

연속추출법을 이용한 사격장 오염토양 중 중금속의 화학적 형태 결정

문경혜¹ · 박흥기¹ · 유경근^{1*} · Manis Kumar Jha² · Richard Diaz Alorro³ · 김주엽⁴

¹한국해양대학교

²CSIR-National Metallurgical Laboratory

³Curtin University

⁴대일이엔씨

The Determination of Chemical Forms of Heavy Metals in Shooting Area Contaminated Soil Using Sequential Extraction Method

Gyeonghye Moon¹ · Hongki Park¹ · Kyoungkeun Yoo^{1*} · Manis Kumar Jha²
Richard Diaz Alorro³ · Ju Yup Kim⁴

¹Korea Maritime and Ocean University

²CSIR-National Metallurgical Laboratory

³Curtin University

⁴Daeil Engineering and construction Co. Ltd.

ABSTRACT

The soil sample obtained from shooting area contaminated with Pb, Cu, and Zn was investigated to determine the chemical forms of heavy metals with Tessier's sequential extraction method, which is constituted of five fractions such as 'exchangeable', 'bound to carbonate', 'bound to oxide', 'bound to organic matter', and residual fractions. The amount of organic matter was measured by loss on ignition (LOI) and then the results of 'bound to organic matter' and LOI were compared. The sequential extraction results show that 4.7%-45% of Pb, 6.2%-25.9% of Cu and 3.9%-15.3% of Zn belong to the 'bound to organic matter' fraction, but LOI result shows that only 1.0%-2.8% of organic matter exists in the soil sample. In heavy medium separation tests, because Pb and Cu extracted in 'bound to organic matter' and residual fractions were removed, the heavy metals in the fractions would exist as heavier forms. These results suggest that the part of heavy metal extracted in 'bound to organic matter' fraction would result from the oxidation of metallic forms by hydrogen peroxide and nitric acid used in the fraction, and, consequently, that the 'bound to organic matter' fraction should be investigated in detail to determine the removal method and treatment capacity when the Tessier's sequential extraction method is used to examine heavy metal contaminants resulted from elemental metal like bullets.

Key words : Contaminated soil, Heavy metals, Sequential extraction method, Organic matter, Shooting area

1. 서 론

군부대에서의 소형화기훈련이나 민간사격장의 레저활동으로 인해 다양한 예방조치에도 불구하고 일부 토양이 오염되는 것으로 보고되고 있다(Park et al., 2013). 사격장 부지의 토양은 납, 구리, 아연 등의 중금속과 hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RDX), 2,4,6-trinitrotoluene(TNT),

octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine(HMX) 등의 화약류로 오염된다. 토양 중 화약류성분은 자연적으로 분해될 가능성이 있으나 중금속 성분의 경우 미생물에 의한 생화학적 분해를 기대하기 어렵다(Kirpichtchikova et al., 2006; Park et al., 2013; Singh, 2012). 따라서 중금속 토양오염부지의 적절한 처리가 요구되고 있다.

현재까지 중금속 오염토양을 정화하기 위해 다양한 방

*Corresponding author : kyoo@kmou.ac.kr

Received : 2015. 10. 1 Reviewed : 2015. 10. 25 Accepted : 2015. 11. 20

Discussion until : 2016. 1. 31

법이 개발되어 왔으며, 비중선별(gravity separation), 식물 이용정화법(phytoremediation), 열처리법(thermal process), 동전기 정화법(electrokinetic remediation), 그리고 토양세척법(soil washing) 등이 있다(Furukawa and Tokunaga, 2004). 납(11.34 g cm^{-3}), 구리(8.96 g cm^{-3}), 아연(7.14 g cm^{-3})의 밀도는 일반토양(2.6 g cm^{-3})의 밀도보다 크기 때문에 중금속 입자는 비중선별공정에 의해 제거가 가능하다. 그러나 공기중에서 산소나 이산화탄소와 반응하여 산화물이나 탄산염으로 풍화된 중금속은 화학적 침출에 의하여 제거되기 용이하다(Lin et al., 1995; Lin, 1996; Park et al., 2013). 따라서, 풍화된 형태와 풍화되지 않은 형태를 동시에 함유한 토양오염의 경우는 비중선별 등의 광물처리공정 후 화학적 침출공정에 의해 처리되어야 한다(Mercier et al., 2002).

