

## 제주 화산회토양의 중금속 연속추출 특성 및 작물 흡수에 미치는 영향

임한철<sup>1\*</sup> · 문경환<sup>1</sup> · 전승종<sup>1</sup> · 박원표<sup>2</sup> · 현해남<sup>2</sup>

농촌진흥청 온난화대응농업연구센터, <sup>1</sup>제주대학교 생물자원산업학부

### Sequential Extraction of Trace Elements and Uptake by Pakchoi from Volcanic Soils in Jeju Island

Han-Cheol Lim<sup>1,\*</sup>, Kyung-Hwan Moon<sup>1</sup>, Seung-Jong Jeon<sup>1</sup>, Won-Pyo Park<sup>2</sup>, and Hae-Nam Hyun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Agricultural Research Center for Climate Change, RDA, Jeju 690-150

<sup>2</sup>Faculty of Bioscience and Industry, Cheju National University, Jeju 690-150

We studied to compare the fractionation patterns of Ni, Cu, Zn in Jeju volcanic ash soils and to elucidate the uptakes of them by Pakchoi (*Brassica campestris* var. *chinensis*). Fractionation patterns of soils by sequential extraction method were different and make to distinguish from various soil types. In Pakchoi, the transfer rates of Ni, Cu, Zn from root to shoot were also different by metal types. There are low correlation between fractional contents in soil and contents in plants of trace elements except for exchangeable Zn. It is needed to develop novel methods for the assessment soil Ni in relation to plant uptake because of poor correlation.

**Key words :** Volcanic soil, Trace elements, Nickel, Zinc, Copper, Uptake, Jeju.

## 서 언

토양 오염의 확산과 이에 따른 식물체 또는 생명체에 대한 위협의 증가에 대한 우려로 세계 각국에서는 토양오염물질에 대한 관리기준을 제정하는 경향이고, 우리나라에서는 토양환경보전법에서 토양오염에 대한 기준을 정하고 이 기준을 친환경농산물의 인증기준으로까지 적용시키고 있다(Lim et al., 2008). 우리나라의 기준에 따르면 농경지의 경우에 토양 중 미량원소인 Ni, Cu, Zn에 대해서 전 함량으로 각각 40, 50, 300 mg kg<sup>-1</sup>을 토양오염우려기준으로, 100, 125, 700 mg kg<sup>-1</sup>을 토양오염대책기준으로 규정되어 있다. 한편, Ahn et al.(2006)은 제주지역 토양의 Ni, Cu, Zn 등 중금속 함량을 조사한 후 그 중 Ni의 평균함량이 183 mg kg<sup>-1</sup>로 세계 토양의 평균함량보다 높다고 보고하였고, 이는 우리나라의 토양오염우려기준을 4배 이상 초과한 것이다. 화산회토양 지역의 토양 중 Ni의 함량이 높다는 연구결과는 프랑스, 이탈리아 등에서도 보고된 바 있다(Emmanuel et al., 2006; Paola et al., 2003). Lim et al.(2008)은 제주도 토양 중 Ni함량이

높은 원인으로 화산회토양의 재료가 되는 모암 자체의 함량이 높은 것과 관련이 있고 따라서 자연함유량에 의한 것으로 보고한 바 있다.

한편으로는 토양 중의 중금속이 실제로 작물 및 인체에 어떻게 해로운 영향을 끼치는 지에 대한 연구도 많이 수행되었다. 일반적으로 토양의 중금속 전 함량과 식물체 중의 함량과는 상관관계가 낮게 나타나므로 이전에는 토양 중금속에 의한 생물이용성 평가에서 단일 추출법에 의한 농도 측정법을 이용하는 것이 바람직하다고 주장되었으나, 이러한 방법도 실제 식물체 흡수량과 상관이 적게 나타나는 경우가 많아 최근에는 식물체 자체의 함량을 이용하는 방법이 제시되고 있다(Feng, 2005; Chojnacka, 2005; Chopin, 2008). 토양의 중금속에 대한 연속추출법은 토양 내에 중금속이 존재하는 형태를 추정하는데 도움을 주기도 한다 (Doelsch et al., 2008; Jung et al., 2000; Penilla et al., 2005; Sidenko et al., 2007; Silveira et al., 2006; Sprynskyy, 2001; Yang et al., 2001; Ryu et al., 1995).

