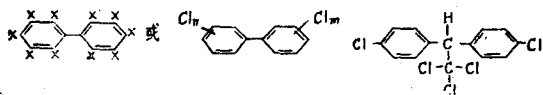


多氯联苯的海洋环境化学

钱佐国 孙明昆

(山东海洋学院)

多氯联苯简称PCB(1), 是一类人工合成的有机氯化物, 在分子量、结构和化学性质方面与杀虫剂 DDT(2) 等有某些类似性, 环境化学中常把它们归并为一类——重质氯代烃。由于在生产和使用过程中的漏失以及对废弃物的不当处理, PCB 已成为全球性的环境污染物。在世界大洋的不同海区, 在海洋的不同储圈(包括海水、海洋生物和沉积物等), 在某些国家受检验的人体中, 都普遍检出它们的存在, 而且常以其高浓度残留于海洋生态系中。PCB 在环境中的降解速度很慢, 稳定性比 DDT 还高, 在生物体内有显著的积累和毒害效应。由于 PCB 对食物的污染, 某些国家曾发生严重的人身中毒事件。因此, PCB 已成为一类直接威胁着海洋生态系统和人类健康的危险污染物^[1]。



PCB 的性质 用途和产量

PCB 于1881年首次为 Schmidt 和 Shults 所合成, 三十年代开始用于工业方面, 第二次世界大战后生产量和应用范围不断增加, 但至六十年代才观察到对环境的有害效应。七十年代以来, 许多国家已开始对 PCB 的生产和使用采取限制措施。鉴于 PCB 性质上的高度稳定性, 即使它的环境污染源被完全切断之后, 其残留物也仍将流动于人类环境中。

PCB 并非为单一化合物, 而是由具相同碳架结构(联苯)且符合通式 $C_{12}Cl_nH_{10-n}$ ($n = 1, 2, \dots, 10$) 的一系列化合物所组成的混合物。由于氯原子在分子中的数目和位置的差异, 理论上可能的异构体计有 210 种, 目前已鉴定了 100 多种。工业上一般用联苯经氯化作用制备

PCB, 所得产物含若干种或十余种异构体, 异构体的分离极为困难, 工业品一般只标示产品的含氯量。

由于工业 PCB 为混合物, 其物理常数随制备条件和含氯量而不同, 室温下低氯化物为液体, 含氯量增加时粘度升高, 高氯化物可为水状或树脂状。主要物理化学性质特征如下^[2]:

1. 难溶于水, 极易溶于有机溶剂或油脂中。
2. 沸点高, 挥发性低。工业品一般的沸点范围为 270—420°C; 室温下的蒸汽压为 10^{-4} — 10^{-6} mmHg 柱。
3. 化学性质极为稳定。PCB 不仅耐热、抗氧化, 且一般不受酸碱作用, 对金属的腐蚀性很小; 除一氯化物和二氯化物外, PCB 不能燃烧。

4. 介质常数很高, 有优良的绝缘性。

上述性质, 特别是它的化学稳定性、不燃性和绝缘性, 使 PCB 成为工业上的优质材料。PCB 广泛用于电器、化学、食品、造纸和制药等工业部门。约有一半的 PCB 用作电容器和变压器中的绝缘油, 其余主要用作热载体、增塑剂、机械油(包括润滑油和切削油等)、涂料和制备无碳纸的色素溶剂等方面。

PCB 的世界年产量尚无确切数据。根据 1971 年的估计, 在 PCB 的生产受到限制之前的世界年产量为 10 万吨/年, 累积产量达 100 万吨。由于近年来产量有所降低, 估计目前的世界产量约为 4—5 万吨/年^[3]。

PCB 进入海洋环境的途径

人类合成的 PCB, 大部分终将进入环境。除生产过程中随废水和废气流失之外, 作为机

械油、塑料增塑剂、热载体和涂料添加剂等使用的 PCB，将发生不可避免的漏失和自然蒸发作用。废弃的 PCB，一般的处理方法是焚烧、埋藏或直接倾卸于环境中，有些国家则倒入海洋，这些都是环境的直接污染源。PCB 焚烧时并不完全分解，有相当部分却在高温下迅速蒸发进入大气；即使在 1,000°C 以上的高温下，PCB 也不能完全转变为二氧化碳和氯化氢^[15]。