오염토양 중 중금속 성분의 광물학적·화학적 형태를 분석하는 것은 중금속 오염토양 처리공정의 적절한 설계를 위해 매우 중요하다. 연속추출법(Sequential extraction methods)은 미량 중금속 성분의 광물학적·화학적 형태를 분석하기 위해 매우 유용한 방법이다. 대표적인 연속추출법으로서 Tessier 연속추출법(Li et al., 1995; Tessier et al., 1979)과 BCR(Bureau Communautaire de Référence) 연속추출법(현재명칭 the EU Standards Measurement and Testing Program)(Rauret et al., 1999; Ure et al., 1993)이 있으며, 이 방법들은 주로 농토(Atkinson et al., 2011; Liu et al., 2013; Yang et al., 2013), 산업부지(Bisone et al., 2012; Burrows and Peters, 2013; Yarlagadda et al., 1995), 호수 및 우물 퇴적토(Hari-chandan et al., 2013; Sahuquillo et al., 1999), 광산지대(Anju and Banerjee, 2011; Atkinson et al., 2011; Martinez-Martinez et al., 2013), 도시하수슬러지(Zhu et al., 2011), 강기슭(Howari and Banat, 2001), 사격장(Chen et al., 2002; Kwon et al., 2013; Lee and Oa, 2012)에 분포하는 중금속 성분 분석에 사용되었다. Vilar et al.(2005)은 연속추출법을 비교하고 Tessier 연속추출법이 강한 추출효과에 의해 고농도 중금속 오염분석에 적절하다고 보고하였다.

Tessier 연속추출법은 이온교환형태, 탄산염 결합형태, 산화물 결합형태, 유기물 결합형태(또는 황화물 결합형태), 그리고 잔사로 구성되어 있다(Li et al., 1995; Tessier et al., 1979). 본 연구에서는 사격장 중금속 오염토양을 대상으로 Tessier 연속추출법을 이용한 광물학적·화학적 존재형태 분석을 실시하고 분석결과에 근거한 중금속 오염토양 정화방법 선정에 대해 고찰하였다.

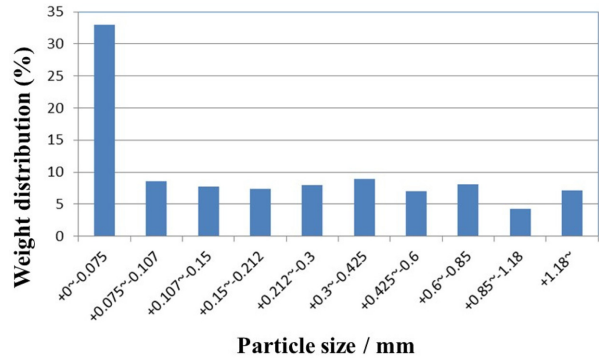


Fig. 1. Particle size distribution of contaminated soil sample.

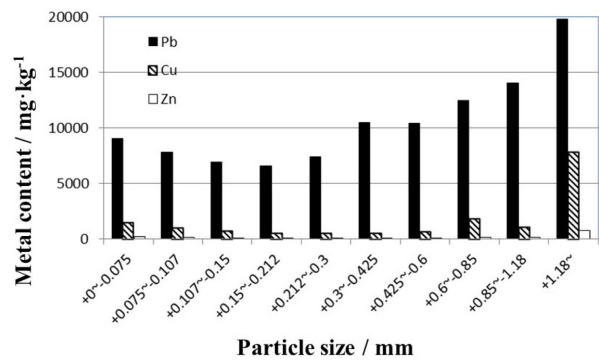


Fig. 2. Metal content distribution of Pb, Cu, and Zn in the contaminated soil.

2. 방 법

본 연구에서 사용된 토양시료는 국내 군부대사격장에서 채취하여 사용하였다. Fig. 1에 시료의 입도분포를 나타냈으며 75 μm 이하의 미립자는 30% 이상을 차지하고 있다. Fig. 2에 토양오염공정시험법에 따른 시료 중 납, 구리, 아연 함량을 나타내었다. 납, 구리, 아연의 함량은 각각 6,546 mg/kg-19,787 mg/kg, 475 mg/kg-7,805 mg/kg, 49 mg/kg-730 mg/kg으로 조사되었다. 본 연구에 사용된 시약은 모두 특급시약이었으며, 연속추출법 및 모든 실험에서는 초순수가 사용되었다.

