여과하여 얻었다. 토양중의 총 중금속함량은 토양 3g을 킬달플라스크에 넣고 HNO₃ 15ml와 HCl 5ml씩 첨가하고 250°C에서 3시간 가열 분해한 후 일정량의 증류수로 희석하고 그 여액을 중금속 측정에 이용하였다. 토양중의 중금속 연속침출은 류 등⁷⁾의 방법에 따랐다. 식물체는 수확후 뿌리와 잎을 분리하여 건조한 후 분쇄하고 Ternery solution으로 분해하여 증류수에 희석 여과한 후 여액은 상기와 같은 방법으로 중금속 함량을 정량하였다. 토양의 단일 침출액, 분해액 및 식물체 분해액의 크롬 측정은 ICP-OES(GBC, Integra XMP)를 이용하여 정량하였다.

결과 및 고찰

무 수량

피혁가공 슬러지를 처리한 토양의 무 수량은 표 3과 같이 1년차 알타리무 재배시에는 슬러지 처리량이 증가할수록 수량은 감소하였다. 이는 피혁슬러지 사용초기 슬러지중의 질소 무기화속도가 낮아 작물체와 질소경합에 의한 질소기아 현상이 나타난데 기인된 것으로 판단된다. 그러나 1년차 김장무 재배시 부터는 슬러지 사용량이 증가할수록 무의 수량도 증가되어 피혁 슬러지가 토양내에서 비료 공급효과가 있음을 확인할 수 있었다. 김장무의

Table 3. Annual Fresh Yield Index of radish grown in leather processing sludge amended soils (unit:%)

Treatments (Mg ha ⁻¹)	Altari				Kimjang			
	'94	'95	'96	'97	'94	'95	'96	'97
Control [†]	100	100	100	100	100	100	100	100
LS 12.5	40	71	60	46	59	58	69	16
LS 25.0	30	84	81	63	98	76	72	25
LS 50.0	27	100	89	83	86	88	70	27

† Control : Chemical fertilizer(N : P : K = 280 : 59 : 154 kg ha⁻¹)

경우 3년차까지는 대조구에 비하여 수량차이가 적었으나 4년차에는 대조구의 16~27% 수준에 불과하였다. Chaney¹³⁾는 하수오니를 토양에 사용했을 때 Cr의 농도는 작물수량에 영향을 미치지 않아서 Cr의 농도가 높아도 작물수량은 감소하지 않는다고 하였고, Carlton-Smith and Davis¹⁾ 및 Smith 등¹⁴⁾도 토양중 Cr이 높아도 사료작물 및 무, 당근 등의 수량에 영향이 없으며, 식물체에도 거의 흡수되지 않는다고 보고하였다. 그러나 본 시험 결과는 피혁슬러지를 연용하면 오히려 그 수량이 낮아 이들의 보고와 상반된 결과를 나타내고 있다.

토양의 이화학성 변화

피혁가공 슬러지를 처리한 토양의 pH는 그림 1에서와 같이 1년차까지 피혁슬러지 처리에 의해 증가되었으며, 2년차부터는 슬러지 처리량이 많은 50 mg ha⁻¹구는 감소되는 경향이였다. 토양중 유기물과 질소 함량은 피혁슬러지 사용량이 증가할수록 그리고 연용년수가 증가될수록 더 증가되었다. 반면에 인산과 칼리는 초기 1년차까지는 증가되나 2년차 이후부터는 슬러지 사용량에 비례하지 않으며 더 감소되는 결과를 나타내고 있다. 토양중 0.1M HCl 침출 크롬함량은 슬러지 사용년수와 사용량에 정비례하는 경향이였다. 토양중 6가 크롬 함량은 표 4에서 보는 바와 같이 0.1 M HCl 침출 크롬의 약 1/40 정도로서 낮은 수준이었으나 사용량과는 정비례하는 경향이였다. 6가 크롬이 3가 크롬보다 생체독성이 더 크기 때문에 환경중 크롬을 평가할 때 6가 크롬을 지표로 이용하나 식물체 영향을 평가하는 경우는 총량으로 생육 반응을 평가하는 경향이 있다¹⁵⁾. 그러나 표4의 6가 크롬 농도가 식물체에 미치는 영향에 대해서는 금후 별도의 연구가 필요하다 고 판단된다.

