

Physical Forms of Distribution of Heavy Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Water of Dnieper River in Kyiv Region

M.V. Gorban, M.V. Milyukin*

A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Vernadsky Blvd., Kyiv, Ukraine, 03142; *e-mail: m_milyukin@ukr.net

Received: September 15, 2017; Accepted: December 18, 2017

DOI: 10.17721/moca.2017.145-151

The article shows data concerning levels of concentrations and disperse-phase distribution of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water of Dnieper river in Kyiv region. The total concentration of heavy PAHs (benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene) ranged between 1.9 and 91.2 ng/dm³. Shares of heavy PAHs associated with rough and thin fractions of suspended particulate matter (SPM) and their water-soluble part were on average 35, 41 and 24% respectively. It was established, that share PAHs associated with SPM is in direct relation to the number of aromatic cycles in the molecule of the compound. Thus, 65% five- and 77% six-cycle PAHs are associated with SPM.

Keywords: natural water, heavy PAHs, benzo(a)pyrene, hydrophobicity, disperse-phase distribution

Физические формы распределения тяжелых полициклических ароматических углеводородов в природной воде р. Днепр в районе г. Киева

М.В. Горбань, М.В. Милюкин*

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, бульвар акад. Вернадского, 42, Киев, Украина, 03142; *e-mail: m_milyukin@ukr.net

Поступила: 15 сентября 2017 г; Принята: 18 декабря 2017 г

DOI: 10.17721/moca.2017.145-151

В статье приведены данные относительно уровней содержания и дисперсно-фазового распределения тяжелых полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в природной воде р. Днепр в районе г. Киева. Суммарная концентрация тяжелых ПАУ (бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-сд)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен) находилась в пределах 1.9–91.2 нг/дм³. Доли тяжелых ПАУ на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и их водорастворимая часть, соответственно, составила в среднем 35, 41 и 24%. Установлено, что доля ПАУ, связанных с взвешенными частицами, прямо пропорционально зависит от числа ароматических циклов в молекуле соединения. Так, в связанном состоянии с взвешенными частицами находится 65% пяти- и 77% шестичленистых ПАУ.

Ключевые слова: природная вода, р. Днепр, тяжелые ПАУ, бенз(a)пирен, гидрофобность, дисперсно-фазовое распределение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — это органические вещества, состоящие из двух или более конденсированных ароматических колец. Они относятся к наиболее распространенным загрязняющим веществам окружающей среды. При этом особую экологическую опасность представляют тяжелые ПАУ, в состав которых входит пять или шесть ароматических циклов. Агентство по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) рекомендует контролировать в объектах окружающей среды 16 приоритетных ПАУ, в том числе 6 тяжелых, а именно бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-сд)пирен,

дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен [1].

ПАУ являются неполярными гидрофобными ограниченно-летучими органическими соединениями. При этом их гидрофобность возрастает с увеличением количества ароматических циклов в молекуле соединения. Подробно физико-химические свойства приоритетных тяжелых ПАУ представлены в табл. 1.

Согласно данным, приведенным в таблице 1, приоритетные тяжелые ПАУ характеризуются низкой растворимостью в воде (<1.5 мкг/дм³), высоким коэффициентом гидрофобности (>5.75) и низким давлением насыщенного пара над твердым телом (<1.3·10⁻⁶ Па). Вследствие таких

физико-химических свойств в природных водных системах данные соединения находятся в различных состояниях: в растворимом состоянии, в связанном состоянии с взвешенными частицами;

в солюбилизованном состоянии с высокомолекулярными органическими соединениями, например, гуминовыми и фульвокислотами.

Табл. 1. Физико-химические свойства тяжелых ПАУ используемых в исследовании [2–8].