Tessier et al.(1979)이 개발하고 Li et al.(1995)가 개정한 연속추출법을 사용하여 시료 중 중금속 성분의 형태를 분석하고자 하였다. 1 g의 시료를 75 μm 이하로 분쇄한 후 분석에 사용하였고, 각 단계에 사용된 시약과 용출 조건은 다음과 같다. 1) pH 7로 조절된 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ MgCl_2 용액 8 cm^3 에 시료를 넣고 1시간 동안 교반하며 상온에서 용출 2) pH 5로 조절된 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ CH_3COONa 용액 8 cm^3 에 시료를 넣고 5시간 동안 교반하며 상온에서 용출 3) 0.4 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (in

25% CH₃COOH)용액 20 cm³에 시료를 투입하고 6시간 동안 히팅블록을 사용하여 96°C에서 용출, 4) 먼저 0.02 kmol · m⁻³ HNO₃ 용액 3 cm³과 pH 2로 조절된 30% H₂O₂ 용액 5 cm³에 시료를 투입하고 2시간 동안 히팅블록을 사용하여 85°C에서 용출한 후, pH 2로 조절된 30% H₂O₂ 용액 3 cm³를 추가하고 3시간 동안 히팅블록을 이용하여 85°C에서 용출하며 마지막으로 3.2 kmol · m⁻³ CH₃COONH₄(in 20% HNO₃) 용액 5 cm³과 전체 용액의 부피가 20 cm³가 되도록 초순수를 추가하여 상온에서 30분간 용출, 5) 남은 잔사의 성분이 모두 용출되도록 하며, 당 연구에서는 왕수를 사용하여 고온에서 용출시켰다. 모든 용출용액은 원심분리기를 이용하여 10,000 rpm에서 30분간 분리 후 상등액을 5% 질산으로 희석한 후 분석하였으며, 침전물은 세척하고 다음 단계의 용출실험에 사용하였다.

시료 중 유기물 함량을 분석하기 위하여 강열감량법을 실시하였다(Boyle, 2004; Santisteban et al., 2004). 105°C에서 건조된 시료를 사용하여 550°C에서 4시간동안 강열감량을 시행하여 실험 전후 무게의 차를 계산하여 유기물 함량을 분석하였다. Sodium polytungstate(3Na₂ WO₄ 9WO₃ · H₂O)를 사용하여 중액선별 실험을 실시하였다. 시약을 종류수에 용해시켜 중액을 준비하였으며 비중은 2.85였다. 시료분석은 토양오염공정시험법에 의해 수행되었으며, 금속농도분석은 AA-7000 atomic absorption spectrophotometer(Shimadzu Scientific Instrument, Ltd., Japan)를 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 토양시료의 납, 구리, 아연의 연속추출법 결과를 나타내었다. 납의 경우(Fig. 3(a)), 탄산염 결합형태에 37.5%-56.3%, 산화물 결합형태에 14.5%-36.2%, 그리고 잔사에 4.7%-45% 존재한다. 입도가 증가함에 따라 산화물 결합형태는 감소하나 유기물 결합형태는 증가하는 경향을 나타내며, 전 입도구간에서 잔사형태는 1.5% 이하로 분석되었다. Lin et al.(1995 & 1996)은 사격장 오염토양 중 납성분이 hydrocerussite(Pb₃(CO₃)₂(OH)₂), cerussite(PbCO₃), massicot(PbO), anglesite(PbSO₄) 및 금속납으로 존재하며 토양 pH와 유기산 등의 주변환경에 의해 존재형태가 다양하다고 보고하였다.

Fig. 3(b)와 (c)에 구리와 아연의 연속추출법 분석결과를 나타내었다. 탄산염 결합형태에 구리와 아연이 각각 13.6%-47.9%와 8.0%-40.2% 분포하며, 산화물 결합형태에