PCB 进入海洋的途径包括：大气；城市

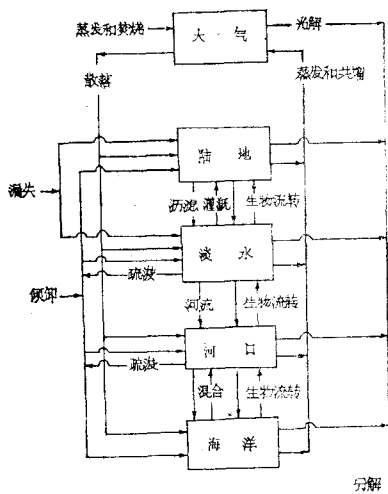


图 1 PCB 进入环境的可能路线

污水和工业污水排放；河流；PCB 废渣投弃和船舶涂料渗失。一般说来，这些途径的相对重要性随海区而异。图 1 说明 PCB 进入环境的一般路线及其移动。

在毗邻城市或工业中心的河口或近岸海区，污水的输入无疑起着重要作用。下水污泥中有机物的含量很高，有利于对憎水有机物的富集。例如，英国格拉斯哥市由下水污泥携带入海的 PCB 为 1 吨/年；在美国加利福尼亚州，各污水处理厂每年各有 0.1—30 吨的 PCB 排入海；在日本，仅爱媛再生纸厂一个工厂排入海的 PCB 流量就达 1.5 吨/年，日本最大的造纸厂所在地富士市排出的 PCB 数量更大，已有数百吨经由田子浦港进入骏河湾^[3]。船舶涂料中的 PCB 将逐渐溶出或流失，这是横滨湾底泥中 PCB 含量高的可能原因，因附

近化工厂很少，且无大的径流输入。日本排入海的 PCB 废弃物，曾使从九州到我国东海的整个海域受污染。按单位面积的生产量和使用量计算，日本是世界上受 PCB 严重污染的国家之一，估计在日本近海中积累的 PCB 总量已高达 3 万多吨^[11]。随河流输入的数据报道很少，一般估计其作用不大。根据对圣巴巴拉海盆的研究，1970—1971 年由污水和径流搬运进入该海区的 PCB 分别为 10 吨/年和 0.25 吨/年；随污水进入海洋的氯代烃可能大部分都在沿岸区沉淀析出。

就世界大洋而论，一般认为 PCB 进入海洋的主要途径或方式是大气输送。支持这一论点的间接证据可综合如下：

1. 调查数据说明，PCB 在北大西洋和南大西洋浮游生物中的分布是相对均匀的，考虑到它的来源主要在北半球，这宜用大气输入作解释。

2. 在空气、降雨、土壤和陆地植物中，在不同大洋区，以及在北极无人区的生物体中都能检出 PCB 的存在。

3. 已从理论和实验上论证过，DDT 主要是经大气进入海洋，但工业 PCB 的蒸气压与 DDT 的相类似。

PCB 散失于大气的途径不外自制品和水中蒸发，废品焚烧以及工厂排气等几个方面。在环境中必然还进行着大气↔水之间的移动。根据 PCB 在大西洋表层水中分布特征的研究，进入海水的 PCB 可随水蒸气共馏而行再分配^[10]。

空气中的 PCB 主要呈气态分子存在。Harvey 和 Steinhauer(1974) 在北大西洋百慕大的大气中测得总浓度(气体+微粒)为 0.15—0.5 毫微克/米³，Bidleman 和 Olney(1974) 在同一地区也报告了类似浓度(0.1—0.7 毫微克/米³)^[4]。他们发现 95% 以上的 PCB 能穿过玻璃纤维滤器，估算在大气中的停留时间为 40 天。