한편, 식물체 내에서도 뿌리와 지상부 등 분석부위에 따라 미량원소의 함량이 다르게 나타나는 점도 중금속에 대한 평가를 어렵게 하는 요인이다(Brun et al., 2005).

접수 : 2008. 12. 18 수리 : 2009. 2. 8

\*연락처 : Phone: +82647412524,

E-mail: hclim@rda.go.kr

이 연구는 제주도 화산회토양의 중금속, 특히 Ni, Cu, Zn을 대상으로 토양 중 중금속의 존재형태의 특성을 연속추출법에 의해 알아보고, 중금속의 함량이 각각 다른 토양을 이용하여 청경채를 재배하면서 토양 중 함량과 식물체 중 함량을 비교하여 제주도 지역의 토양환경보존을 위한 중금속의 관리기준을 알아보고자 수행되었다.

### 재료 및 방법

**토양시료 채취** 분석과 작물재배에 이용된 토양시료는 사전에 조사된 Lim et al.(2008)의 토양시료 채취 지점 중에서 토양 중 Ni 함량이 36~274 mg kg<sup>-1</sup>으로 차이가 큰 산방, 월령, 중문, 무릉, 토산동 대표 지점 5개소에서 채취하였다. 채취된 토양의 기본적인 특징은 Table 1에 나타내었고, 채취지점은 Fig. 1에 나타내었다.

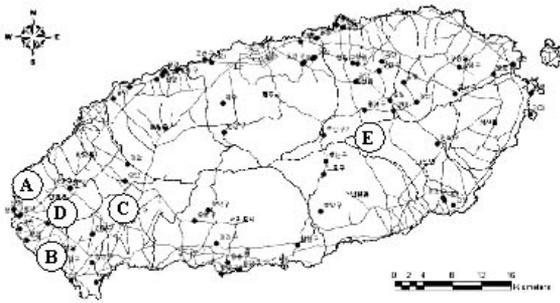


Fig. 1. Locations of soil sampling on Jeju island.

**Ni, Zn, Cu 연속추출** 연속추출법은 Ryu et al.(1985)의 방법을 이용하였다. 풍건 토양 5 g을 100 ml polyethylene 원심 분리관에 넣고, 2차 증류수 25 ml를 가하여 25°C에서 30분간 진탕 원심 분리하여 상정액을 분리하여 수용태 함량(Water soluble)을 분석하였다. 연속하여 0.5M KNO<sub>3</sub> 용액으로 16시간 진탕 후 침출(치환태, Exchangeable)한 다음, 2차 증류수로 3회 반복하여 세척한 후 0.5M NaOH 용액으로 16시

간 진탕 후 침출(유기복합태, Organically bond)하였고, 이어 0.05M EDTA 용액으로 6시간(탄산염태, Carbonate), 4M HNO<sub>3</sub> 용액으로 16시간 연속 침출(황화물/잔류태, Sulfide & residue)하였으며, 4M HNO<sub>3</sub> 침출의 경우에는 80°C에서 침출하여 분석하였다.

**식물체 흡수시험** 각각의 장소에서 채취된 토양을 35×35×30 cm의 사각 포트에 담고 청경채(Pakchoi, Brassica campestris var. chinensis)를 포트 당 5주씩 정식하고 하우스 내에서 재배하였다. 비료는 정식 5일 전에 N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O를 각각 160, 80, 120 kg ha<sup>-1</sup>의 양을 시비한 후 섞어주었으며, 재배기간은 2007년 4월 10일에 정식하여 5월 15일에 수확하였다.

