

Verfügbarkeit organischer Schadstoffe im Boden: Entwicklung eines sequentiellen Auslaugtests

Thorsten Reemtsma, Martin Gehring & Andrea Bredow *

1. Einleitung

Das Ausmaß physikalischer, physikalisch-chemischer oder mikrobieller Veränderungen organischer Substanzen im Boden ist wesentlich durch deren Verfügbarkeit im Boden/Wasser-System beeinflusst (BALL & ROBERTS 1991; ALEXANDER 1995). Diese Verfügbarkeit wird im Labor durch Elutionsversuche abgeschätzt (SÜSSKRAUT et al. 1994). Entsprechende Methoden sind für das Gebiet der Schwermetalle gut entwickelt, bis hin zu sequentiellen Verfahren, die eine Differenzierung verschiedener Bindungsformen an die mineralische und organische Bodenphase erlauben (TESSIER et al. 1979). Für den Bereich organischer Schadstoffe ist dies nicht der Fall. Hier wurden bisher meist Verfahren für anorganische Komponenten übernommen (MASKARINEC & BROWN 1983; ROMEU et al., 1990), ohne daß die spezifischen Eigenheiten organischer Komponenten und die mögliche Wechselwirkung zwischen diesen und den Elutionsmitteln berücksichtigt wurden.

Zahlreiche Untersuchungen aus dem Bereich der Wasseraufbereitung legen Zeugnis von derartigen spezifischen Wechselwirkungen zwischen gelösten Elektrolyten und organischen Substanzen ab, etwa bei der Adsorption an und Desorption von Aktivkohle (RANDTKE & JEPSEN 1982), bei der Adsorption an Boden (TIPPING & WOOF 1991) oder bei Flockungsprozessen (JEKEL & SONTHEIMER 1978). Es ist somit anzunehmen, daß diese Effekte auch bei der Elution organischer Komponenten aus Böden von Bedeutung sind.

Für experimentelle Bestimmungen der Verfügbarkeit organischer Substanzen aus Boden durch Elutionsversuche im Labor ist es deshalb notwendig, diese spezifischen Wechselwirkungen zu kennen und zu berücksichtigen. Mit dieser Kenntnis sollte es möglich sein, durch geeignete Kombination mehrerer Elutionsmittel eine Differenzierung des organischen Materials in Hinblick auf seine Verfügbarkeit vorzunehmen. Auf diesem Wege könnten dann auch organische Schadstoffe im Boden nach der Art und Stärke ihrer Assoziation mit der organischen Bodensubstanz charakterisiert werden.

* Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin, Sekr. KF 4,
Str. des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Dieser Ansatz war Grundlage der hier vorgestellten Untersuchungen. Dabei waren zunächst folgende Aufgaben zu erfüllen:

- Auswahl und Konstruktion einer Elutionsapparatur.
- Vergleich der Elutionskraft verschiedener Elutionsmittel durch Bestimmung der Menge freigesetzten organischen Materials.
- Klärung der Wechselwirkung der Elutionsmittel mit dem organischen Bodenmaterial durch qualitative Untersuchung des freigesetzten organischen Materials.
- Wahl einer geeigneten Abfolge von Elutionsmitteln zur sequentiellen Elution.
- Kinetische Untersuchung der Freisetzung, um geeignete Randbedingungen für standardisierte Elutionsversuche auszuwählen.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden im folgenden ausschnittweise präsentiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Elutionsapparatur

Auslaugexperimente können als statische Schüttel-Tests oder als dynamische Säulentests durchgeführt werden (MASKARINEC & BROWN 1983; JACKSON et al. 1984; ROOD et al. 1994). Die Verwendung von Säulen hat einige wesentliche Vorteile (Tab. 1), weshalb dieses Konzept hier bevorzugt wurde. Die erwähnten Nachteile lassen sich durch konstruktive Maßnahmen minimieren.