直接测定或精确计算 PCB 的大气→海洋流量是困难的。PCB 从大气进入海洋有三种可

能的方式：气体交换、微粒沉降和降雨洗出。最近 Bidleman 等人 (1976)^[11] 计算 PCB 经这三种方式输入西北大西洋北美海盆的总流量为 1.42×10^8 克/年，三种方式的分量各为 6×10^7 克/年（气体交换）， 5.2×10^7 克/年（微粒沉降）和 3×10^7 克/年（降雨洗出）。将此值类推至世界大洋，得到 PCB 的大气→海洋总流量为 5×10^9 克/年，相当于目前世界产量的 10%。这种计算系基于许多假设条件，故其结果只能代表一种极为粗略的估算值。

由于工业品 PCB 中不同异构体的物理和化学性质的差异，预期进入环境后将发生分级过程。它们的蒸气压和水溶度随含氯量的增加而减少，因此低氯化物有更多的机会在环境中传播和迁移。在马尾藻海，观察到大气中的 PCB 含氯量比海洋样品为低，如果排除高氯化物优先输入海洋的可能性，则必是低氯化物易于在海水中降解或从水中蒸发。在海洋大气、表层水和浮游生物中，测得 PCB/DDT 值为 30 左右或更高，由于 PCB 进入海洋的方式

与 DDT 相似，但前者的世界产量低于后者，这间接说明 PCB 在环境中稳定性远高于 DDT。然而，在更高营养阶层的捕食者和水下生物体中，测得 PCB/DDT 值却为 3 左右^[8]。

有证据说明，DDT 能通过游离基历程转化为 PCB。这种反应不大可能在生物体内发生，但在大气或海洋表层能为紫外光所引发：

PCB 也可由 DDE 生成。使 DDT 蒸气受波长为 290—310nm 的紫外光照射，或 DDT 在环境中受土壤微生物的分解，均能发生转化而形成 DDD 和 DDE，前者是环境中 DDT 残留物的优势组份。实验表明，DDE 进一步的光解反应导致 PCB 的生成^[14]。整个反应图示如下：

我们认为，上述反应对海洋环境中观察到的 PCB/DDT 高比值似能提供一种可能的解释，并有助于说明大气 PCB 的低氯优势，因为光解生成的 PCB 主要为二氯联苯。

环境生物体中的 PCB 和工业品 PCB 的色谱图有若干差别，一般高氯化物易在生物体内残留，而低氯化物残存较少，其原因可能由于其容易代谢或排出，或由于生物体对高氯化物的选择摄取。此外，PCB 在环境中尚可能发生光分解或化学分解。

PCB 在海洋环境中的分布

由于分析方面的困难，最近几年才开始取得一些海水中 PCB 含量的分析数据（表 1 和表 2）^[6,7]。一般说来，在工业中心或城市附近的沿岸水中浓度较高，除此之外，表 1 和表 2 中数据不能说明其分布有什么规律性，有些数据甚至令人费解。例如，表 1 中的最低值 ($< 0.15 - 0.52$ 毫微克/升，平均值 0.23 毫微克/升)，是在英国近海和北海表层水中测得；Harvey 等人 (1973) 报告了最高的浓度值^[9]，他们于 1972 年 6—10 月在北大西洋 41 个站位上测得表层和 200 米深处的平均浓度分别为 35 和 10 毫微克/升，而 1973 年 9 月在马尾藻海的测定平均值却仅为 0.8 毫微克/升。他们据此推算一年之内北大西洋表层水中的浓度值降低了 40

