

Article

<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2017.50.4.318>

pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

Accumulation of Heavy Metals in Soil Growing for Red Pepper (*Capsicum annuum*) with using Lime Bordeaux and Lime Sulphur Mixture

Hyun Ho Lee, Keun Ki Kim, Yong Bok Lee¹, Youn Sig Kwak¹, Byong Gu Ko², Sang Beom Lee², Chang Ki Shim², and Chang Oh Hong*

Department of Life Science & Environmental Biochemistry, Pusan National University, Miryang 54063, Korea

¹Division of Applied Life Science, Graduate School, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

²Organic Agriculture Division, Department of Agricultural Environment, National Academy of Agricultural Science, RDA, Wanju 55365, Korea

*Corresponding author: soilchem@pusan.ac.kr

ABSTRACT

Received: July 10, 2017

Revised: August 31, 2017

Accepted: September 1, 2017

Lime bordeaux mixture (LBM) and lime sulfur mixture (LSM) are representative environmental friendly organic materials for prevention of insect pests in South Korea. Recently, those have been widely used as an alternative for chemical pesticides in eco-friendly farms. However, South Korea has not established even recommendation of LBM and LSM considering the stability of heavy metals in soil. The aim of this study was to evaluate the accumulation of hazardous heavy metals in soil and plant with long-term application of LBM and LSM. Firstly, we investigated the amount of LBM and LSM used per year in several eco-friendly farms to determine a standard application rate of both materials. The pepper plant was grown on the pot in greenhouse for 14 weeks. Both materials were applied at 0, 1, 3, and 9 times of standard application rates (2.56 and 1.28 L ha⁻¹ of LBM and LSM per year, respectively). Dry matter yield of pepper and heavy metals (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) concentration in soil and pepper plant were measured after 14 weeks. Yield of pepper plant did not significantly change with up to application rate of 1 times, thereafter it markedly decreased with more than 3 times. With increasing LBM and LSM application, the concentration of Cu and Zn in soil significantly increased. Especially, Zn concentration in pepper significantly increased with increasing application rates of both materials. This might resulted in significant decrease in dry matter yield of pepper. The concentrations of those heavy metals in soil did not exceed safety levels (150 mg kg⁻¹ for Cu and 300 mg kg⁻¹ for Zn) established by the Korean Soil Environmental Conservation Act as well as concentration of heavy metals in pepper plant by Korean Ministry of Food and Drug Safety. However, particular attention should be paid for heavy metal safety and crop productivity when using LBM and LSM in the organic farm.

Keywords: Copper, Organic amendment, Uptake, Zinc

Concentration of heavy metals in soil amended with different rate of Bordeaux and Sulphur mixtures at harvest time.

Application rate	Heavy metal (mg kg ⁻¹)						
	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
0 times	7.18 ^a	tr [§]	9.50 ^c	tr	7.13 ^a	41.9 ^a	88 ^b
1 times	7.99 ^a	tr	9.90 ^c	tr	7.16 ^a	42.3 ^a	90 ^b
3 times	8.15 ^a	tr	42.6 ^b	tr	7.44 ^a	38.0 ^a	88 ^b
9 times	8.84 ^a	tr	48.2 ^a	tr	8.17 ^a	41.7 ^a	113 ^a
Criteria value [†]	25	4	150	4	100	200	300
Average value [‡]	6.2	0.16	23	0.03	15	21	80

[†]Criteria value: Maximum permissible concentration of heavy metal in soil established by Korean Soil Conservation Act.

[‡]Average value: Average concentration of heavy metals in Korean arable soils.

[§]tr: trace.