그림 1과 표4의 결과를 평가할 때 피혁슬러지는 농경학적으로 토양 개량의 긍정적 효과와 토양 오염을 유발하는 부정적효과를 동시에 갖고 있는 것으로 판단된다. 즉 토양의 유기물과 질소의 공급효과가 있는 반면에 크롬의 집적을 유발하는 문제점을 나타내고 있다. 또한 피혁슬러지중에 인산과 칼리가 다량 존재하나 연용에 따라 가용성 인산과 치환성 칼리함량이 감소되는 것은 일반퇴비와 상이한 동물성 재료에 기인된 것인지 아니면 슬러지중의 크롬의 영향인지 금후 검토되어야 할 과제라고 판단된다.

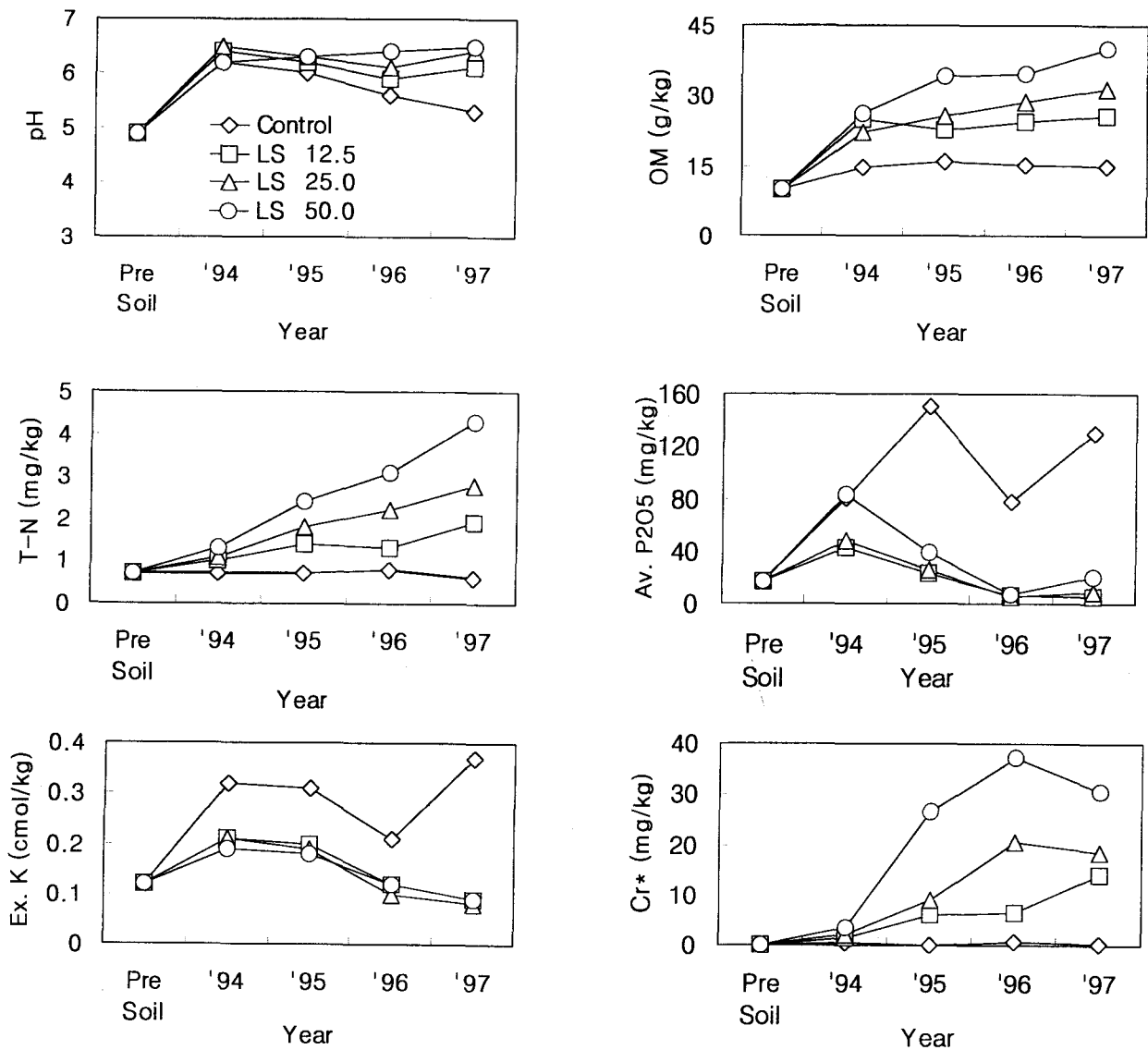


Fig. 1. Changes of chemical properties and chromium concentrations in leather processing sludge treated soil.
* 0.1N HCl extracted