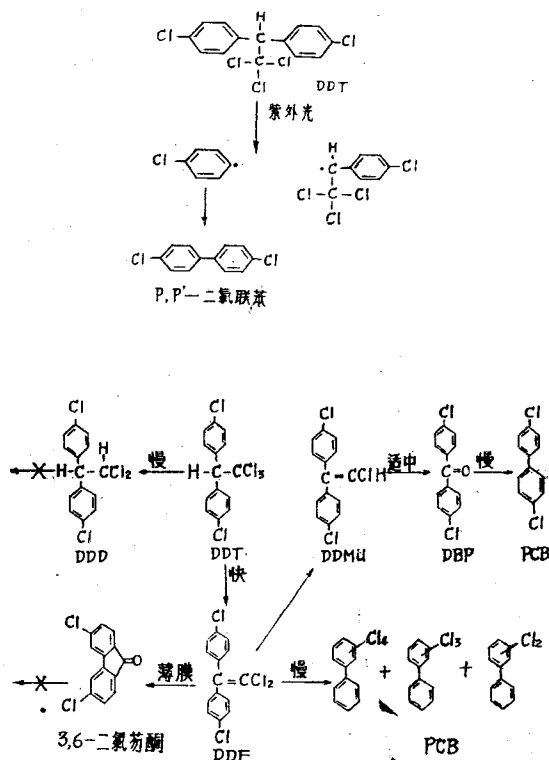


表 1

海水中 PCB 的浓度

取 样 日 期	海 区	深 度	浓 度 (毫 微 克 / 升)	
			范 围 值	平 均 值
1971年 8 月	冰岛—新斯科舍	表 层	5—40	25
1972年 6—10月	北 大 西 洋	表 层	<1—150	35
1972年 6—10月	北 大 西 洋	200 米	2—39	10
1972年	北 太 平 洋	表 层	—	5
1973年 4 月	马 尾 藻 海	表 层	<0.9—3.6	1.1
1973年 9 月	马 尾 藻 海	表 层	—	0.8
1973年 9 月	亚速尔—巴巴多斯	表 层	—	2
1973—1974年	墨 西 哥 湾	表 层	—	1.8
1974年 2 月	新英格兰大陆架	10—100米	0.4—2.3	1
1974年	英国近海和北海	表 层	<0.15—0.52	0.23
1974年	加利福尼亚岸外	500—1,500米	2.3—35.6	9.2
1975年 9 月	冰岛—新英格兰	表 层	1—7	4
1975年	南 大 西 洋	表 层	0.3—3.7	0.9
1975年	地中海西北近岸	表 层	1.5—38	13
1975年	地 中 海	表 层	<0.2—8.6	2.0

表 2 大西洋一个站位(32°25' N, 70°20' W)
上 PCB 的垂直分布

深 度	10	100	300	600	900	5100
浓 度 (毫 微 克 / 升)	0.6	0.8	0.9	0.5	1.9	0.4

倍。对如此高的移出速度作解释是困难的。PCB 自表层水中失去的可能过程包括随颗粒物下沉、蒸发作用和生物地球化学降解。Harvey 等人把浓度的降低归因于在此期间污染源的减少和 PCB 随颗粒物迅速下沉所造成。但从质量平衡的观点考虑,这种推论却是使人难以理解的^[6,13]。同时他们测得表层水中的范围值 (<1—150 毫微克/升) 很宽,例如在两份相距 80 公里的表层水样中的浓度分别为 2 和 9 毫微克/升^[7],如果这种浓度差异是真实的话,大体上只能把它归因于局部表层膜对 PCB 的选择吸附、降雨对大气中 PCB 的地区性清扫或来自船舶的释放。

一些天然或外来的表面活性物质和憎水有机物常在海表面汇集,形成海洋表面膜或表面

微层。它们对陆源有机污染物有显著富集作用。由大气进入的 PCB,可能首先被海洋表面微层所截留,在受海水稀释之前即直接进入生物圈。微层中的 PCB 含量一般比水中为高,例如在纳拉甘西特湾水域的表面微层(100—150微米厚)中浓度达 450—4,200 毫微克/升,而在相对厚的表面水层(20 厘米)中含量却 <50—150 毫微克/升。

海水中的悬浮颗粒物对氯化烃具有亲和力,它们能从海水中吸附 PCB 并向海底输送。在靠近工业中心的近岸表层沉积物中,PCB 的含量普遍较上覆水中为高,例如在美国埃斯坎比亚湾沉积物中的含量 (486×10^{-9}) 比水中 (275×10^{-9}) 高一倍。