ПАУ	n	P, Па	K, Па·м ³ /моль	log K _{ow}	S, мкг/дм ³
бенз(b)флуорантен	5	5·10 ⁻⁸	5.1·10 ⁻² -9.1·10 ⁻²	5.75-5.78	1.5
бенз(k)флуорантен	5	5.2·10 ⁻⁸	4.3·10 ⁻² -0.16	5.78-6.0	0.75-0.8
бенз(a)пирен	5	1.39·10 ⁻⁶	2.3·10 ⁻² -0.24	5.97-6.35	3.78-4.0
индено(1,2,3-cd)пирен	6	1·10 ⁻⁸	3.0·10 ⁻⁵ -2.9·10 ⁻²	6.30-6.95	0.19
дибенз(a,h)антрацен	6	3.7·10 ⁻¹⁰	3.1·10 ⁻³	6.5-7.19	0.26-0.55
бенз(g,h,i)перилен	6	7.2·10 ⁻⁸	5.9·10 ⁻³ -2.7·10 ⁻²	6.25-7.1	0.5-0.59

Примечание. n – число ароматических циклов в молекуле соединения; P, Па – давление насыщенного пара над твердым телом; K, Па·м³/моль – константа адсорбции Генри; log K_{ow} – логарифм константы распределения в системе октанол/вода (коэффициент гидрофобности); S, мкг/дм³ – растворимость в воде.

Целью данной работы является мониторинг приоритетных тяжелых ПАУ в природной воде р. Днепр в районе г. Киева и установление дисперсно-фазового распределения этих соединений между водной фазой (истинно водорастворимое состояние), тонкой фракцией взвешенных частиц (размер частиц >0.45 и <16–24 мкм) и грубой фракцией взвешенных частиц (> 16–24 мкм).

В литературе уделяется значительное внимание изучению распределения между формами ПАУ между водной фазой и взвешенными частицами: для речных [9–14], морских [15–20], озерных [21] и сточных вод [22]. В работе [9] проанализировано дисперсно-фазовое распределение флуорантена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)пирена, индено(1,2,3-cd)пирена, дибенз(a,h)антрацена, бенз(g,h,i)перилена в природной воде и зафиксировано, что 57–86% (в среднем – 72%) общего количества ПАУ пребывает в связанном состоянии с взвешенными частицами. При этом доля связанных ПАУ увеличивается с повышением гидрофобности соединений. Так, для флуорантена она составляет около 50%, а для индено(1,2,3-cd)пирена – более 80%. По данным, приведенных в статьях [10–13, 15, 21], в природной воде пяти- и шестичленические ПАУ практически полностью связаны с взвешенными частицами. Анализ дисперсно-фазового распределения двух- четырехциклических ПАУ представлен в статье [14]. Установлено, что в природной воде нафталин находится преимущественно в водорастворимом состоянии, в то время как доля трех- и четырехциклических ПАУ, связанных с взвешенными частицами, составляет 70–90%. В статьях [9, 11, 16] показано, что концентрации ПАУ, в том числе тяжелых, во фракции взвешенных частиц намного выше, чем в донных отложениях. Так, по данным работы [9], общая концентрация ПАУ во фракции взвешенных частиц составляет

1.6–15.5 мкг/г, а в донных отложениях – 0.16–0.27 мкг/г.

В работах [23, 24] приведено дисперсно-фазовое хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ), которые имеют близкие физико-химические свойства с ПАУ. Установлено, что в природной воде доли ХОП и ПХБ, связанных с взвешенными частицами, составляют соответственно 62–76 и 45–58% от их общего содержания.

Экспериментальная часть

Отбор проб поверхностной воды проводили в р. Днепр в районе г. Киева осенью 2011, весной 2012, осенью 2013 г. При этом точки 1–4, 6 находились вдоль побережья Дарницкого района, точка 5 располагалась выше по реке напротив г. Вышгорода. Расположение точек мониторинга приведено на рис. 1. Образцы воды подкисляли соляной кислотой до pH=1.0–2.0.