Tab. 1: Vor- und Nachteile der Säulenmethode im Vergleich zu Schütteltests

+	keine Scherkräfte
+	Phasentrennung unproblematisch
+	geeignet für hydrophobe und flüchtige Substanzen
+	kinetische Untersuchungen leicht möglich
+	keine Sättigung der Wasserphase
-	Chromatographie-Effekte in der Säule
-	Gefahr der Kanal-Bildung in der Bodenpackung

Vor allem in Hinblick auf hydrophobe Substanzen wurde das gesamte Test-Design auf die Minimierung von Stoffverlusten ausgerichtet:

- Es wurde fast ausschließlich Glas und Teflon als Konstruktionsmaterial verwendet.
- Es wurde eine *on-line* Filtration mit Glasfaserfiltern durchgeführt. Dies erspart eine nachträgliche Filtration über Membranfilter, die bekanntermaßen große Stoffverluste mit sich bringen kann (HERBERT et al. 1992; WAHLSTRÖM et al. 1994; ROOD et al. 1994).

- Es sollte eine kurze Bodensäule Verwendung finden, um Chromatographie-Effekte während der Elution zu unterdrücken. Dies ist besonders bei hydrophoben Substanzen von Bedeutung. In Hinblick auf polare Verbindungen sind kurze Bodensäulen aber ebenfalls von Vorteil, da sie vermeiden, daß die Konzentration der desorbierten Substanzen innerhalb der Bodensäule unnötig ansteigt und die weitere Desorption damit behindert wird.

Die auf dieser Basis entwickelte Apparatur ist in Abb. 1 gezeigt. Es können größere Eluatmengen in Flaschen (zeitliche Auflösung ~ 1 d) aufgefangen oder für höhere zeitliche Auflösung mit einem Fraktionssammler gewonnen werden. Für kinetische Untersuchungen des Elutionsverlaufs wurde ferner eine Kopplung mit einem UV-Photometer realisiert. In einer weiteren Variante diente die Apparatur zur Untersuchung der Verfügbarkeit sehr hydrophober Substanzen wie polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH; Reemtsma and Mehrrens, 1997).

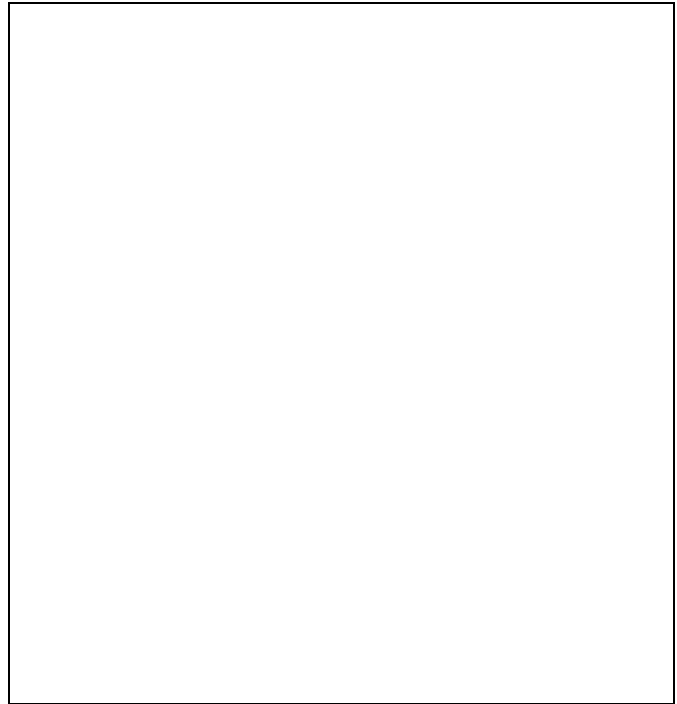


Abb. 1: Elutionsapparatur mit *on-line* Filtration und verschiedenen Kopplungen (nach REEMTSMA et al. subm.)

Elutionskraft verschiedener Elutionsmittel

Es wurden vergleichende Untersuchungen mit insgesamt sechs verschiedenen, in der Literatur zu findenden, wässrigen Elutionsmitteln durchgeführt (Tab. 2). Die allgemeine Elutionskraft der Elutionsmittel wurde anhand des Gehalts an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) und der UV-Absorption ermittelt.