**토양 및 식물체 분석** 토양시료의 Ni, Zn, Cu 함량은 시료 0.5 g을 마이크로웨이브(Model MARS 5, CEM Co.) Vessel에 취하여 USA EPA Method 3051(1996)과 같이 왕수(질산 3 ml + 염산 9 ml) 12 ml를 가한 후 최적화된 전처리 조건으로 분해한 후 분해액을 여과 회석하여 유도결합플라즈마 원자방출 분광계(Model GBC, Australia)로 정량하였다. 식물체 분석은 청경채를 물에 깨끗이 세척한 후 엽과 뿌리로 분리하여 건조한 후 분쇄한 다음 0.5g을 칭량하여 Ternary solution(HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 10 : 4 : 1) 10ml를 가하여 가열 분해하여 분해액을 유도결합플라즈마 원자방출분광계(Model GBC, Australia)로 Ni, Zn 및 Cu 함량을 측정하였다. 토양의 연속 침출액도 식물체 분해액에 준하여 분석하였다.

### 결과 및 고찰

**Ni, Zn, Cu의 연속추출 특성** Table 2는 조사된 5개 토양통의 연속추출에 의한 형태별 Ni, Zn, Cu의 평균 함량과 분포 비율을 나타내었다. 토양에 있는 미량원소들이 연속추출방법에 의해 약하게 결합된 것부터 침출되어 나온다고 보면 Ni, Zn, Cu 모두에서 수용태는 1% 이하이고 마지막 단계인 황화물/잔류태로 대부분 침출되는 것으로 보아 토양 중 Ni, Zn, Cu의 대

Table 1. Land use of sampling points and Ni, Zn, Cu contents of soil samples.

Sample	Soil series	Land use	mg kg <sup>-1</sup>		
			Total-Ni	Total-Zn	Total-Cu
A	Sanbang series	Pasture	274 <sup>a†</sup>	104 <sup>b</sup>	49.7 <sup>b</sup>
B	Weolryeong series	Field	176 <sup>b</sup>	73.7 <sup>c</sup>	32.5 <sup>d</sup>
C	Jungmun series	Pasture	88.4 <sup>c</sup>	125 <sup>a</sup>	61.7 <sup>e</sup>
D	Mureung series	Field	45.1 <sup>d</sup>	56.4 <sup>d</sup>	24.0 <sup>a</sup>
E	Tosan series	Forest	36.7 <sup>e</sup>	101 <sup>b</sup>	41.5 <sup>c</sup>

† D.M.R.T p=0.05

**Table 2. Contents and distribution of Ni, Zn, Cu in 5 types of soils by sequential extraction.**(mg kg<sup>-1</sup>, %)