4년간 피혁슬러지를 연용한 토양중 Cr을 몇가지 단일 침출액 별로 침출하여 분석한 결과는 표 5와 같다. 단일 침출액의 침출력 순서는 0.1M HCl ≅ 0.1M HNO₃ > 0.1M NH₄Ox > 0.05M EDTA > 1M NH₄OAc > 0.001M DTPA의 순이었다. 현재 우리나라에서 가급적 중금속을 침출하는 용액으로 사용하고 있는 0.1M HCl에 의한 침출액중의 크롬은 0.1 M HNO₃ 침출 크롬과는 유사한 수치를 나타내고 있다. 그러나 외국에서 사용하는 0.1M NH₄Ox, 0.05M EDTA, 1M NH₄OAc, 및 0.001M DTPA 침출 크롬함량은 0.1 M HCl 침출 크롬의 1/10 ~ 1/100 범위로서 낮게 검출이 되었다. 특히 0.05M EDTA 와 1M NH₄OAc 침출 크롬은 표 4의 6가 크롬보다도 낮게 검출이 되어 국내 토양의 침출방법으로는 부적합할 것으로 사료된다.

슬러지를 4년간 12.5 Mg yr⁻¹ 수준으로 연용했을 경우 토양내 Cr의 전함량은 613.0, 25 Mg yr⁻¹은 852.7 및 50 Mg yr⁻¹의 경우는 1,459.7 mg kg⁻¹으로 대조구의 8.4 mg kg⁻¹에 비해 현저히 높은 함량을 보였다. 이들 단일 침출액에 의한 중금속의 농도 측정은 전함량과는 큰 차이를 나타내고 있으나 그 경향에서는 일치하였다. 표 6은 단일침출액 및 전함량간의 상호관계를 나타낸 것으로서

Table 4. Chromium(VI) content in successive sludge treated soils

Treatments (Mg ha ⁻¹)	Control	LS 12.5	LS 25	LS 50
Content (mg kg ⁻¹)	0.06	0.22	0.43	1.10

Table 5. Chromium contents in successive sludge amended soils extracted by different extractants (unit:mgkg⁻¹)

Treatments (Mg ha ⁻¹)	0.1M HCl	0.1M HNO ₃	0.001M DTPA	1M NH ₄ OAc	0.1M NH ₄ Ox	0.05M EDTA	Total
Control	0.30	0.28	0.02	0.02	0.23	0.14	8.38
LS 12.5	14.16	14.35	0.15	0.25	2.38	1.45	613.00
LS 25.0	18.57	19.24	0.19	0.42	3.53	2.42	852.72
LS 50.0	30.52	30.36	0.30	0.43	4.68	3.37	1459.67

Table 6. Determination Coefficient(R²) between various extractants for Cr in leather processing sludge treated soils

	Total	0.1M NH ₄ Ox	1M NH ₄ OAc	0.001M DTPA	0.05M EDTA	0.1M HNO ₃
0.1M HCl	0.98**	0.83**	0.44*	0.92**	0.85**	0.99**
0.1M HNO ₃	0.98**	0.84**	0.43*	0.91**	0.83**	-
0.05M EDTA	0.85**	0.78**	0.70**	0.92**	-	-
0.001M DTPA	0.93**	0.81**	0.59**	-	-	-
1M NH ₄ OAc	0.39*	0.43*	-	-	-	-
0.1M NH ₄ Ox	0.80**	-	-	-	-	-

*, ** : significant at 5% and 1%, respectively

0.1M HCl과 0.1M HNO₃를 이용한 단일 침출법은 전함량과의 R²의 값이 모두 0.98로서 높은 상관성을 보였을 뿐 아니라 1M NH₄OAc를 제외한 다른 침출액과도 높은 상관성을 나타내었다. 전함량과 높은 상관성을 보인 0.1M HCl, 0.1M HNO₃ 및 0.001M DTPA는 침출된 Cr의 함량과 전함량간의 관계식을 이용하여 Cr의 전량을 예측할 수 있을 것으로 생각되며 상호간 다른 침출액으로 침출되는 Cr의 양도 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