Für diese Untersuchungen wurden jeweils 100 g feldfrischen Bodens mit 700 ml Elutionsmittel innerhalb 1 d eluiert.

Tab. 2: Übersicht über verwendete Elutionsmittel und deren bisherige Anwendung

	pH	Leitf.	bisherig. Anwendung	Zitat
deion. Wasser	(6.8)	0	anorg./org.	DEV S4, 1984
CaCl ₂	5.8	9.1	diverse	HOUBA et al., 1996
KCl	5.8	6.3		
NaNO ₃	5.9	4.7	anorg.	Anonymus, 1987
AcOH	2.9	0.5	anorg./org.	EPA, 1990
NaH ₂ PO ₄	4.4	3.0	anorg.	Alewell and Matzner, 1996

Dabei wurde die erwartete starke Abhängigkeit der Elutionswirkung vom Elektrolytgehalt deutlich (Abb. 2). CaCl_2 erweist sich als das schwächste Elutionsmittel, während NaH_2PO_4 die stärkste Elutionswirkung aufweist. Die Salze der einwertigen Kationen (Na, K) liegen dazwischen, ebenso deionisiertes Wasser. Wie anhand der UV-Absorption

feststellbar, fällt auch Essigsäure in die Mittelgruppe (hier nicht gezeigt). Der Vergleich der equimolaren KCl- mit der CaCl_2 -Lösung macht deutlich, daß die schwache Elutionswirkung der letzteren auf Calcium zurückgeht.

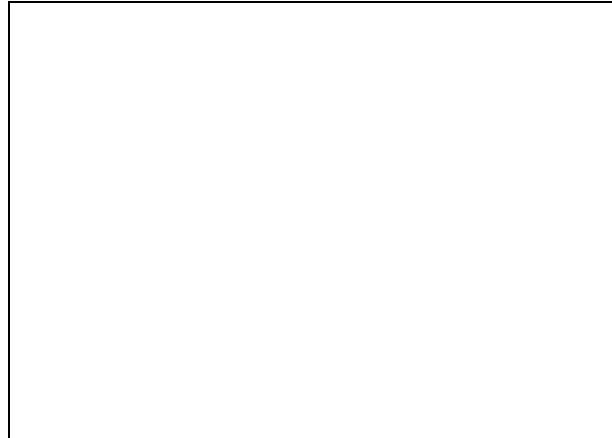


Abb. 2: DOC-Mengen in 700ml Eluaten (% von NaH_2PO_4)

Mechanismen der Elutionswirkung

Die gezeigte Abfolge der Elutionsstärken läßt sich über die Wechselwirkung der gelösten Elektrolyte mit dem weitgehend anionischen organischen Bodenmaterial erklären und wird gestützt durch die (hier nicht gezeigten) Gehalte an Alkali- und Erdalkali-Ionen in den Eluaten:

- Calcium tauscht effektiv gegen einwertige Kationen des Bodens (einschließlich H^+) aus. Gleichzeitig sind die Calcium-Komplexe anionischen organischen Materials hydrophob und schlecht löslich. Es kann somit nur der Anteil eluiert werden, der entweder mit Ca nicht komplexiert, oder trotz Komplexierung gut löslich bleibt.
- Umgekehrt können alle einwertigen Kationen aufgrund ihres großen Überschusses Calcium aus einem Teil seiner organischen Komplexe verdrängen und diese weniger hydrophob und besser löslich machen. Deshalb liegt die Elutionswirkung höher als für Calcium.
- Phosphat ist bekannt für seine starke Affinität zu Calcium, mit dem es stabile und u.U. schlecht lösliche Komplexe bildet. Aufgrund dieses Effektes kommt es zu einer Umkomplexierung von Ca aus dem organischen Material des Bodens hinein in Phosphatkomplexe. Noch unterstützt durch die Austauschwirkung des gleichfalls vorhandenen Natriums steigt die Elutionswirkung drastisch an.
- Einen Sonderfall stellt vermutlich die Elutionswirkung des deionisierten Wassers dar. Hier dürften primär elektrostatische Effekte von Bedeutung sein, indem aus Mangel an gelösten Kationen eine hohe Netto-Ladung auf dem anionischen organischen Material verbleibt und dieses hydrophil und gut löslich macht.