Introduction

석회보르도액은 19세기 말 프랑스의 보르도시 지역 포도재배지에서 황산구리와 석회의 혼합물이 포도 노균병에 효과가 있는 것을 발견한 이래 지금까지 과수나 화훼작물의 보호살균제로 이용되고 있다. 석회보르도액의 병에 대한 예방효과는 좋은 편이나, 농업인이 직접 조제하기가 번거롭기 때문에 그 동안에는 화학 농약 위주의 방제가 주로 많이 이루어져 왔다. 그러나 최근 약제 잔류에 의한 문제가 대두되면서 친환경 재배를 하는 포장에서 석회보르도액을 사용하는 농가가 늘어나면서 화학농약 대체제로 살포하는 빈도가 늘어나고 있다 (Jung et al., 2013; Lee et al., 2012). 그러나 석회보르도액은 구리 (Cu)와 아연 (Zn)과 같은 중금속을 함유하고 있어 석회보르도액의 지속적인 사용에 따른 토양 및 작물의 중금속 축적에 대한 우려가 있다 (Jung et al., 2014). 따라서 최근 유럽 국가들은 석회보르도액을 유기농업에 활용할 수 없도록 금하고 있다. 또한 국내 일부 감귤농장에서 구리제 사용에 따른 구리피해가 발생되기도 하여 검토가 필요한 실정이다 (Hyun et al., 2005; Moonenaar et al., 1998).

살균제로서 유허은 1800년대 프랑스에서 포도 흰가루병으로 인하여 포도주 생산량의 80%까지 감소하면서 포도 흰가루병을 방제하기 위하여 본격적으로 사용되기 시작하였고 (Shim et al., 2014; Tiecher et al., 2017), 1845년 미국으로 전해져 포도과원에 흰가루병 뿐만 아니라 응애에도 방제효과가 있어 광범위하게 사용되게 되었다 (Buchanan and Amos, 1992; Emmett et al., 1992). 유허은 유기농업자재로서 미국, 유럽, 우리나라 등지에서 사용이 허용되어 있다 (Ahn, 2010; EPA, 1991; OMRI 2012). 그리고 현재까지 우리나라에도 친환경 유기농 병해충 방제목적으로 사용할 수 있는 친환경유기농업자재의 원료로 허용되어 있으며, 유허을 함유하고 있는 제품이 시중에 판매되고 있다.

유기농업을 실시하는 과수 및 고추 재배농가에서는 병해충 방제를 위해 석회보르도액과 유허합제를 함께 사용하고 있다. 그러나 현재까지 우리나라에 토양 및 작물의 중금속 안전성을 고려한 석회보르도액과 유허합제에 대한 정확한 권장량이 설정되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 석회보르도액과 유허합제의 사용 권장량 설정을 위한 기초자료를 제공하기 위해 두 유기농업자재의 사용량에 따른 토양 및 재배작물의 중금속 축적량을 평가하기 위해 실시되었다.

Materials and Methods

공시토양 및 공시유기농업자재 특성 연구를 수행하기 위해 경남 밀양시 부북면 오레리에 소재하는 부산대학교 부속농장 밭토양 (35°30'07".6N 128°43'16".0E)을 공시토양으로 선정하였다. 자세한 공시토양의 화학적 특성은 Table 1 과 같으며, 우리나라의 일반적 농경지 토양성과 유사하였다. 또한 시험에 사용된 공시유기농업자재인 석회보르도액과 유허합제는 밀양지역 과수농가를 대상으로 가장 많이 사용되는 제재를 선발하였으며, 석회보르도액의 공시번호는 공시-2-4-**으로 소석회 (Ca(OH)₂)와 황산동 (CuSO₄ · 5H₂O)이 주성분이며, 황화칼슘 (CaS)이 주성분인 유허합제의 공시번호는 07-유기-4-**으로 최종 선정하여 사용하였다.

Table 1. Chemical properties of the soil before the study (Continued).

Items	Concentration	Warning criteria [†]
pH (1:5 with H ₂ O)	6.7	
Organic matter (g kg ⁻¹)	17.6	

Table 1. Chemical properties of the soil before the study (Continued).