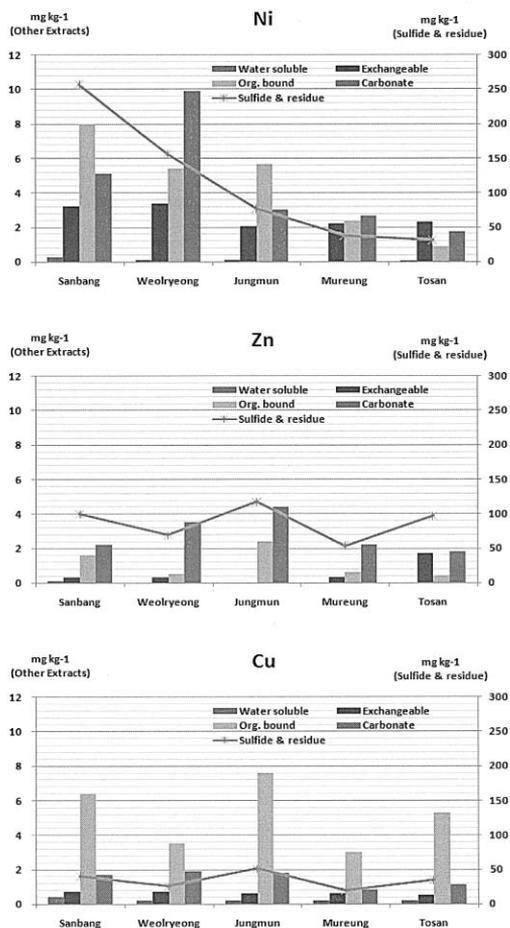
Fractions	Sanbang series			Weolyeong series			Jungmun series			Mureung series			Tosan series		
	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu
Water soluble	0.26 <sup>c#</sup> (0.1) <sup>†</sup>	0.1 <sup>b</sup> (0.1)	0.4 <sup>c</sup> (0.8)	0.15 <sup>c</sup> (0.1)	0.0 <sup>c</sup> (0.0)	0.2 <sup>c</sup> (0.6)	0.12 <sup>d</sup> (0.1)	0.0 <sup>c</sup> (0.0)	0.2 <sup>b</sup> (0.4)	0.03 <sup>b</sup> (0.1)	0.0 <sup>c</sup> (0.0)	0.2 <sup>b</sup> (0.8)	0.08 <sup>c</sup> (0.2)	0.0 <sup>b</sup> (0.0)	0.2 <sup>c</sup> (0.5)
Exchangeable	3.21 <sup>b</sup> (1.2)	0.3 <sup>b</sup> (0.3)	0.7 <sup>c</sup> (1.5)	3.35 <sup>bc</sup> (1.9)	0.3b <sup>c</sup> (0.4)	0.7 <sup>bc</sup> (2.2)	2.02 <sup>c</sup> (2.3)	0.0 <sup>c</sup> (0.0)	0.6 <sup>b</sup> (1.0)	2.22 <sup>a</sup> (4.9)	0.3 <sup>bc</sup> (0.5)	0.6 <sup>b</sup> (2.3)	2.29 <sup>a</sup> (6.2)	1.7 <sup>a</sup> (1.7)	0.5 <sup>c</sup> (1.2)
Org. bound	8.02 <sup>a</sup> (2.9)	1.6 <sup>ab</sup> (1.5)	6.4 <sup>a</sup> (12.9)	5.43 <sup>b</sup> (3.1)	0.5 <sup>b</sup> (0.7)	3.5 <sup>a</sup> (10.8)	5.65 <sup>a</sup> (6.4)	2.4 <sup>b</sup> (1.9)	7.6 <sup>a</sup> (12.3)	2.36 <sup>a</sup> (5.2)	0.6 <sup>b</sup> (1.0)	3.0 <sup>a</sup> (12.4)	0.88 <sup>b</sup> (2.4)	0.4 <sup>b</sup> (0.4)	5.3 <sup>a</sup> (12.7)
Carbonate	5.12 <sup>b</sup> (1.9)	2.2 <sup>a</sup> (2.1)	1.7 <sup>b</sup> (3.3)	9.92 <sup>a</sup> (5.6)	3.5 <sup>a</sup> (4.7)	1.9 <sup>b</sup> (5.7)	3.03 <sup>b</sup> (3.4)	4.4 <sup>a</sup> (3.5)	1.8 <sup>b</sup> (2.9)	2.67 <sup>a</sup> (5.9)	2.2 <sup>a</sup> (3.8)	0.8 <sup>b</sup> (3.3)	1.74 <sup>a</sup> (4.7)	1.8 <sup>a</sup> (1.8)	1.1 <sup>b</sup> (2.6)
Sulfide & residue	257 <sup>s</sup> (93.9)	99.9 (96.0)	40.6 (81.6)	157 (89.3)	69.4 (94.2)	26.2 (80.6)	77.6 (87.8)	118 (94.5)	51.5 (83.4)	37.8 (83.9)	53.5 (94.6)	19.5 (81.3)	31.7 (86.4)	97.2 (96.1)	34.4 (83.0)
sum	274	104	49.7	176	73.7	32.5	88.4	125	61.7	45.1	56.5	24.0	36.7	101	41.5

# D.M.R.T p=0.05. <sup>s</sup> Values are excluded from statistical calculation.<sup>†</sup> numbers in parenthesis indicate the percentage of each fraction to sum.

부분이 토양과 강하게 결합되어 존재하는 것으로 판단된다. 특히 토양과 강하게 결합된 황화물/잔류태의 비중은 산방통에서 93.9%, 월령통에서 89.3%로 Ni 전 함량이 높을수록 높게 나타나는 경향이였다. 토양과

약하게 결합된 수용태와 치환태의 Ni 함량비율은 산방통 3.3%, 월령통 2.0%, 중문통 2.4%, 무릉통 5.0%, 토산통 6.4%로 나타났다. Cu의 경우에는 수용태와 치환태 함량비율은 1.4~3.1%, 유기복합태 함량비율은 10.8~12.9%, 탄산염태 함량비율은 2.6~5.7%, 황화물/잔류태 함량비율은 80% 내외로 유기복합태 함량비율이 Ni, Zn에 비해 상대적으로 높게 나타났으며, 이것은 Ryu와 Hyun(1985), Ryu(1995)등의 Cu는 유기물과 결합 능력이 크다는 보고와 일치되는 결과였다.