Der pH-Wert des Eluenten bzw. der Eluate steht in keinem Zusammenhang zum jeweiligen DOC-Gehalt. Somit hat der pH-Wert in dem hier zu betrachtenden Bereich von pH 4 bis pH 7.5 und bei Kationen-Konzentrationen von 50mM keinen wesentlichen Einfluß auf die Freisetzung organischen Materials. Zwei gegenläufige Effekte können dem zugrunde

liegen: a) zunehmende Löslichkeit organischen Materials durch Austausch zweiwertiger Kationen gegen Protonen mit sinkendem pH-Wert des Elutionsmittels und b) abnehmende Löslichkeit dissoziierbarer Verbindungen infolge zunehmender Protonierung mit sinkendem pH-Wert.

Qualität des eluierten organischen Materials

Die oben skizzierten Freisetzung-Mechanismen sollten sich nicht nur in unterschiedlichen Mengen organischen Materials in den Eluaten, sondern auch in dessen unterschiedlicher Qualität widerspiegeln. Deshalb wurde das gelösten organische Material der Eluate mittels Ultrafiltration auf seine Molekulargewichtsverteilung untersucht. Ferner wurde mit einem neu entwickelten, auf sequentieller Festphasenextraktion beruhenden Fraktionierungsverfahren (Reemtsma et al., *subm.*) eine Polaritätsfraktionierung durchgeführt.

Für diese Untersuchungen wurde die Auswahl an Eluenten auf CaCl_2 , deion. Wasser, NaNO_3 und NaH_2PO_4 eingeschränkt. Die hieran gewonnenen Erkenntnisse über das eluierte organische Material stimmt mit den oben dargelegten Vermutungen bezüglich der die Freisetzung steuernden Wechselwirkungen gut überein.

Die Molekulargewichtsverteilung in den Eluaten zeigt sinkende Anteile niedermolekularen Materials (< 1000 U) mit steigender Elutionskraft von CaCl_2 zu NaH_2PO_4 (Abb. 3a). Die für CaCl_2 angenommene Bildung schlecht löslicher Ca-Komplexe ist besonders für höherpolymere organische Anionen von Bedeutung, während Niedermolekulare entweder trotz Ca-Komplexierung löslich bleiben oder keine verbrückten Ca-Komplexe bilden. Hieraus ergibt sich der relativ große Anteil niedermolekularen organischen Materials im CaCl_2 -Eluat. Umgekehrt kann Phosphat derartige Ca-Komplexe im Boden dekomplexieren und bewirkt somit einen vergleichsweise großen Anteil höhermolekularer Verbindungen. Deion. Wasser und NaNO_3 als Eluenten gruppieren sich zwischen diesen Extremen.

Die sequentielle Festphasenextraktion der Eluate erlaubt eine Aufteilung in drei Fraktionen, von Fraktion F1 (C18-adsorbierbar, schwach polar), über F2 (EN-adsorbierbar,



polar) zur nicht extrahierbaren Fraktion F3 (anionisch und hoch polar). Bildet man das

Abb. 3: a, links) Anteil der < 1000 U Fraktion am Gesamt-DOC der Eluate;
b, rechts) Verhältnis der polaren (F3) zur unpolaren Fraktion (F1).