Items	Concentration	Warning criteria [†]
Total nitrogen (g kg ⁻¹)	1.05	
Available phosphorus (mg kg ⁻¹)	142	
Exchangeable cation (cmol _c kg ⁻¹)		
K	0.42	
Ca	5.03	
Mg	1.02	
Na	0.38	
Total heavy metals (mg kg ⁻¹)	7.18	25
As		
Cd	tr [‡]	4
Cu	9.50	150
Hg	0.01	4
Ni	7.13	100
Pb	41.9	200
Zn	88	300

[†] Means warning criteria of each heavy metals established by Korean Soil Environmental Conservation Act.

[‡] tr: trace.

포트시험 유기농업 농가에서 석회보르도액과 유황합제를 사용에 따른 토양에 직접 투입되는 평균량을 조사하기 위해 경남지역에 분포하는 10 개의 농가를 임의적으로 선발하였다. 농가에서 사용하는 석회보르도액과 유황합제의 살포시 토양에 직접 투입되는 두 유기농업자재의 연간 평균투입량은 각각 2.56 t ha⁻¹ 와 1.28 t ha⁻¹ 이었다. 토양과 작물 내 중금속의 축적량을 조사하기 위해 2016 년 5 월 22 일에 고추를 정식하여 온실의 포트에서 재배하였다. 고추 정식 후 석회보르도액과 유황합제의 평균 사용량 (2.56 t ha⁻¹ 와 1.28 t ha⁻¹)의 0, 1, 3, 9 배를 각각 토양에 처리하였다. 사용된 포트는 1/2000 a 와그너포트로 농경지 토양 18 kg 을 충전하여 3 반복으로 난괴법에 의해 배치하였다. 모든 처리구에 질소 (N 190 kg ha⁻¹), 인산 (P₂O₅ 112 kg ha⁻¹), 칼리 (K₂O 150 kg ha⁻¹), 석회 (1.5 Mg ha⁻¹), 축분퇴비 (20 Mg ha⁻¹)를 동일한 양으로 처리 하였다. 30 일 이후부터 포트당 1 주 씩 정식된 고추 모종에서 약 10 일 마다 총 4 번 고추를 수확하였으며, 수확한 고추를 건조하여 무게를 측정하였다.

토양 및 식물체 분석 및 중금속 함량 분석 고추 수확 후 토양시료는 풍건세토 하여 2 mm 체로 걸러내어 중금속 함량 분석에 이용하였다. 토양의 총 중금속 함량은 왕수 (염산:질산의 비 3:1)로 분해하여 (Noh et al., 2017) 중금속 As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 은 ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer, Perkinelmer ICP optima 5300DV, United states)를 이용하여 측정하였고, Hg 은 수은 분석기 (NIC mercury analyzer MA-3000, Japan)를 사용하여 측정하였다. 이후 건조 된 알타리무는 분쇄하여 중금속 함량 측정을 위한 시료로 사용되었다. 고추 재배기간 동안 수확된 고추는 48 시간 동안 건조기 (Dry oven)에서 105°C 의 온도로 건조되었다. 건조된 시료 1 g 을 채취하여 ternary solution 으로 분해시킨 후 ICP-OES 로 중금속의 함량을 측정하였다.

통계분석 시험 토양 및 작물 내 총 중금속 함량과 고추 수확량 데이터의 통계분석을 위해 SAS 통계프로그램 (버전 9.2)을 이용하였다. 처리간의 차이를 비교하기 위하여 조사된 자료는 ANOVA 검증을 통하여 분석하였다. F-test 결과 값이 $p < 0.05$ 의 범위에서 유의한 경우에만 최소 유의차 검정 (LSD)을 실시하였다.