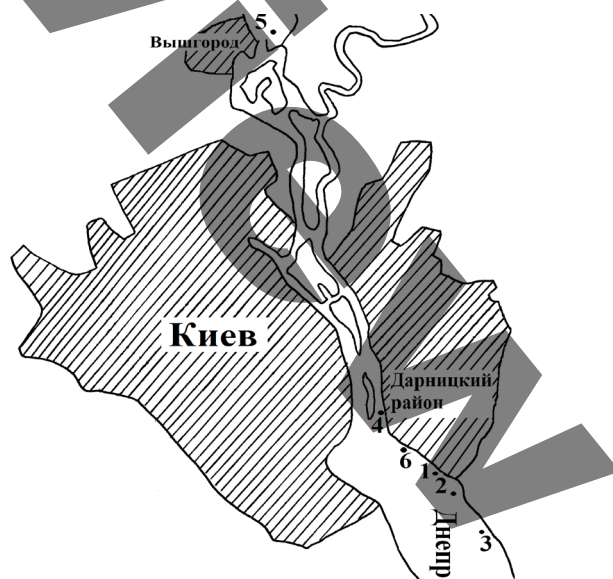


Рис. 1. Карта-схема точек мониторинга природной воды.

Определенный объем (5 дм³) природной воды пропускали последовательно через грубый (16–24 мкм), тонкий (0.45 мкм) фильтры и пористый полимерный сорбент XAD-2 или обращенно-фазный сорбент C₁₈. После проведения фильтрации грубый и тонкий фильтры высушивали до воздушно-сухого состояния. Грубые фильтры гомогенизировали и гомогенизаты помещали в аппарат Сокслета для экстракции органических соединений с грубого фильтра. Тонкие фильтры не гомогенизировали, после высушивания помещали в аппарат Сокслета для экстракции органических соединений с тонкого фильтра.

Экстракцию органических соединений, которые были сорбированы на грубых взвешенных частицах (грубый фильтр) и на тонких взвешенных частицах (тонкий фильтр), проводили смесью органических растворителей ацетон/гексан в соотношении 1:1 объемом 140 см³ в аппарате Сокслета в течение 16 ч.

Элюирование органических соединений с сорбентов XAD-2 или C₁₈ выполняли последовательно ацетоном и гексаном в соотношении 1:1 и объемом 140 см³. Объем элюата (экстракта) составлял 140 см³.

К ацетон-гексановым растворам экстрагированных ПАУ добавляли 70 см³ воды. После интенсивного встряхивания и последующего разделения водно-ацетоновый слой удаляли.

Осушенный свежeproкаленным Na₂SO₄ гексановый экстракт ПАУ упаривали до определенного объема и аликвотную часть конечного экстракта (1 мкл) вводили в инжектор жидкостного хроматографа.

Идентификацию и определение ПАУ в полученных концентратах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии при флуоресцентном детектировании (ВЭЖХ/ФД). Концентраты ПАУ анализировали на приборе Waters Alliance W 2690 Separation Module с флуоресцентным детектором W 2475 при следующих параметрах: колонка Merck 150433 размером (250×4,6) мм с сорбентом LiChrosorb RP-18 (5 мкм), инжектируемый (автоинжектор) объем пробы 100 мкл, подвижная фаза – А (CH₃CN/ H₂O, 4:5), В (CH₃CN), градиент насоса – от 100 % А до 100 % В за 50 мин, при дальнейшем пропускании В в течение 10 мин, температура термостата колонки 25 °С. Детектировали одновременно по 4 каналам при следующих параметрах: А – λ_{ex}=256, λ_{em}=370; В – λ_{ex}=260, λ_{em}=420; С – λ_{ex}=275, λ_{em}=420; D – λ_{ex}=290, λ_{em}=430 нм; аттенуация детектора (усиление фотоумножителя) – 64; полярность детектора – положительная; сигнал выхода – эмиссия. Чувствительность данной методики для ПАУ составляет 0.01 нг/дм³ при степени концентрирования (1.4–2.8)·10³.