연속 침출법에 의한 토양내 Cr의 존재형태별 함량은 표 7에서와 같이 슬러지 처리구 및 대조구 모두에서 황화물 잔류태가 가장 많이 검출되었고, 유기태, 탄산염태, 수용태 및 치환태 순이었다. Cox와 Kamprath¹⁶⁾는 수용태, 치환태 및 유기물과 결합된 형태의 중금속이 식물에 흡수될 수 있는 형태라고 하였고, LeClaire 등¹⁷⁾은 오닐를 처리한 토양에서 수용태, KNO₃ 침출태, NaOH 침출태 등은 작물 흡수가 용이한 형태이며, EDTA 침출태는 잠재적으로 흡수가 가능한 형태이지만, HNO₃ 침출태는 작물 흡수가 불가능한 형태라고 추정하였다.

Table 7. Chromium contents in successive sludge amended soils by sequential extraction (unit:mgkg⁻¹)

Treatments (Mg ha ⁻¹)	Fractions					Sum
	WAT ¹⁾	EXC ²⁾	ORG ³⁾	CAR ⁴⁾	SUL/RES ⁵⁾	
Control	0.01	0.01	0.42	0.20	6.28	6.93
LS 12.5	0.10	0.03	54.53	13.17	494.70	562.54
LS 25.0	0.18	0.04	88.98	18.16	814.70	922.06
LS 50.0	0.24	0.08	143.23	24.91	1368.33	1536.80

¹⁾water extractable, ²⁾exchangeable, ³⁾Organically bound, ⁴⁾Carbonate ⁵⁾Sulfide/Residue

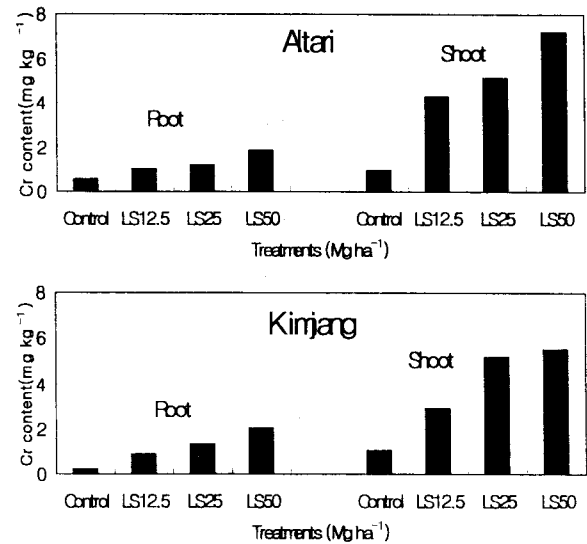


Fig. 2. Content of chromium in radish cultivated at 4 year leather sludge amended soil(dry base).

† Control : Chemical fertilizer(N : P : K = 280 : 59 : 154 kg ha⁻¹)

식물체의 중금속 함량

피혁슬러지 처리구의 무 식물체내 크롬 함량은 대조구에 비해 현저히 높았고 슬러지 처리량이 증가할수록 식물체내 집적량도 증가하였다(그림 2).

Yamaguchi 와 Aso¹⁸⁾, Williams²⁾는 근채류나 뿌리 생장은 특별히 Cr의 독성에 민감하다고 하였고, Williams²⁾는 6가 크롬이 3가 크롬보다 작물에 독성이 크다고 보고하였다. 한편 James 와 Bartlett¹⁹⁾는 하수오니시용 토양에는 3가 크롬만이 존재하며 3가 크롬은 대부분의 토양조건에서 불용성이라고 하였다. Chaney³⁰⁾는 심하게 오염된 토양에서 식물체 뿌리에 흡수된 크롬은 이행성이 낮아 있으므로 전이하지 않는다는 "Soil-Plant Barrier"라는 개념을 보고하였다. 그러나 본 시험결과는 토양중 크롬의 함량에 따라 토양과 식물체중 크롬의 함량도 증가하였으며 특히 뿌리보다 잎에서 함량이 높아 뿌리에서 잎으로 이행이 되었음을 보여주었다. 따라서 본 시험결과와 다른 연구결과와의 차이는 여러 가지 시험조건에서의 차이에 나타나는 결과라고 판단되며, 특히 시험작물의 종류 및 토양조건이 상이한데서 나타난 결과로 판단된다. 실제 곡물의 경우 종실로 중금속 이행은 잘 안 되는 것으로 보고되고 있으며, 본 시험은 채소류로서 Kim 등²¹⁾의 보고와 같이 곡물보다 전이가 용이한 데 기인된 결과로 생각된다. 따라서 피혁가공 슬러지는 크롬 함량이 높아 연용할 경우 토양 및 농작물중 크롬의 집적과 작물에 피해를 줄 수 있으므로 농업적 활용에 문제가 있을 것으로 판단된다.