Results and Discussion

생육특성 석회보르도액과 유황합제를 농가에서 사용하는 평균량으로 사용하였을 때 고추수량은 무처리와 유사하게 나타났으나 3배 이상으로 처리 시 수량의 유의한 감소가 나타났다 (Fig. 1). 사용량을 9배까지 증가시켰을 때 고추 정식 후 50일 째에 고추가 고사하는 결과를 나타냈다. 이러한 결과의 원인은 석회보르도액에 포함되어 있는 다량의 Cu와 Zn에서 기인된 것으로 판단된다. 비록 Cu와 Zn이 작물의 생육에 필수적인 원소이기는 하지만 토양 용액 내 고농도의 Cu와 Zn은 다른 양분의 흡수를 방해하여 식물영양학적 불균형을 초래할 수 있다 (Panou-Filothou et al., 2001). 또한 과도한 양의 Cu와 Zn은 작물 내 활성산소를 증대시켜 광합성 및 엽록소의 합성을 저해한다 (Chen et al., 2008; Dhir et al., 2008; Giroto et al., 2013; Gratao et al., 2005). 따라서 과도한 양의 석회보르도액과 유황합제의 사용은 고추의 생육을 저해하여 결국 고사하게 될 수 있으므로 유기농가에서는 사용량의 조절에 각별한 주의가 요구된다.

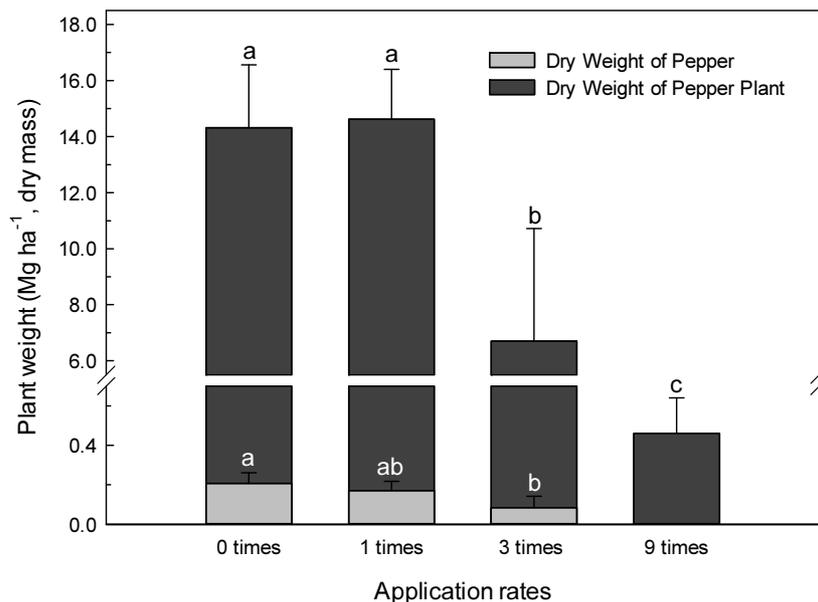


Fig. 2. Yield response of red pepper to application rate of Bordeaux and Sulphur mixtures.

유기농업자재 중금속 함량 및 토양 및 작물 내 중금속 함량 먼저, 본 시험에 사용된 공시토양은 As를 포함한 8종의 중금속 함량이 토양오염 우려기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 또한 시험에 사용된 유기농업자재인 석회보르도액 내 중금속 함량 중 Cu와 Zn의 함량은 각각 845 mg kg^{-1} 과 $3,477 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 다른 중금속에 비하여 상대적으로 높게 나타났다 (Table 2). 유황합제의 경우, 다른 중금속에 비해 Cu와 Zn의 함량이 상대적으로 높게 나타났으나 석회보르도액에 비해 낮은 것으로 조사되었다.

Table 2. Concentration of heavy metals in Bordeaux and Sulphur mixtures used in the study.

Organic amendment	Heavy metal (mg kg ⁻¹)							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Bordeaux mixture	tr [†]	0.09	1.74	845	0.04	19.7	2.40	3,477
Sulphur mixture	tr	0.64	0.89	1.39	0.08	0.61	0.64	3.75

[†]tr: trace.