Разработанная методика определения ПАУ методом ВЭЖХ/ФД позволяет определить концентрации указанных соединений на грубой и

тонкой фракциях взвешенных частиц в природной воде и их водорастворимую часть.

Результаты и их обсуждение

Выполнено определение 6 тяжелых ПАУ (бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, индено(1,2,3-сд)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилена) в образцах природной воды р. Днепр в районе Киева из 6 точек отбора, причем данные получены для образцов из точек 1–5 (осень 2011 и весна 2012 гг.) и дополнительно для образцов из точек 2, 3, 5, 6 (осень 2013 г.). На рис.2 представлены уровни содержания индивидуальных тяжелых ПАУ, за исключением бенз(ɡ,һ,і)перилена, в природной воде р. Днепр в точках мониторинга за 2011–2013 гг. Уровни содержания бенз(ɡ,һ,і)перилена значительно превышают концентрации остальных ПАУ (рис.3). В образцах, отобранных весной 2012 и осенью 2013 гг., вклад бенз(ɡ,һ,і)перилена в суммарную концентрацию тяжелых ПАУ составил 57–96%. Высокие концентрации данного соединения по сравнению с другими ПАУ являются характерными для природных водных систем в больших городах и связаны с интенсивным транспортным движением.

На рис.4 показаны общие концентрации тяжелых ПАУ в точках 1–6. В точках 1–5 суммарные концентрации тяжелых ПАУ осенью 2011 г. и весной 2012 г. составили соответственно: 1.9, 2.8, 2.9, 5.1, 4.0 нг/дм³; 24.8, 8.3, 13.5, 15.3, 60.9 нг/дм³. Для образцов, отобранных осенью 2013 г. в точках 2, 3, 5, 6, получены следующие результаты: 77.0, 91.2, 25.0, 3.0 нг/дм³.

Таким образом, общая концентрация тяжелых ПАУ в исследованных образцах находилась в пределах от 1.9 до 91.2 нг/дм³. При этом концентрация бенз(ɡ,һ,і)перилена составила 0.1–87.6 нг/дм³. Уровни содержания остальных индивидуальных ПАУ не превысили 5 нг/дм³. Приблизительно такие же суммарные концентрации тяжелых ПАУ зафиксированы в воде р. Тибер (Италия): от 23.9 до 72.0 нг/дм³ [9]. Более низкие концентрации тяжелых ПАУ установлены в поверхностной воде и осадках озера Маджоре (север Италии). В большинстве образцов они не превышали значения 1 нг/дм³ [21]. В водных образцах из дельты р. Хуанхэ (Китай) средние концентрации индивидуальных тяжелых ПАУ составили: бенз(б)флуорантена – 3.5, бенз(к)флуорантена – 2.0, бенз(а)пирена – 1.9, индено(1,2,3-сд)пирена – 2.8 нг/дм³ [13], а в большинстве образцов воды из притока р. Перл (Китай) тяжелые ПАУ вообще не были идентифицированы [10]. Высокие уровни содержания тяжелых ПАУ, более 200–300 нг/дм³, определены в природной воде из р. Даляо [25] и Янцзы (Китай) [26]. В целом, уровни концентраций тяжелых ПАУ в поверхностной воде р. Днепр являются средними в мировом масштабе.