Fig. 2에는 토양통별로 Ni, Zn, Cu의 연속추출액 중의 함량비를 나타내었다. Zn은 탄산염태의 비중이 높았지만 Cu의 경우는 유기복합태의 비중이 높은 편이었고 Ni의 경우에는 토양종류에 따라 탄산염태가 높은 월령, 무릉, 토산통과 유기복합태가 높은 산방, 중문통으로 구분이 되었다.

**Fig. 2. Fractionation patterns of Ni, Zn, Cu in 5 soil series.**

**Ni, Zn, Cu의 작물흡수 특성** Fig. 3은 토양별 포트에 청경채를 재배한 이후 뿌리와 지상부에 흡수된 Ni, Zn, Cu의 함량을 나타낸 것이다. Zn과 Cu의 경우에는 뿌리와 지상부 모두에서 검출이 되었는데, 특히 Zn은 지상부에서 38.9~79.3mg kg<sup>-1</sup> 뿌리부에서 34.1~55.5mg kg<sup>-1</sup>으로 지상부에서 높게 검출되었고, Cu의 경우에는 지상부에서 7.2~10.0mg kg<sup>-1</sup> 뿌리부에서 9.3~15.5mg kg<sup>-1</sup>으로 지상부보다 뿌리부에서 높게 검출되었다. 반면 Ni은 모든 토양에서 뿌리부에서는 검출이 되었지만 지상부에서는 거의 검출이 되지 않은 것으로 보아 청경채 작물체 내의 이동은 Zn, Cu, Ni의 순으로 빠른 것으로 판단된다. 이것은 Feng et al.(2005)이 보리를 이용하여 흡수양식을 조사하여 발표한 내용과도 부합되는 결과이다. 한편 Chopin et al.(2008)은 포도를 이용한 미량원소의 흡수 시험에서

**Table 3. Concentrations of Ni, Zn, Cu in root and shots of Pakchoi grown in 5 types of soils.**

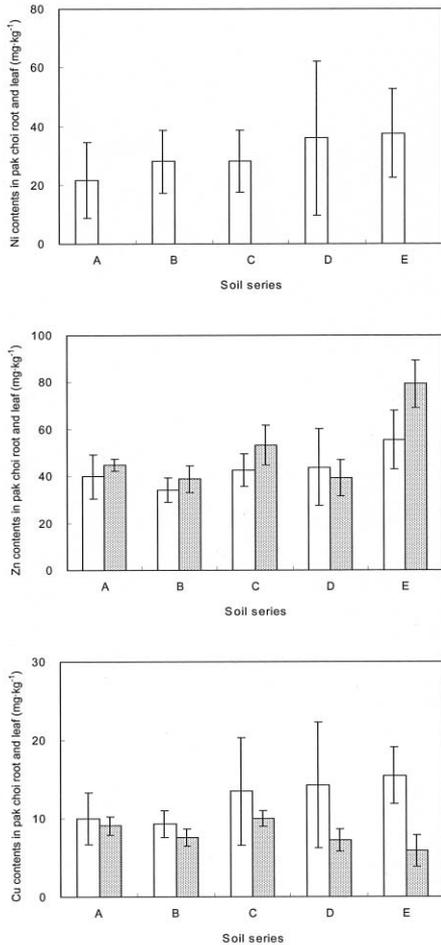
(mg kg<sup>-1</sup>)