海洋生物对 PCB 等氯化烃有很高的富集能力,其体内残留量可比环境浓度高若干个数量级,并与生物种类和受污染的历史有关。在不同的海洋生物中,一般以富含脂肪的海洋动物(例如海豹)含量最高,其次(按含量递减的顺序)为食鱼海鸟,鱼类,无脊椎动物和植物。

表3 浮游生物中 PCB 和 DDT 的含量 (湿重, ppb)

海 区	样 品 数	PCB	DDT
圣 劳 伦 斯 湾	9	2,000—93,000	
苏 格 兰 沿 岸	26	10—2,200	<3—107
马 尾 藻 海	4	7—4,500	0.7
南 大 西 洋	4	19—638	0.2—2.6
东 北 大 西 洋	22	10—110	2—26
苏 格 兰 克 莱 德 湾	15	40—230	6—130
美国加利福尼亚沿海	15	0.7—30	0.2—206
美国加利福尼亚沿海	250	100—1,300	—
冰 岛	1	1,500	—
北大西洋和南大西洋	53	0.2	—

表3为浮游生物中 PCB 含量的部分文献值 (并附 DDT 数据作参考)^[7]。表中数据说明 PCB 残留量一般比 DDT 为高。若取 300 ppb 作为浮游生物中的平均浓度,按海洋中浮游生物的蕴藏量(-3×10^{15} 克)推算,进入海洋浮游生物中的 PCB 总量约为 1×10^9 克 (1,000吨),相当于世界累积产量的0.1%。

浮游生物体内积累的氯代烃将通过食物链

的传递而进入海洋动物中,鱼贝类对 PCB 有更高的富集能力是不足为奇的。表4列出一些不同海区渔获物中的测定值并与 DDT 相对照。

PCB 常在鱼的肝脏中积累,在许多例子中观察到鱼卵中的含量也较高,这对鱼类的繁

殖极为不利。在海鸟和海洋哺乳动物中含更高浓度的 PCB。例如在加利福尼亚海狮的皮脂中, PCB 的平均含量为 100ppm; 在长岛海峡的大鸥岛上,燕鸥的幼雏出现异常的发育变异,经分析得知其体内和饵料中的 PCB 含量高达 100—200 ppm^[11]。实验指出,生物体能自海水中直接摄取氯代烃,当除去污染源时它们也能不同程度地将体内积累的氯代烃释放于水中。

表4 海洋生物体中 PCB 和 DDT 的含量 (湿重, ppb)

海 区	样 品	PCB		DDT	
		肌 肉	肝 脏	肌 肉	肝 脏
东 中 国 海	鱼 类	10—60	8—280		
北 大 西 洋	远 洋 鱼 中层鱼和甲壳动物	1—10 8—59*	1,000—6,000	0.6—3 3—12*	95—4,800
南 大 西 洋	中层鱼和甲壳动物	2—14*		1—8*	
丹 麦 海 峡	底 栖 鱼	2—360	300—1,000	3—30	9—260
西 北 大 西 洋 陆 架 区	底 栖 鱼	37—187	1,870—12,000	3—74	390—2,680
墨 西 哥 湾	鱼 类	<1—530*		1—500*	
东 北 太 平 洋	磷 虾	9.2*		2.7*	
	淡 红 色 虾	23*		2.5*	
	比 目 鱼	23*		10.8*	
苏 格 兰 西 海 岸	鱼 类	<100—1,500	200—42,600	<30—480	70—8,500
波 罗 的 海	鲱	150—1,500*		100—1,500*	
	鳕	16—180*		9—340*	

* 整体分析值。

Harvey 等人 (1974) 对大西洋的各种生物样品进行分析, 未观察到 PCB 和 DDT 在食物链中的放大作用, 认为这类憎水有机物的生物积累作用, 是由于化合物在生物体内类脂相和周围水之间的平衡分配所决定^[8]。Clayton 等人进一步研究了东北太平洋近岸水中的浮游动物^[9], 测得 PCB 在浮游动物类脂组份中和周围水中的浓度范围值分别为 1—16 ppm 和 0.7—3.4 PPT, 按类脂/水浓度比值计算的放大因子为 10^6 , 其值不随时间、空间以及生物体的种类组成和类脂含量而变化, 这种关系对体内类脂含量大于 2% 的动物样品特别明显。对某些海区动物体内的 PCB 残留量(文献值)按类脂为基础计算, 发现不同动物体内类脂物中的浓度值十分接近(表 5)。哺乳动物海豹类脂中的浓度较高, 说明积累 PCB 的机制可