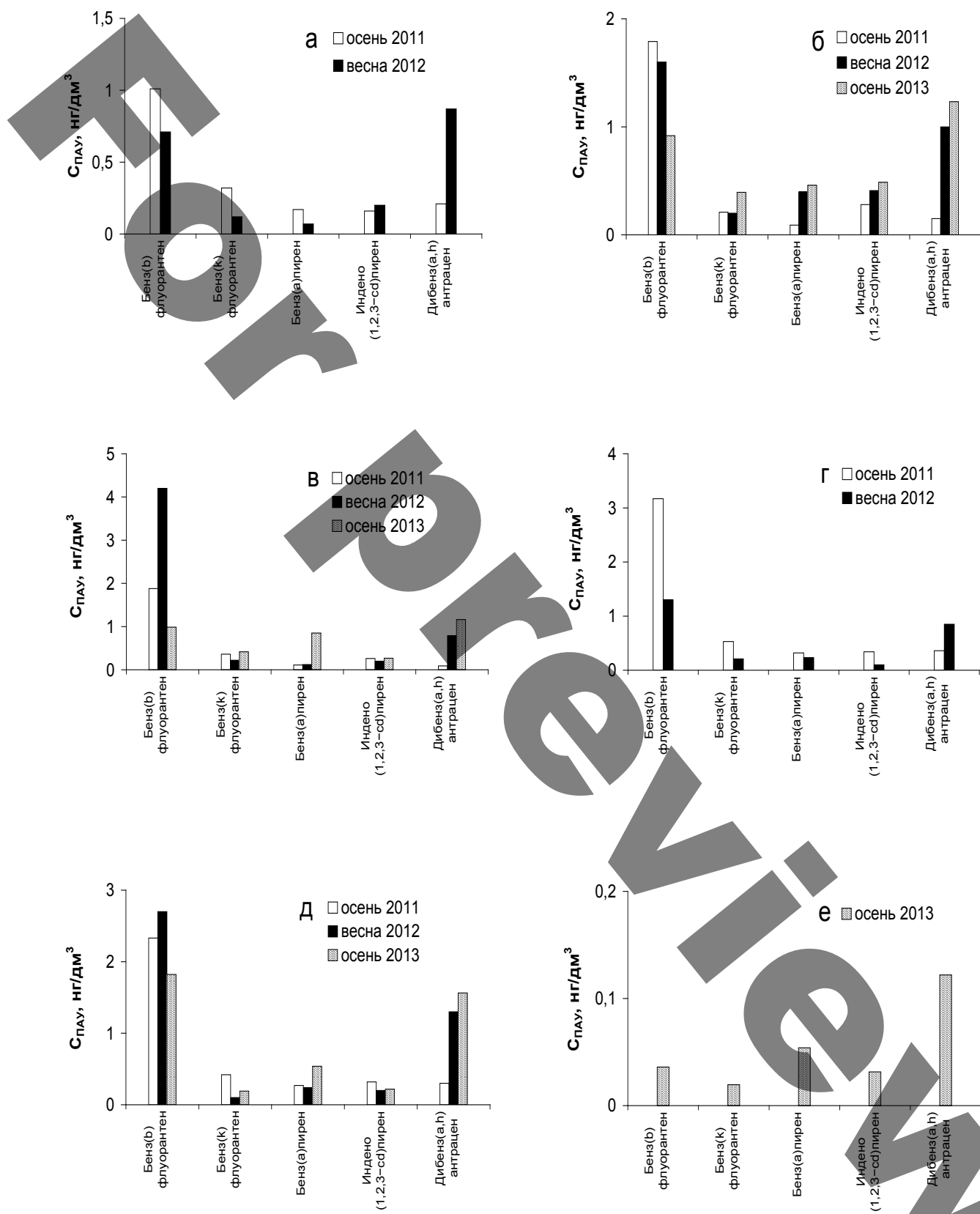


Рис. 2. Концентрации индивидуальных тяжелых ПАУ в природной воде р. Днепр в точках отбора проб за 2011–2013 гг. (а — точка 1, б — точка 2, в — точка 3, г — точка 4, д — точка 5, е — точка 6).

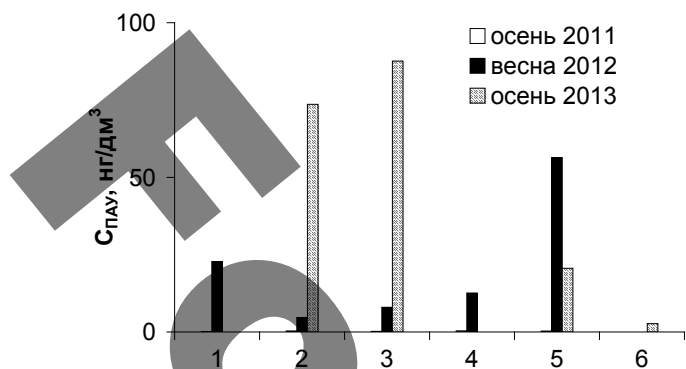


Рис. 3. Концентрации бенз(g,h,i)перилена в природной воде р. Днепр в точках отбора проб 1–6 за 2011–2013 гг.