토양의 크롬 형태별 식물체 흡수이행 기여도

피혁슬러지를 4년간 연용한 토양에서 재배한 알타리무 식물체

Table 8. Standardized partial regression coefficient ($x - \bar{x}/SD$) in multiple linear regression between chromium concentrations in soils extracted by sequential extraction procedure and radish in sludge-treated soils

Parts	Fractions				
	WAT	EXC	ORG	CAR	SUL/RES
Root	1.238	0.433	1.708	1.427	0.808
Shoot	0.215	2.102	0.745	0.800	2.545

로의 Cr 흡수량에 영향을 주는 토양내 형태별 크롬 함량의 기여도를 표준화된 편회귀계수를 다중회귀식에 의하여 분석한 결과 뿌리의 흡수에 가장 큰 영향을 주는 토양내 Cr의 형태는 유기태였고, 앞에는 황화물/잔류태였다(표 8). 정 등⁴⁾은 하수오니를 4년간 연용한 토양에서 무 잎의 중금속 흡수에 미치는 기여도 분석 결과 Cd, Zn 및 Ni은 수용태, Cu는 치환태, Cr은 유기태, Pb은 황화물잔류태가 식물체 흡수량과 가장 연관이 크다고 하였다. 그러나 Cr의 경우 본 시험결과와 정 등⁴⁾의 결과가 상이한 것은 슬러지내의 여러 가지 중금속들의 상호반응 등의 영향을 받은 것으로 사료된다.

결론적으로 크롬함량이 높은 피혁공장 오니는 작물의 생산성, 토양중 잔류농도 및 식물체로의 흡수이행 정도 등을 고려할 때, 농경지 토양에 활용은 어려울 것으로 생각된다. 특히 이론적으로 보고되는 토양-식물체의 barrier 개념이 본 시험에서는 일치하지 않고 있으며, 무의 경우 뿌리보다 지상부 식물체로의 이행 축적량이 높게 나타나고 있다. 따라서 크롬 함유량이 높은 피혁 슬러지는 소각 또는 매립처리 방식을 적용하여 농경지 유입을 차단하는 조치가 필요할 것으로 판단된다.

요 약

피혁폐기물의 연용에 의한 토양의 이화학적 변화 및 작물에 미치는 영향을 파악하고자 본 시험을 수행하였다. 시험에 사용된 피혁가공슬러지는 질소 함량이 60 g kg^{-1} , 크롬 $9,048 \text{ mg kg}^{-1}$ 이었으며, 공시작물은 봄에는 알타리무, 가을에는 김장무를 재배하였다. 처리수준은 건물기준으로 연간 $12.5, 25, 50 \text{ Mg ha}^{-1}$ 로 봄과 가을에 각각 $1/2$ 씩 1m^2 의 무저pot에 4년간 연용 처리하였고, 대조구로 화학비료구(N-P-K : 280-59-154 kg ha^{-1})를 두었다.

피혁슬러지를 사용한 토양중 유기물과 질소함량은 증가하나 인산과 칼리는 연용에 따라 감소되는 경향이였다. 토양중의 크롬 함량은 처리수준이 높아질수록 그리고 연용연수가 길어질수록 증가추세를 보였다. 무 수량은 1년차 알타리무 재배 시험에서만 시용량과 반비례하였고, 1년차 가을 김장무 재배에서 3년차 김장무 재배시험까지는 시용량 증가에 따라 증가하였다. 그러나 4년차에는 대조구에 비해 모든 처리에서 수량이 현저히 감소되었다. 또한 시용량이 증가할수록 식물체내 크롬 함량도 증가되었으며, 식물체내 크롬 함량은 뿌리보다 잎에서 많이 검출되었다. 무의 크

롬 흡수와 관련이 큰 토양중 크롬의 존재형태는 유기태와 황화물 잔류태였다.