Soil type	Shoot			Root		
	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu
Sanbang series	tr.	44.7 <sup>bc</sup>	9.1 <sup>ab</sup>	21.6 <sup>a</sup>	39.9 <sup>b</sup>	10.0 <sup>a</sup>
Weolryeong series	tr.	38.9 <sup>c</sup>	7.6 <sup>bc</sup>	28.1 <sup>a</sup>	34.1 <sup>b</sup>	9.3 <sup>a</sup>
Jungmun series	tr.	53.2 <sup>b</sup>	10.0 <sup>a</sup>	28.1 <sup>a</sup>	42.6 <sup>ab</sup>	13.5 <sup>a</sup>
Mureung series	tr.	39.3 <sup>c</sup>	7.2 <sup>bc</sup>	36.0 <sup>a</sup>	43.8 <sup>ab</sup>	14.3 <sup>a</sup>
Tosan series	tr.	79.3 <sup>a</sup>	5.9 <sup>c</sup>	37.5 <sup>a</sup>	55.5 <sup>a</sup>	15.5 <sup>a</sup>

† D.M.R.T p=0.05.

**Table 4. Correlation coefficients of soil extracts and plant contents of Ni, Zn, Cu.**

Contents in soil	Contents in plant		
	Ni	Zn	Cu
Water soluble	-0.924	-0.235	-0.520
Exchangeable	-0.630	0.826	-0.956
Org. bound	-0.993	-0.215	0.053
Carbonate	-0.522	-0.525	-0.748
Sulfide & residue	-0.923	0.253	0.005
Total	-0.925	0.232	-0.022



**Fig. 3. Contents of Ni, Zn, Cu in roots(□) and leaves(■) of Pakchoi. A, B, C, D, E mean Sanbang, Weolryeong, Jungmun, Mureung, Tosan soil series, respectively.**

작물의 뿌리크기에 따라서도 미량원소 흡수량이 다르게 나타나고 Zn이 Cu보다 많은 양이 흡수된다는 결과를 보여주기도 하였다. Ni은 청경채의 지상부에서 거의 검출이 되지 않았다.

Ni, Zn, Cu의 토양 중 함량과 식물체 중 함량 간의 상관관계는 Table 4에 나타내었다. 치환성 Zn을 제외하고는 토양 중 함량과 식물체 중 함량 간에는 거의 상관관계가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 토양종류 간의 중금속 함량 차이가 분명하더라도 식물체 내의 함량 차이는 뚜렷한 경향을 보이지 않고, 특히 같은 토양에서도 식물체별로 흡수량의 차이가 매우 크기 때문으로 판단된다. 이와 유사한 결과로 Feng et al.(2005)은 NaNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, EDTA, DTPA 등의 침출액에 의한 토양 중 Ni함량과 보리의 지상부, 뿌리부의 함량과의 상관관계가 없다고 한 바 있고, Chojnacka et al.(2005)는 다른 미량원소와는 다르게 Ni에 관해서는 토양 전함량과 citrate 추출 함량에 대한 식물체 함량 간의 상관계수는 각각 0.157, 0.158로 상관성이 거의 없는 것으로 발표한 바 있다. 특히 Ni은 식물체 내에서 이동이 어려울 뿐만 아니라 토양 중 함량과 상관을 내기도 어렵기 때문에 전함량이나 치환성함량 등 지금까지의 방법에 의한 토양 중 함량으로 식물체의 함량을 추정하기에는 매우 어렵다고 여겨지며, 새로운 접근방법이 개발 될 필요가 있다고 판단된다.

**적 요**

이 시험은 제주도 화산회토양을 이용하여 Ni, Cu, Zn의 토양중 존재형태를 알아보고 토양 중금속이 청

경채의 흡수에 미치는 영향을 알아보고자 수행되었다. 토양 중 함량을 연속추출법에 의해 알아본 결과 토양 종류마다 각 중금속의 존재형태가 차이가 있었고, 이를 이용하여 토양 종류를 구분할 수 있었다. 중금속 함량이 다른 토양을 이용하여 청경채를 재배했을 경우 Zn, Cu는 뿌리에서 흡수되어 지상부로 이동되었으나 Ni는 지상부에서 거의 검출이 되지 않아 청경채 내에서 미량원소의 이동성이 달랐다. 그러나 토양 중 함량과 청경채의 함량 간에는 치환성 Zn을 제외하고는 상관관계가 없었으며, 특히 Ni은 식물체 내에서 이동도 어려울 뿐만 아니라 토양 중 함량과 상관관계를 내기도 어렵기 때문에 전함량이나 치환성함량 등 지금까지의 방법에 의한 토양 중 함량으로 식물체의 함량을 추정하기에는 매우 어렵다고 판단되므로 새로운 접근방법이 개발될 필요가 있다고 판단된다. 인체의 중금속 흡수에 의한 위해성 평가와 관련해서는 토양 식물체, 식물체 인체 두 단계를 거치게 되는데 각 단계에서 불확실성이 존재하므로 중금속의 기준을 토양 및 식물체 별로 각각 마련하는 것보다는 식물체내 농도만으로 정하는 것도 한가지 해결책이 될 수 있다고 생각한다.