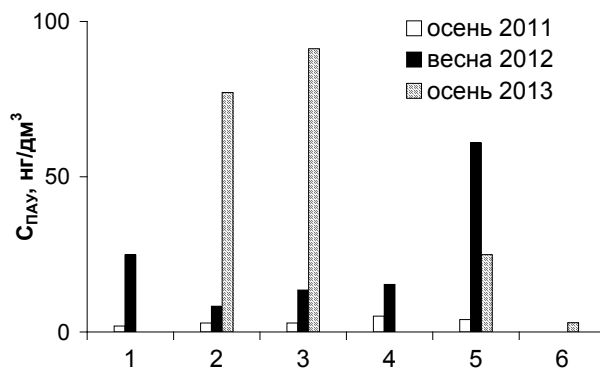


Рис. 4. Общие концентрации тяжелых ПАУ в природной воде р. Днепр в точках отбора проб 1–6 за 2011–2013 гг.

Поскольку разные формы тяжелых ПАУ (водорастворимое состояние; связанное состояние с взвешенными частицами; солюбилизированное состояние в виде коллоидных частиц (мицелл)) имеют различную биодоступность, то для оценки экологической угрозы особо важной является информация относительно дисперсно-фазового распределения данных соединений в природной воде. В рамках данного исследования установлено распределение 6 тяжелых ПАУ между водной фазой, тонкой фракцией взвешенных частиц

(размер частиц >0.45 и <16–24 мкм) и грубой фракцией взвешенных частиц (>16–24 мкм) в образцах, отобранных осенью 2013 г., в точках мониторинга 2, 3, 5, 6. На рис.5 представлено распределение индивидуальных тяжелых ПАУ между водной фазой, тонкой фракцией взвешенных частиц и грубой фракцией взвешенных частиц в точках мониторинга 2, 3, 5, 6. Дисперсно-фазовое распределение бенз(g,h,i)перилена приведено отдельно на рис. 6.