Verhältnis der polarsten zur am wenigsten polaren Fraktion (F3/F1) so wird erkennbar, daß hier die Unterschiede in den Eluaten noch stärker ausgeprägt sind als bei der Molekulargewichtsverteilung (Abb. 3b). Deionisiertes Wasser eluiert mit Abstand die höchsten Anteile polaren Materials. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß die lösungsvermittelnde Wirkung des deion. Wassers darauf beruht, daß dieser Eluent mangels Ionenstärke die elektrostatischen Ladungen der organischen Polyanionen nicht abzuschirmen vermag und sich diese deshalb durch elektrostatische Abstoßung in Lösung begeben. Daraus resultiert eine hohe Polarität des gelösten organischen Materials. Alle anderen Eluate weisen sehr viel niedrigere F3/F1-Verhältnisse auf und enthalten damit größere Anteile weniger polarer Verbindungen. Die Polaritäts-Reihenfolge der elektrolythaltigen Eluenten ist zwischen den beiden untersuchten Oberböden aber nicht einheitlich.

Mit diesen Untersuchungen konnte das Verständnis der Vorgänge bei Elutionsversuchen im Labor und der Wirkungsweise der Eluenten auf das organische Material wesentlich vertieft werden.

Kinetik der Desorption

Die Säulenelution kann durch Kopplung mit einem Fraktionssammler oder durch die *online* Bestimmung der UV-Absorption (Abb. 1) in idealer Weise zu kinetischen Untersuchungen herangezogen werden. Hierzu wurden 100 g Boden mit insgesamt 3500 ml über 5 d eluiert.

Es konnte gezeigt werden, daß sich die Auslaugung in zwei Phasen einteilen läßt: a) eine anfängliche Phase sehr hohen Austrags an frei verfügbarem organischem Material, die meist innerhalb 1 d in b) eine Phase quasikonstanten Austrags übergeht (Reemtsma et al., *subm.*). Es wird angenommen, daß die Freisetzung während der zweiten Phase bestimmt wird durch die Diffusion der organischen Verbindungen aus dem partikulären Material an die Phasengrenzfläche. Dies wird untermauert durch die Tatsache, daß die Freisetzungsrates weitgehend unabhängig von der Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels ist (REEMTSMA et al., *subm.*). Das Ausmaß beider Prozesse, der spontanen und der diffusionskontrollierten Desorption, folgt der oben gezeigten allgemeinen Stärke der Elutionsmittel. Es ist, wie für Na_2PO_4 und NaNO_3 gezeigt, von der Konzentration der Elutionsmittel abhängig.

Sequentielle Elution

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elutionsmittels wird nicht nur unterschiedlich viel organisches Material aus den Böden eluiert, sondern dieses Material unterscheidet sich auch in seiner Qualität. Der unterschiedlichen Stärke der verschiedenen Elutionsmittel liegen somit jeweils unterschiedliche Desorptions-Mechanismen zugrunde.

Es lag nun nahe, auf Basis dieser Ergebnisse ein Verfahren zur sequentiellen Elution organischer Stoffe aus Böden vorzuschlagen. Mit einer Abfolge von Elutionsmitteln steigender Elutionskraft kann nicht nur zwischen unterschiedlich stark gebundenen Fraktionen unterschieden werden. Es sollte auch möglich sein, in der jeweiligen Fraktion auf-

tretende organische Einzelverbindungen nunmehr einer organischen Bodenfraktion zuzuordnen, der sie zugehörig oder mit der sie vorrangig assoziiert ist (Tab. 3).

Tab. 3: Sequentielle Elution: Übersicht über die Fraktionen und die Eigenschaften des eluierten organischen Materials.

Fraktion	1	2	3	4
Elutionsmittel	CaCl ₂	deion. Wasser	NaNO ₃	NaH ₂ PO ₄
Eigenschaften des DOM	leicht löslich	hohe elektr. Ladung	Na-austauschbar	Ca-, Mg-komplexiert
Bedingungen	100 g feldfrischer Boden, je 700 ml Elutionsmittel in 24 h			

Durch Anwendung der etablierten Charakterisierungs-Methoden auf die Eluate des sequentiellen Verfahrens konnte gezeigt werden, daß die zuvor in den Einzelversuchen gefundenen Mechanismen auch in der sequentiellen Elution ihre Gültigkeit behalten (GEHRING 1997). Detaillierte kinetische Untersuchungen zeigten jedoch, daß es bei den ersten drei Stufen zu Überschneidungen im Bereich der spontanen Desorption kommt: einen stark ausgeprägten Desorptions-Peak findet man nur noch in der ersten Elution mit CaCl₂ und dann wieder in der vierten Stufe mit dem sehr viel stärkeren Elutionsmittel NaH₂PO₄.