5 ppb 的浓度下, 20天内死亡率达72%, 浓度为100 ppb 时一天内有80%死去。

氯化烃进入海鸟体内时, 可使海鸟的生理机能遭到破坏, 出现激素活力异常和钙代谢失调等, 从而导致蛋壳变薄, 孵化率降低或出现畸形。试验还表明, 将 PCB 注入鸟胚, 孵出的幼雏也有类似变异情况^[1]。1969年发生在爱尔兰海地区的一次污染事件中, 有 5—10 万支海鸟(大部分为海鸠)中毒死去, 在死鸟肝脏中检出 PCB 含量高达 2—880 ppm, 比正常海鸟高 10—100 倍。世界上许多地区都曾出现海鸟种群衰落的现象。自1968年开始, 美国加利福尼亚沿海连续出现母海狮流产或早产的现象, 仔狮死亡率很高。分析指出, 这与 PCB 和 DDT 的污染相关^[7]。

PCB 的海洋污染不仅可能使海洋生产力和经济海洋生物资源受到影响, 并通过破坏海洋食物链中薄弱的一环而致生态系统失调, 还能通过鱼贝类等海产品进入人体。人体还可能自水、空气和其他食物中接受 PCB。人体中的 PCB 残留量大致随食物来源、生活环境、职业和性别等的不同而有所差异。例如, 日本渔民体内的残留量比其他人平均高 2.5—4 倍左右; 孕妇、乳母体内残留的 PCB, 可通过胎儿和乳汁排出进入婴儿体内。由于后代分受其害, 故成年女性体内的残留量一般较低; 在日本北九州一带, 初生婴儿即有食物中毒症状^[2]。

PCB 对人类和家禽的毒害效应极为明显。四十年前就曾在生产和使用 PCB 的工人中发现职业病, 随后发病率不断增加; PCB 职业病的最显著的症状是氯痤疮和肝脏障碍。1968 年春, 在日本北九州由于饲料受 PCB 的污染, 造成 100 万只家鸡中的 50% 死亡, 残存者生蛋率大大降低; 同年, 发生了因食用受 PCB 污染的米油而致大规模人身中毒的严重事件, 受害者达 3,000—5,000 人, 其中至少有 17 人中毒死亡, 其余则患了不能根本治疗的“油症”, 其症状大致与 PCB 职业病相似。PCB 对人体的长期效应还包括使老年人体中的胆固醇含量

表 5 波罗的海不同海洋动物中按类脂计算的 PCB 含量(10^{-6} 克/克)

动物种类	含量
浮游动物	18*(3—35)
浮游动物	25*(4—77)
鲱鱼	14(0.5—180)
鲑	13(6—25)
海豹	112(20—970)

* 取自不同文献; 括弧中的数值为极值。

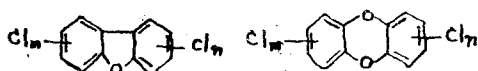
能不同, 因其不具备与周围海水进行交换的体表。

PCB 的环境效应

实验指出, PCB 可以影响浮游植物的种类组成和浮游动物的繁殖。例如, 当水中 PCB 的浓度为 25 ppb 时, 硅藻 *Thalassiosira pseudonana* 的生长即受到抑制, 但绿藻 *Dunaliella tertiolecta* 却不受影响, 在这两种藻的混合培养中, 后者的生长增加。浮游植物组成的变化将直接间接地影响到其他营养阶层, 从而使生态平衡发生扰乱。在不高浓度下 PCB 即可使海洋生物致死, 例如淡红色虾在