## 사 사

이 논문의 일부는 농촌진흥청 농업특정연구과제로 수행된 것임.

## 인 용 문 헌

- Ahn, J. S., C. M. Chon, K. Y. Kim, K. S. Ko and K. H. Park. 2006. Geochemical characteristics and heavy metal distribution in selected volcanic ash soils in Jeju island. *Kor. Soc Geochem. Eng.* 43(6):602-614.
- Brun, L. A., J. Maillet, P. Hinsinger and M. Pépin. 2005. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environ. Poll.* 111(2):293-302.
- Chojnacka, K., A. Chojnacki, H. Górecka and H. Górecki. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.* 337:175-182.
- Chopin, E. I. B., B. Marin, R. Mkoungafoko, A. Rigaux, M. J. Hopgood, E. Delannoy, B. Cancès and M. Laurain. 2008. Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environ. Poll.* 156(3):1092-1098.
- Chung D. Y. and D. K. Lee. 1999. Sequential fractionation of heavy metals from mine tailings and two series of agricultural soils. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 32(4):375-382.
- Doelsch E., G. Moussard and H. S. Macary. 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals - Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma.* 143: 168-179.
- Emmanuel D., H. S. Macary and V. van de Kerchove. 2006. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La reunion). *J. Geochem. Explor.* 88:194-197.
- Feng, M. H., X. Q. Shan, S. Zhang and B. Wen. 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Poll.* 137(2):231-240.
- Jung, G. B., W. I. Kim and I. S. Ryu. 2000. Fractionation and availability of heavy metals in paddy soils near abandoned mining areas. *Kor. J. Environ. Agric.* 19(4):319-323.
- Lim, H. C., K. H. Moon, S. J. Jeon, K. M. Chang, and H. N. Hyun. 2008. Characteristics of Natural Pedo-geochemical Background for Ni, Cu and Zn in Volcanic Soils of Jeju. *korean J. Soil Sci. Fert.* 41(3):199-205.
- Paola A., F. T. L. Denaix and Z. Mariavittoria. 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). *Geoderma.* 117:347-366.
- Pénilla, S., F. Bordas and J.-C. Bollinger. 2005. Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate overconcentration. *J. Colloid Interface Sci.* 292:20-28.
- Ryu, S. H., K. H. Kim, and H. M. Hyun. 1985. Sequential extraction of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in soils near zinc-mining sites. *Korean J. Environ. Agric.* 3((2):71-77.
- Ryu, S. H., J. S. Lee, and K. H. Kim. 1995. Sequential extraction of Cd, Zn, and Pb from the polluted paddy soils and their behavior. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 28(3):207-217.
- Sidenko, N. V., E. I. Khozhina and B. L. Sherriff. 2007. The cycling of Ni, Zn, Cu in the system "mine tailings-ground waterplants": A case study. *Appl. Geochem.* 22:30-52.
- Silveira, M. L., L. R. F. Alleoni, G. A. O'Connor and A. C. Chang. 2006. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. *Chemosphere* 64:1929-1938.
- Sims, J. T., and J. S. Kline. 1991. Chemical Fractionation and Plant Uptake of Heavy Metals in Soils Amended with Co-Composted Sewage Sludge. *J. Environ. Qual.* 20:387-395.
- Sprynskyy, M. 2001. Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolitesewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 161:1377-1383.
- Yang J. E., H. J. Kim and S. H. Jun. 2001. Fractionation and pollution index of heavy metals in the Sangdong Tungsten mine tailings. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 34(1):33-41 (in Korean).