Table 3. Concentration of heavy metals in soil amended with different rate of Bordeaux and Sulphur mixtures at harvest time.

Application rate	Heavy metal (mg kg ⁻¹)							
	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
0 times	7.18 ^a	tr [§]	9.50 ^c	tr	7.13 ^a	41.9 ^a	88 ^b	
1 times	7.99 ^a	tr	9.90 ^c	tr	7.16 ^a	42.3 ^a	90 ^b	
3 times	8.15 ^a	tr	42.6 ^b	tr	7.44 ^a	38.0 ^a	88 ^b	
9 times	8.84 ^a	tr	48.2 ^a	tr	8.17 ^a	41.7 ^a	113 ^a	
Criteria value [†]	25	4	150	4	100	200	300	
Average value [‡]	6.2	0.16	23	0.03	15	21	80	

[†]Criteria value: Maximum permissible concentration of heavy metal in soil established by Korean Soil Conservation Act.

[‡]Average value: Average concentration of heavy metals in Korean arable soils.

[§]tr: trace.

석회보르도액과 유황합제의 처리량을 증가시키면 고추 수확 후 토양 내 As, Cd, Hg, Ni, Pb의 총 함량의 유의한 증가는 없었다 (Table 3). 또한 두 유기농업자재를 농가 사용 평균량의 9 배까지 사용하여도 토양 내 조사된 7종의 총 중금속 함량은 토양오염 우려기준을 초과하지 않았다. 그러나 두 유기농업자재의 사용량을 증가시키면 따라 토양 내 Cu와 Zn의 총 함량은 유의적으로 증가하였다. 특히 두 유기농업자재의 사용량이 농가 사용량의 1 배를 사용하였을 때 Cu와 Zn의 함량은 무처리와 통계적으로 유의한 차이가 없었으나 사용량을 3배 이상으로 증가시켰을 때 Cu와 Zn의 함량은 현저히 증가하였다. 이상과 유사한 결과는 Moolenaar and Beltrami (1998)에 의해 보고된 적이 있다. 해당연구에서 석회보르도액을 연간 15,000~49,000 g ha⁻¹로 사용하였을 때 토양 내 Cu와 Zn의 함량이 각각 158 mg kg⁻¹과 258 mg kg⁻¹로 EU의 Cu와 Zn의 기준치인 27 mg kg⁻¹과 35 mg kg⁻¹을 초과하는 것으로 보고하였다. 본 연구에서 석회보르도액과 유황합제를 농가 사용량의 3 배 이상 사용 시 토양 내 Cu와 Zn의 함량은 토양오염 우려기준을 초과하지 않았으나 우리나라 밭토양의 평균 Cu와 Zn의 함량에 비해 높은 것으로 나타났다. 따라서 과도한 양의 석회보르도액과 유황합제의 사용은 토양 내 Cu와 Zn과 같은 중금속의 축적을 유발할 수 있을 것으로 판단된다.

고추 재배기간 동안 수확된 고추 내 중금속의 함량은 조사한 결과, 석회보르도액과 유황합제의 사용량 증가에 따라 고추 내 As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb 함량은 높아지지 않았다 (Table 4). 현재까지 우리나라에는 농산물 내 중금속에 대한 허용기준이 Cd와 Pb에 대해서만이 각각 0.1 mg kg⁻¹과 0.2 mg kg⁻¹로 설정되어 있다 (식품의약품안전처, 2011). 두 유기농업자재의 사용에 의한 고추 내 Cd와 Pb의 함량은 중금속 허용기준치를 초과하지 않았다. 고추 내 Zn의 함량은 석회보르도액과 유황합제의 사용에 따라 유의하게 증가하였다. 두 유기농업자재의 사용량을 농가 사용량의 1 배 이상으로 증가 시 Zn의 함량은 무처리에 비해 약 2 배 증가하는 결과를 나타냈다. Zn은 작물의 생육에 필수적인 미량필수원소이지만 과량 흡수 시 오히려 작물의 생육을 저해하여 수량을 낮출 수 있다. 고추의 수량 결과 (Fig. 1)에서 나타

Table 4. Concentration of heavy metals in red pepper grown in soil amended with different rate of Bordeaux and Sulphur mixtures at harvest time.