Organohalogene

Als erste Stufe hin zur Anwendung des sequentiellen Elutionsverfahrens auf organische Schadstoffe wurde in sequentiellen Eluaten neben dem DOC-Gehalt auch die Menge an aktivkohleadsorbierbarer organischer Halogenverbindungen (AOX) bestimmt (Abb. 4).

Für den AOX-Gehalt zeigen sich ähnliche Trends wie für den DOC: wieder weist Phosphat, gefolgt von deion. Wasser, die höchsten Mengen auf.

Diese Ergebnisse sind eine erste Bestätigung für die These, daß nicht nur das (z.T. bodenbürtige) organische Material fraktioniert eluiert werden kann, sondern auch die

mit dem organischen Material des Bodens assoziierten abwasserbürtigen organischen Schadstoffe. Im CaCl₂-Eluat konnte leider wegen des hohen Anteils schwerlöslicher Chloride kein AOX bestimmt werden, so daß die (rechte) AOX-Säule nur drei Fraktionen umfaßt.



Abb. 4: DOC- und AOX-Mengen in den sequentiellen Eluaten von 1) CaCl₂, 2) deion. Wasser, 3) NaNO₃ und 4) NaH₂PO₄.

3. Schlußfolgerungen

Der Übergang organischen Materials von der Bodenphase in das Wasser ist stark von der Elektrolytzusammensetzung des Wassers beeinflusst. Dies betrifft sowohl die Menge als auch die Qualität des desorbierten Materials.

Für die vier gründlicher untersuchten Elutionsmittel sind Ca-Komplexierung (CaCl_2) und Ca-Dekomplexierung (NaH_2PO_4), sowie Ionentausch (NaNO_3) und elektrostatische Abstoßung als die Hauptmechanismen der Lösungsvermittlung anzusehen.

Aufbauend auf diesen verschiedenen Mechanismen kann aus den vier Elutionsmitteln eine aufsteigende Abfolge zur sequentiellen Elution organischen Materials herangezogen werden. Dann werden vier Fraktionen erhalten, die sich ebenfalls in der Menge und der Art des eluierten Materials unterscheiden. Es kann somit angenommen werden, daß diese sequentielle Elution eine Fraktionierung des löslichen organischen Bodenmaterials ermöglicht.

Es ist nun zu prüfen, ob mit dieser sequentiellen Elution auch die Verfügbarkeit organischer Schadstoffe differenzierend nach Art und Stärke ihrer Assoziation mit dem Boden erfaßt werden kann.

Danksagung

Teile dieser Arbeit wurden dankenswerterweise im Rahmen des Interdisziplinären Forschungsprojekts "Bindung, Transport, Mobilität und Wirkung anorganischer und organischer Schadstoffe in Rieselfeldökosystemen" (IFP7/21) von der Technischen Universität Berlin finanziert.

Literatur

- Alewell, C. & Matzner, E. (1996): Water, NaHCO_3 -, NaH_2PO_4 - and NaCl -extractable SO_4^{2-} in acid forest soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **159**: 235-240.
- Alexander, M. (1995): How toxic are chemicals in soil?. *Environ. Sci. Technol.* **29**: 2713-2717.
- Anonymus (1987): Erläuterungen zur Verordnung vom 9. Juni 1986 über Schadstoffe im Boden (VSBo). In: *Texte zum Umweltschutzgesetz* (Hrsg. Bundesamt für Naturschutz), Bern.
- Ball, W.P. & Roberts, P.V. (1991): Diffusive rate limitations in the sorption of organic chemicals. In: *Organic Substances and Sediments in Water, Vol. 2, Chap. 13* (Ed. R.A. Baker), pp. 273-310. Lewis, Chelsea.
- Bredow, A. (1997): Untersuchungen zur Eluierbarkeit organischen Materials aus Rieselfeldböden. Diplomarbeit, Institut f. Techn. Umweltschutz, Techn. Univ. Berlin, 110 S.
- DEV S4 (1984): Determination of the leachability by water (S4). In: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge (Hrsg. Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh). Beuth Verlag, Berlin.