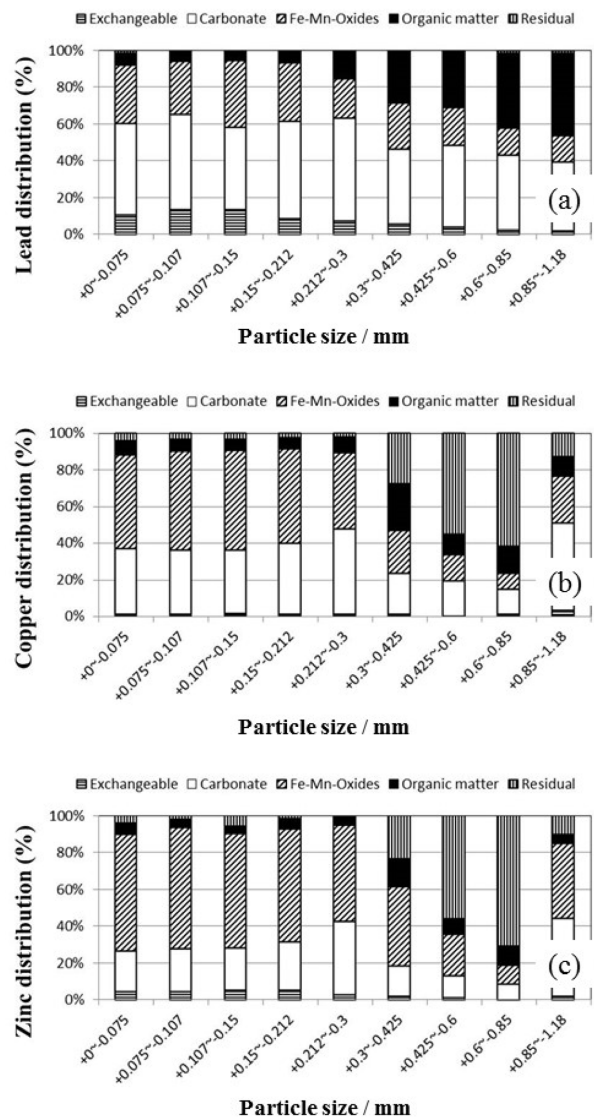


Fig. 3. The chemical form distributions of (a) lead (b) copper, and (c) zinc in the contaminated soil sample.

8.9%-54.3%의 구리와 10.4%-66.2%의 아연이 존재하는 것으로 분석되었다. 구리는 잔사에서 0.3 mm보다 작은 입도에서는 2.2%-4.0%에 불과하나 0.85 mm로 입도가 증가할 때 잔사 존재량이 62.1%까지 증가한다. 아연의 경우 잔사에 존재하는 양의 분포는 구리와 매우 유사한 경향을 나타내고 있다. 유기물 결합형태는 구리의 경우 6.2%-25.9%, 아연의 경우 3.9%-15.3% 분포한다. 구리와 아연은 총알에서 황동과 같은 합금으로 사용되기 때문에 연속추출법에 의한 분석결과가 유사한 것으로 생각된다.

Tessier 연속추출법에서 유기물 결합형태는 생물체나 나뭇잎과 가지 부스러기, 입자에 피복된 유기물 등을 의미한다(Tessier et al., 1979). 오염토양을 처리하기 위해 비

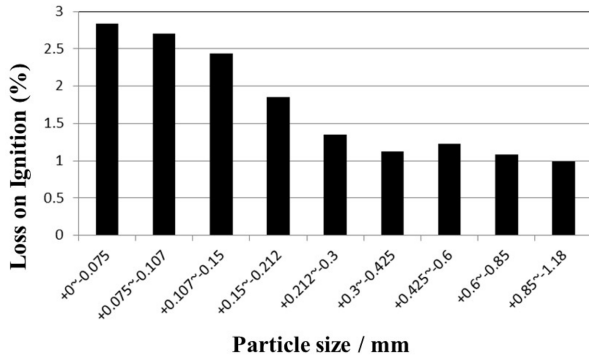
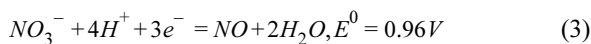
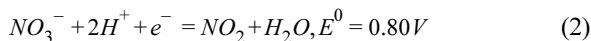
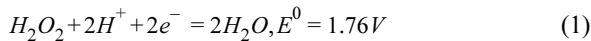


Fig. 4. Weight loss on ignition of the sample with particle size.