Application rate	Heavy metal (mg kg ⁻¹)						
	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
0 times	1.40 ^a	tr [†]	tr	tr	tr	tr	0.35 ^b
1 times	1.45 ^a	tr	tr	tr	tr	tr	0.67 ^a
3 times	1.41 ^a	tr	tr	tr	tr	tr	0.74 ^a
9 times	-	-	-	-	-	-	-
Permissible safety level [†]	-	0.1	-	-	-	0.2	-

[†] Permissible safety level: Maximum permissible safety level for agricultural products established by Ministry of Food and Drug Safety of Korea.

[‡] tr: trace.

난 바와 같이 두 유기농업자재의 사용량 증가에 따라 수량이 감소하는 원인은 고추 내 Zn의 과도한 흡수량 증대에서 기인된 것으로 판단된다. 하지만 본 연구는 고추를 사용하여 토양에 직접 처리한 것으로 제한적인 실험결과임을 감안 할 때, 두 유기농업자재의 실제 사용량 선정에 있어서 도움이 될 수 있게 다양한 작물과 다양한 접근을 통한 전반적인 연구가 더 필요하다고 판단된다.

Conclusions

석회보르도액과 유황합제의 사용량을 농가 평균 사용량 (각각 연간 2.56 l ha⁻¹ 와 1.28 l ha⁻¹)의 9 배까지 증가시켰을 때 토양 내 As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn 의 함량은 토양오염 우려기준을 초과하지 않았다. 그러나 토양 내 Cu 와 Zn 의 함량은 사용량 증가에 따라 유의적으로 증가하였으며 우리나라 밭토양의 평균 함량 보다 높았다. 또한 석회보르도액과 유황합제를 3 배 이상 증가 시 고추 내 Zn 함량이 과도하게 증가하여 수량 감소의 원인이 된 것으로 판단된다. 따라서 유기농업 재배를 실시하는 과수 및 고추 농가에서는 석회보르도액과 유황합제 사용 시 농산물의 중금속 안정성과 생산성을 고려하여 과도한 양을 사용하지 않도록 각별한 주의가 요구된다.

Acknowledgement

This study was carried out with the support of “Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ010827042017)”, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Ahn, I. 2010. Setting of evaluation criteria for safety management of organic farming materials in the major OECD nations. Rural Development Administration (RDA) annual report. Korea.
- Buchanan, G.A. and T.G. Amos. 1992. Grape pests, p. 209-231. In: Coombe, B.G. and Dry, P.R. (ed), viticulture: Vol. 2 practices, Winetitles, Adelaide SA, Australia.