- EPA (1990): Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). *Fed. Reg.* **55**: 11863-11875.
- Gehring, M. (1997): Elution organischer Stoffe aus Rieselfeldböden: Kinetik und Charakterisierung. Diplomarbeit, Institut f. Techn. Umweltschutz, Techn. Univ. Berlin, 151 S.
- Herbert, M.; Schüth, C. & Pyka, W. (1992): Sorption polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Filtration von Wasserproben. *Wasser Boden* **44**: 504-506.
- Houba, V.J.G.; Lexmond, T.M.; Novozamsky, I. & van der Lee, J.J. (1996): State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci. Tot. Environ.* **178**: 21-28.
- Jackson, D.R.; Garrett, B.C. & Bishop T.A. (1984): Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. *Environ. Sci. Technol.* **18**: 668-673.
- Jekel, M. & Sontheimer, H. (1978): Untersuchungen zum Mechanismus der Fällung und Flockung von Polyacrylsäure mit Erdalkalisalzen. *Vom Wasser* **51**: 81-95.
- Maskarinec, M.P. & Brown, D.K. (1983): Batch and column extraction procedures for organics in solid wastes. In: *Hazardous and industrial solid waste testing: Sec. Symp, ASTM STP 805*. (Eds. Conway, R.A. & Gullledge, W.P.) pp. 141-151, Am. Soc. Test. Mat., Philadelphia.
- Randtke, S.J. & Jepsen, C.P. (1982): Effects of salt onto activated carbon adsorption of fulvic acids. *J. Am. Water Works Assoc.* **74**: 84-93.
- Reemtsma, T. & Mehrrens, J. (1997): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) leaching from contaminated soil by a column test with on-line solid phase extraction. *Chemosphere* **35**: 2491-2501.
- Reemtsma, T.; Bredow, A. & Gehring, M.: Effects of dissolved salts onto organic matter leaching from soils. *Europ. J. Soil Sci.* **subm.**, .
- Romeu, A.A.; King C.; Blevins, D.J. & Soutor, N.J. (1990): Mobilization of volatile toxic components from petroleum product-contaminated soil by TCLP. In: *Waste Testing and Quality Assurance, ASTM STP 1062, Vol. 2* (Ed. D. Friedman), pp. 228-243. Am. Soc. Test. Mater., Philadelphia.
- Rood, G.A.; Broekman, M.H. & Aalbers, T.G. (1994): Investigating a leaching test for PCBs and organochlorine pesticides in waste and building materials. *Stud. Environ. Sci.* **60**, 271-280.
- Süsskraut, G.; Röhricht, M.; Pfeifer, B. & Steketee, J. (1994): Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben. In: *Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung* (Hrsg. Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg) Karlsruhe, S. 1-87.
- Tessier, A.; Chambell, P.G. & Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.
- Tipping, E. & Woof, C. (1991): The distribution of humic substances between the solid and aqueous phase of acid organic soils: a description based on humic heterogeneity and charge-dependent sorption equilibria. *J. Soil Sci.* **43**, 437-448.

Wahlström, M.; Thomassen, H.; Flyvbjerg, J.; Veltkamp, A.C.; Oscarsson, C.; Sundqvist, J.-O. & Rood G.A. (1994): Leaching of organic contaminants from contaminated soils and waste materials. In: *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials* (Eds. Goumans I.J.J.M., van der Sloot H.A. and Aalbers T.G.) , pp. 257-270, Elsevier, Amsterdam.