중선별법을 적용할 경우, 유기물 결합형태는 거동을 예측하기가 어렵다. Fig. 3에서 납은 4.7%-45%, 구리는 6.2%-25.9%, 그리고 아연은 3.9%-15.3%이 유기물 결합형태로 분포하고 있으나 육안으로 시료 중 유기물이 관찰되지 않아 강열감량법(loss on ignition, LOI)을 실시하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 강열감량법에 의한 유기물 함량은 1.0%-2.8%에 불과하다. 또한 유기물함량은 입자 크기가 증가할수록 감소하고 있어, Fig. 3의 경향과 반대이다. Tessier의 연속추출법은 퇴적토나 광산지역의 토양 조사를 위해 고안되었으며(Tessier et al., 1979), 일반적으로 퇴적토에서는 중금속 성분이 기원에 따라 탄산염, 산화물, 황화물 등의 화합물로 존재하나 사격장의 중금속 성분은 금속에서 기인한다. 많은 연구자들이 Tessier 연속추출법으로 사격장 토양을 조사하였으나(Cao et al., 2003; Chen et al., 2002; Hashimoto et al., 2008; Lee and Oa, 2012; Scheetz and Rinstidt, 2009), Scheetz and Rimstidt(2009)만이 유기물결합형태는 humic산과 fulvic산에 결합된 성분이라고 보고했을 뿐, 다른 연구에서는 유기물 결합형태에 대한 언급이 없었다. 과산화수소(hydrogen peroxide)와 질산(nitric acid)은 Tessier의 연속추출법 유기물 결합형태 분석에 사용되는 시약이며(Tessier et al., 1979), 과산화수소와 질산의 표준산화환원전위는 다음과 같다(Brett and Brett, 1993).



질산을 사용하는 경우의 반응식은 Eq. (2)와 (3)의 2종류이며 이는 사용되는 질산 농도에 의해 결정된다. 납, 구리, 아연의 표준산화환원전위는 다음과 같다(Brett and Brett, 1993).

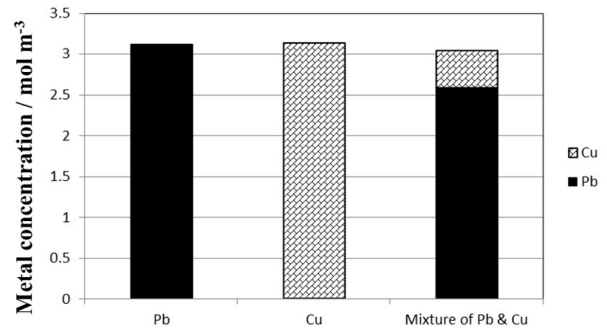
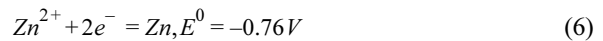
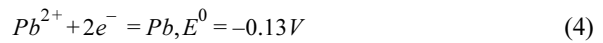
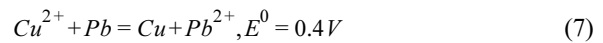


Fig. 5. Metal concentration of Pb and Cu extracted in the fraction of "bound to organic matter" using metal powder.



과산화수소와 질산에 의한 납, 구리, 아연 산화반응의 표준산화환원전위는 모두 '+'이기 때문에 산화반응은 자발적이며, 이 결과는 금속이 유기물 결합형태에서 용출될 수 있다는 것을 나타낸다.

Fig. 3(a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 0.3 mm-0.85 mm의 입도범위에서 구리는 유기물 결합형태보다 잔사에서 많이 추출되었고, 납의 경우는 입도가 증가함에 따라 유기물 결합형태에서 추출된 양이 증가하는 경향을 나타낸다. 유기물 결합형태에서 구리와 납의 추출경향을 조사하기 위하여 납분말, 구리분말, 그리고 두 분말의 혼합물을 각각 0.02 g을 준비하여 유기물 결합형태 분석을 진행하였다. 세 경우 모두 침출된 금속의 농도는 3 mol · m⁻³이며, 혼합시료에서는 납이 구리보다 많이 침출된 것을 알 수 있다. Eq. (4)와 (5)를 Eq. (7)과 같이 정리할 수 있다.



Eq. (7)의 표준산화환원전위가 0.4 V이기 때문에 이 반응은 자발적 반응이며, 이는 구리가 용출되더라도 금속납이 세멘테이션 반응에 의해 구리가 침전하고 납이 용출하므로 납이 먼저 용출되는 조건임을 나타낸다. 그러므로 오염도양 중 금속함유량이 높을 경우 선택적 용출이 발생할 수 있음을 유의해야한다.