- Chen, W., X. Yang, Z. He, Y. Feng, and F. Hu. 2008. Differential changes in photosynthetic capacity, chlorophyll fluorescence and chloroplast ultrastructure between Zn efficient and Zn inefficient rice genotypes (*Oryza sativa*) under low zinc stress. *Physiol. Plant.* 132:89-101.
- Dhir, B., P. Sharmila, and P. Pardha Sarad. 2008. Phytosynthetic performance of *Salvinia natans* exposed to chromium and zinc rich wastewater. *Braz. J. Plant Physiol.* 20:61-70.
- Emmett, R.W., A.R. Harris, R.H. Taylor, and J.K. McGechan. 1992. Grape diseases and vineyard protection. p. 232-278. In: B.G. Coombe, P.R. Dry (ed), *Viticulture, Practices*, Vol. 2, Winetitles, Adelaide Sa. Australia.
- Giroto, E., C.A. Ceretta, L.V. Rossato, J.G. Farias, T.L. Tiecher, L. De Contil, R. Schmatz, G. Brunetto, M.R.C. Schetinger, and F.T. Nicoloso. 2013. Triggered antioxidant defense mechanism in maize grown in soil with accumulation of Cu and Zn due to intensive application of pig slurry. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 93:145-155.
- Gratao, P.L., A. Polle, P.J. Lea, and R.A. Azevedo. 2005. Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. *Funct. Plant Biol.* 32:481-494.
- Hyun, J.W., S.W. Ko, D.H. Kim, S.G. Han, H.S. Kim, H.M. Kwon, and H.C. Lim. 2005. Effective usage of copper fungicides for environment-friendly control of citrus diseases. *Res. Plant Dis.* 11:115-121.
- Joo, J.H., J.S. Son, and G.S. Im. 2010. Assessment of soil according to application of public announced organic materials. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 1:304 (abstract).
- Jung, W.K., D.J. Ahn, J.K. Choi, T.S. Ryu, M.H. Jang, T.R. Kwon, J.H. Park, and S.J. Park. 2014. Effects of repetitive using lime bordeaux mixture in the copper concentration of the soil and ginseng root. *J. Pestic. Sci.* 18(4):404-408.
- KFDA (Korea Food and Drug Administration). 2011. Maximum permissible safety level for crops.
- Lee, S.W., G.S. Kim, K.H. Park, S.H. Lee, I.B. Jang, J. Eo, and S.W. Cha. 2012. Growth characteristic and ginsenosides content of 4-Year-Old ginseng by spraying lime-bordeaux mixture in *Panax ginseng* C. A. Meyer. *Korean J. Med. Crop Sci.* 20(2):89-93.
- Moolenaar, S.W. and Beltrami, P. 1998. Heavy metal balances of an Italian soil as affected by sewage sludge and bordeaux mixture applications. *J. Environ. Qual.* 27:828-835.
- Noh, Y.D., H.J. Park, K.R. Kim, W.I. Kim, K.Y. Jung, S.U. Kim, V.N. Owens, J.S. Moon, S.W. Yun, S.Y. Kim, and C.O. Hong. 2017. Contrasting effect of phosphate on phytoavailability of arsenic and cadmium in soils supporting medicinal plants. *Appl. Biol. Chem.* 60(2):119-128.
- OMRI (Organic Materials Review Institute). 2012. OMRI Product List (www.omri.org)
- Panou-Filothou, H., A.M. Bosabalidis, and S. Karataglis. 2001. Effects of copper toxicity on leaves of oregano (*Origanum vulgare* subsp. *Hirtum*). *Ann. Bot.* 88:207-214.
- Park, H.J., H.H. Lee, and C.O. Hong. 2016. Monitoring of heavy metal (loid)s contamination of arable soils near industrial complexes in Gyeongnam province of South Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 49(5):589-597.
- Shim, C.K., M.J. Kim, Y.K. Kim, S.J. Hong, and S.C. Kim. 2014. Reducing phototoxic by adjusted pH and Control effect of loess-sulfur complex as organic farming material against powdery mildew in tomato. *J. Pestic. Sci.* 18(4):376-382.
- Tiecher, T.L., T. Tiecher, C.A. Ceretta, P.A.A. Ferreira, F.T. Nicoloso, H.H. Soriani, L.D. Conti, M.S.S. Kulmann, R.O. Schneider, and G. Brunetto. 2017. Tolerance and translocation of heavy metals in young grapevine (*Vitis Vinifera*) grown in sandy acidic soil with interaction of high doses of copper and zinc. *SCI. HORTIC-AMSTERDAM.* 222:203-212.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1991. Reregistration Eligibility Document Facts: Sulfur. US EPA, Pesticides and toxic substances, (7508W), 738-F-91-110 Washington, D.C.