增加。

工业品 PCB 中还往往含有一些毒性更大的杂质。例如，从法国和德国生产的 PCB (含氯量60%) 中分别检出5和20 ppm 的强毒性氯化二苯并呋喃(3)。另一种可能的剧毒杂质是氯化二苯并二氧六环(4)，它是除草剂2,4,5-T中的杂质，但一般工业有机氯化物中常含有这种氧化物。



(3) 氯化二苯并呋喃 (4) 氯化二苯并二氧六环

结 语

1. PCB 的环境污染已引起世界范围的重视，近年来一些国家对 PCB 的生产和使用已开始采取禁限措施，并尽量防止在使用中散失和对用过的 PCB 加以回收。有人认为，PCB 是不可生化分解的，这种看法无疑是不正确的。有证据指出，PCB 能刺激氧化酶体系的活性，从而催化使分子导入羟基；用海洋微生物作混合培养，能察觉 PCB 的缓慢降解^[10]；日本曾报道两种吞食 PCB 的酵母菌，一种是红酵母属菌株，另一种为蛇皮癣菌类的菌株，它们能分别分解40%和30%的 PCB。美国最近的一份报告称^[15]，自受 PCB 污染的土壤和水中分离的微生物，在经 γ -射线照射后所得的突变体菌株中，发现有若干种能分解 PCB，某些菌株能在含500 ppm 污染物的介质中分解95%的 PCB。

2. 目前对 PCB 的环境行为已有初步了解，但我们还不能提出一个完整的定量模型，来阐明或预示 PCB 在环境中的分布和迁移。PCB 在环境各储圈中的监测数据还不够充分，有些数据还不能合理解释，这也反映了在测定这类低浓度物质时（特别是在大洋水中）分析工作者所遇到的困难。根据对北大西洋的估计，进入底沉积的 PCB 还不到水柱中总量的

1%，这说明进入大洋水中的 PCB，大部分尚处在迁移过程中。因此，虽然进入环境的流量已开始减少，但监测研究工作尚须加强。此外，PCB 的稳定性使其具备作为有机地球化学示踪剂的潜在用途，深入研究它们在海洋和地球各储圈中的迁移和分布，将能取得地球化学方面的有用资料。

参 考 文 献

- [1] 国家海洋局海洋污染概况编译组，1975。海洋污染概况。石油化学工业部出版。
- [2] 高木光造，饭田优，岡重美，1975。日本水产学会誌41(5): 561—565。
- [3] 矶野直秀，藤原邦达，1972。科学，42(6): 312—322; 42(7): 396—406。
- [4] Bildeman, T. F. & C. E. Olney, 1974. Science 183(4142): 516—518。
- [5] Clayton, J. R. Jr., Pavlou, S. P. & N. F. Breitner, 1977. Environ. Sci. Technol., 11(7): 676—682。
- [6] Duce, R. A. & E. K. Duursma, 1977. Mar. Chem. 5(4—6): 319—331。
- [7] Goldberg, E. D., 1976. the health of the oceans. the UNESCO Press, p. 47—71。
- [8] Harvey, G. R., Miklas, H. P., Bowle, V. T. & W. G. Steinhauer, 1974. J. Mar. Res. 32(2): 103—118。
- [9] Harvey, G. R., Steinhauer, W. G., & J. M. Teal, 1973. Science 180(4068): 643—644。
- [10] Harvey, G. R. & W. G. Steinhauer, 1976. J. Mar. Res. 34 (4): 561—575。
- [11] Hunter, K. A. & P. S. Liss, 1977. Mar. Chem. 5 (4—6): 361—379。
- [12] Jernelöv, A., 1974. In The Sea (E. D. Goldberg ed.), Wiley Interscience Vol. 5, P. 799—815。
- [13] Longhurst, A. r. & P. J. Radford, 1975. Nature 256 (5514): 239。
- [14] Maugh, T. H., 1973. Science 180 (4086): 578—579
- [15] Rhead, M. M., 1975. In Environmental Chemistry (C. Eglinton ed.), Vol. I, p. 137—159