금속 납과 구리는 일반토양에 비하여 비중이 크기 때문에 중액선별에 의하여 제거될 수 있다. 0.425 mm-0.6 mm 크기의 입자를 중액선별 후, 부상시료(비중이 상대적으로 낮은 시료)와 원시료를 연속추출법으로 분석하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 중액선별 후 부상시료에서 유기

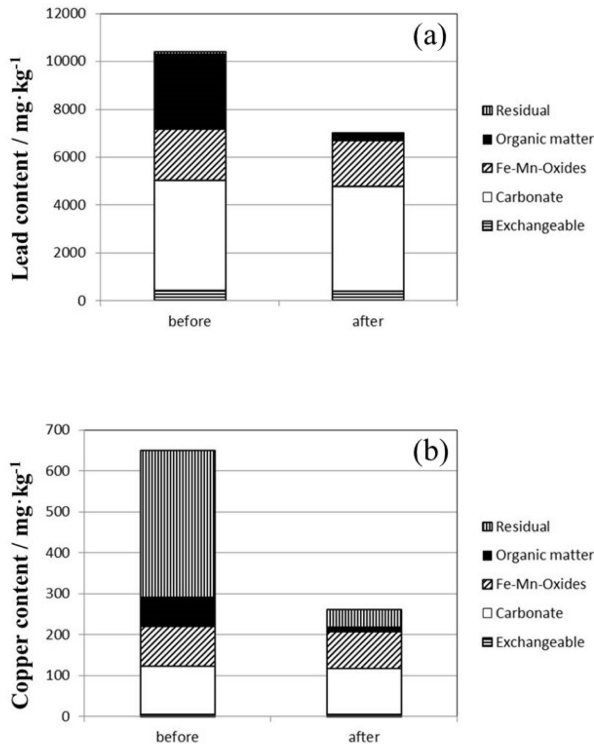


Fig. 6. The chemical form distributions of (a) lead and (b) copper in the samples before and after heavy medium separation.

물 결합형태와 잔사의 양이 감소하였고, 이 결과는 유기물 결합형태와 잔사에서 분석된 금속성분은 비중이 높은 형태임을 알 수 있다. 유기물은 다양한 형태로 존재하며, 비중선별에 의해 제거되지 않는 형태도 존재한다. 결론적으로 처리용량과 방법을 선정할 때 Tessier의 연속추출법을 사용할 경우 유기물 결합형태는 고비중의 금속일 수 있으므로 보다 면밀한 조사가 요구된다고 할 수 있다.

4. 결 론

사격장 오염토양 중 납, 구리, 아연 성분의 화학적 형태를 Tessier 연속추출법으로 분석하였으며, 토양 시료 중 유기물 함량을 강열감량분석법을 이용하여 조사하였다.

연속추출법 분석결과, 이온교환형태, 탄산염 결합형태, 산화물 결합형태는 입도가 증가함에 따라 감소하였으나 유기물 결합형태와 잔사는 증가하였다. 납의 4.7%-45%, 구리의 6.2%-25.9%, 아연의 3.9%-15.3%가 유기물 결합형태로 분석되었을지라도 강열감량법 분석결과 유기물 함량은 1.0%-2.8%에 불과하였다. 유기물 결합형태를 분석하기 위한 시약인 과산화수소와 질산은 납, 구리, 아연 금속을 산화시킬 수 있고, 유기물 결합형태와 잔사에서 분

석된 납, 구리, 아연은 중액선별법에 의해 제거되었기 때문에 이 성분은 고비중 금속 형태임을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다. 이에 감사드립니다.

References

Anju, M. and Banerjee, D.K., 2011, Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions, *Environ. Monit. Assess.*, **176**, 67-85.

Atkinson, N.R., Bailey, E.H., Tye, A.M., Breward, N., and Young, S.D., 2011, Fractionation of lead in soil by isotopic dilution and sequential extraction, *Environ. Chem.*, **8**, 493-500.

Bisone, S., Blais, J.-F., Drogui, P., and Mercier, G., 2012, Toxic metal removal from polluted soil by acid extraction, *Water Air Soil Pollut.*, **223**, 3739-3755.

Boyle, J., 2004, A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments, *J. Paleolimnol.*, **31**, 125-127.

Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O., 1993, *Electrochemistry*, Oxford University Press Inc., New York, pp. 416-419.

Burrows, J.E. and Peters, S.C., 2013, Metal mobility due to storm events on an impacted hillslope in Palmerton, PA, *Appl. Geochem.*, **31**, 52-59.

Cao, X., Ma, L.Q., Chen, M., Hardison, D.W., and Harris, W.G., 2003, Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA, *Sci Total Environ.*, **307**, 179-189.

Chen, M., Daroub, S.H., Ma, L.Q., Harris, W.G., and Cao, X., 2002, Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA, *Soil Sediment Contam.*, **11** (2002) 1-17.