참 고 문 헌

1. Calton-Smith C.H. and Davis R.D. (1983) Comparative uptake of heavy metals by forage crops grown on sludge-treated soil. In: International Conference on Heavy Metals in the Environment, 6-9 September, Heidelberg. CEP Consultants Ltd, Edinburgh.
2. Williams J.H. (1988) Chromium in Sewage Sludge Applied to Agricultural Land. Commission of the European Communities, Brussels.
3. Choi E.S., H.W. Park and W.M. Park (1995) Utilization of sewage sludge on agriculture. Korean J. Environ. Agriculture, 14(1) : 72-81.
4. Jung K.Y., S.I. Kwon, G.B. Jung, W.I. Kim and Y.G. Jeong (1997) Effect of long term application of sewage sludge on distribution and availability of heavy metals in soil-plant system. p335-347. In Soil Quality Management and Agro-Ecosystem Health. 4th Int. Conf. East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies.
5. Choi J., S.M. Chang, D.M. Lee, C.R. Choi and S.D. Park (1998) Effect of municipal sewage sludge application on the change of physico-chemical properties and contents of heavy metals in soils, Korean J. Environ. agriculture, 17(2) : 170-173.
6. Sposito, G., L.J. Lund, and A.S. Chang (1982) Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Sci. Soc. Am. J., 46 : 260-264.
7. Yoo, S.H., J.Y. Lee and K.H. Kim (1995) Sequential extraction of Cd, Zn, Cu and Pb from the polluted paddy soils and their behavior. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert., 28(3) : 207-217.
8. US EPA; US Environmental Protection Agency (1993) Part 503-Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge. Federal Register 58 : 9387-9404.
9. ORCA (1992) A review of compost standards in Europe. pp 103. Environmental Resources Limited.
10. Agricultural Science Institute (1988) Methods of Soil Analysis. pp 450.
11. National Institute of Agricultural Science and Technology (1996) Fertilizer Analysis. pp 193.
12. Ministry of Environment (1997) Methods of Soil Pollution

- Analysis. p 104-109. Republic of Korea.
13. Chaney R.L. (1990) Public health and sludge utilization. Part II. *Biocycle* 31(10) : 68-73.
 14. Smith S.R. (1992) Sites with a Long History of Sludge Disposal: Phase II. The Occurrence of Rhizobium in Soils with a Long History of Sludge Disposal. Interim Report to the Department of the Environment. WRc Report No. DoE 2752(P). WRc Medmenham, Marlow.
 15. Singh A.K, P.L. Gupta and R.S. Singh (1993) Influence of chromium on growth, yield and accumulation of K, Fe and Mn in radish (*Raphanus sativus*). *Bioved*, 4(1) : 1-6.
 16. Cox F.R. and E.J. Kamprath (1972) Micronutrient soil tests. p.289-31. In J.J. Mortvedt et al. (ed.) *Micronutrient in agriculture*. Soil Sci. Soc. of Am., Madison, WI.
 17. LeClaire J.P., A.C. Chang, C. S. Levesque and G. Sposito (1984) Trace metal Chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. Correlation between zinc uptake and extracted soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 : 509-513
 18. Yamaguchi T. and Aso S. (1977) Chromium from the stand-point of plant nutrition: I. Effect of chromium concentration on the germination and growth of several kinds of plants. *Journal of the Science of Soil and Manure, japan* 48 : 466-470.
 19. James B.R. and R.J. Bartlett (1984) Plant-soil interactions of chromium. *Journal of Environmental Quality* 13 : 67-70.
 20. Chaney R.L. (1980) Health risks associated with toxic metals in municipal sludge. In: Bitton G. (ed), *Sludge-Health Risks of Land Application*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, pp. 59-83.
 21. Kim, S.J., A.C. Chang, A.L. Page and J.E. Warneke (1988) Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge - treated soils. *J. Environ. Qual.* 17 : 568-573.