Furukawa, M. and Tokunaga, S., 2004, Extraction of heavy metals from a contaminated soil using citrate-enhancing extraction by pH control and ultrasound application, *J. Environ. Sci. Health*, **39**, 627-638.

Harichandan, R., Routroy, S., Mohanty, J.K., and Panda, C.R., 2013, An assessment of heavy metal contamination in soils of fresh water aquifer system and evaluation of eco-toxicity by lithogenic implications, *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 3503-3516.

Hashimoto, Y., Matsufuru, H., and Sato, T., 2008, Attenuation of lead leachability in shooting range soils using poultry waste

- amendments in combination with indigenous plant species, *Chemosphere.*, **73**, 643-649.
- Howari, F.M. and Banat, K.M., 2001, Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk river sediments in relation to their physicochemical properties and sequential extraction characterization, *Water Air Soil Poll.*, **132**, 43-59.
- Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A., and Jacquet, T., 2006, Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **70**, 2163-2190.
- Kwon, O., Jung, K., Yoo, K., Park, J.H., and Choi, U., 2013, Analysis of chemical forms of heavy metals in contaminated soil by sequential extraction methods, *Geosystem Eng.*, **16**, 305-308.
- Lee, Y. and Oa, S., 2012, Desorption kinetics and removal characteristics of Pb-contaminated soil by the soil washing method: Mixing ratios and particle sizes, *Environ. Eng. Res.*, **17**, 145-150.
- Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I., 1995, Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES, *Chem. Geol.*, **124**, 109-123.
- Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U., and Herbert, R., 1995, The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden, *Environ. Pollut.*, **89**, 303-309.
- Lin, Z., 1996, Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Orebro County, Sweden, *Environ. Geol.*, **27**, 370-375.
- Liu, G., Tao, L., Liu, X., Hou, J., Wang, A., and Li, R. 2013, Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China, *J. Geochem. Explor.*, **132**, 156-163.
- Martinez-Martinez, S., Acosta, J.A., Cano, A.F., Carmona, D.M., Zornoza, R., and Cerda, C., 2013, Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena-La Union mining district, SE Spain, *J. Geochem. Explor.*, **124**, 166-175.
- Mercier, G., Duchesne, J., and Blackburn, D., 2002, Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching, *Water Air Soil Pollut.*, **135**, 105-130.
- Park, H., Jung, K., Alorro, R.D., and Yoo, K., 2013, Leaching behavior of copper, zinc and lead from contaminated soil with citric acid, *Mater. Trans.*, **54**, 1220-1223.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., and Quevauviller, Ph., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.*, **1**, 57-61.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., and Ure, A.M., 1999, Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.*, **382**, 317-327.
- Santisteban, J.I., Mediavilla, R., López-Pamo, E., Dabrio, C.J., Zapata, M.B.R., Garcia, M.J.G., Castano, S., and Martinez-Alfaro, P.E., 2004, Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments, *J. Paleolimnol.*, **32**, 287-299.
- Scheetz, C.D. and Rimstidt, J.D., 2009, Dissolution, transport, and fate of lead on a shooting range in the Jefferson National Forest near Blacksburg, VA, USA, *Environ. Geol.*, **58**, 655-665.
- Singh, S.N., 2012, Microbial Degradation of Xenobiotics, Springer-Verlag, Berlin, pp. 135-176.
- Tessier, A., Cambell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., and Griepink, B., 1993, Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135-151.
- Vilar, S., Gutierrez, A., Antezana, J., Carral, P., and Alvarez, A., 2005, A comparative study of three different methods for the sequential extraction of heavy metals in soil, *Toxicol. Environ. Chem.*, **87**, 1-10.
- Yang, S., Zhou, D., Yu, H., Wei, R., and Pan, B., 2013, Distribution and speciation of metals (Cu, Zn, Cd, and Pb) in agricultural and non-agricultural soils near a stream upriver from the Pearl River, China, *Environ. Pollut.*, **177**, 64-70.
- Yarlagadda, P.S., Matsumoto, M.R., VanBenschoten, J.E., and Kathuria, A., 1995, Characteristics of heavy metals in contaminated soils, *J. Environ. Eng.*, **121**, 276-286.
- Zhu, R., Wu, M., and Yang, J., 2011, Mobilities and leachabilities of heavy metals in sludge with humus soil, *J. Environ. Sci.*, **23**, 247-254.