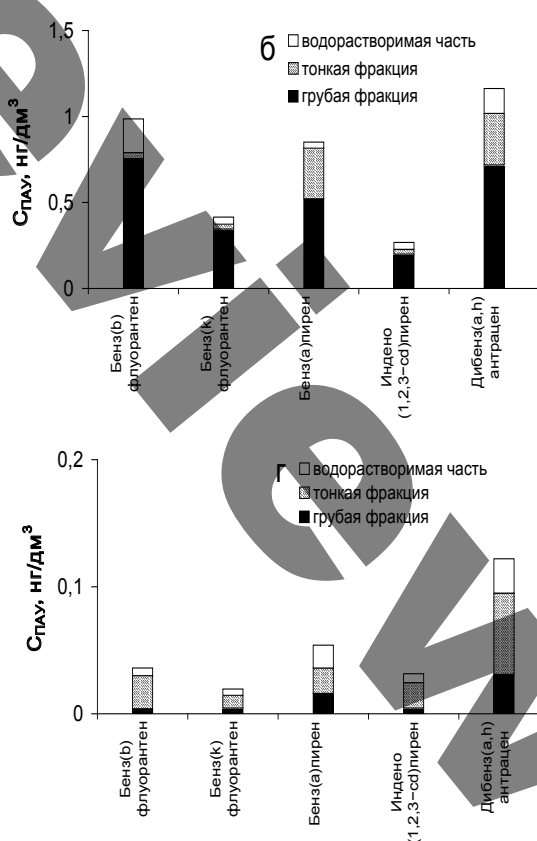
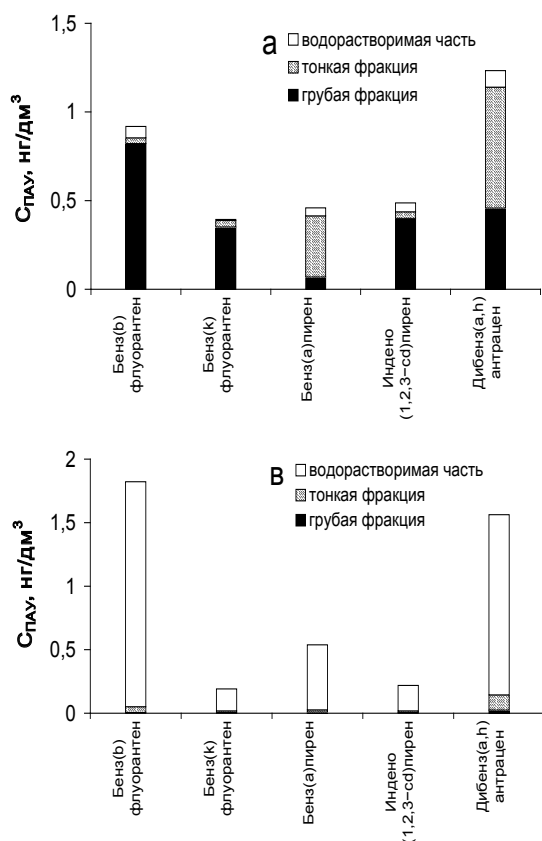


Рис. 5. Дисперсно-фазовое распределение индивидуальных тяжелых ПАУ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 2, 3, 5, 6 (а – г соответственно) за 2013 г.

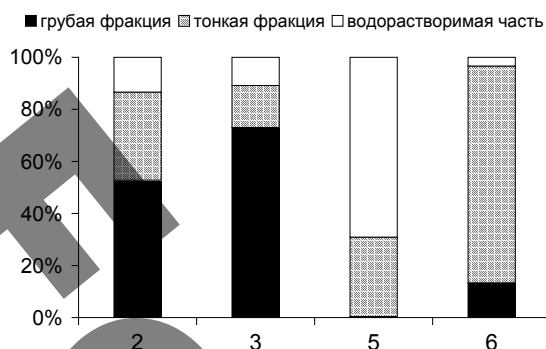


Рис. 6. Дисперсно-фазовое распределение бенз(g,h,i)перилена в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 2, 3, 5, 6.

Хотя тяжелые ПАУ характеризуются близкими физико-химическими свойствами (высокая гидрофобность, ограниченная летучесть, устойчивость к биodeградации), дисперсно-фазовое распределение индивидуальных соединений значительно отличается. Так, средняя водорастворимая часть бенз(g,h,i)перилена составила 22 % и оказалась почти в два раза ниже, чем остальных тяжелых ПАУ. Водорастворимые доли бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)пирена, индено(1,2,3-cd)пирена, дибенз(a,h)антрацена составили соответственно (усредненно) 35, 32, 37, 34, 36 %. Существует корреляция между коэффициентом гидрофобности ($\log K_{ow}$) и дисперсно-фазовым распределением ПАУ в природной воде. Коэффициент гидрофобности увеличивается в ряду: бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-cd)пирен, дибенз(a,h)антрацен; водорастворимая доля уменьшается в ряду: бенз(a)пирен, бенз(b)флуорантен, индено(1,2,3-cd)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(k)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен.

По полученным данным, более гидрофильные пятициклические ПАУ на 65 % связаны с взвешенными частицами, более гидрофобные шестициклические – на 77 %. Следует отметить, что на долю тонкой фракции взвешенных частиц приходится более половины суспендированных бенз(a)пирена, дибенз(a,h)антрацена, бенз(g,h,i)перилена. Таким образом, именно микро-дисперсные частицы наиболее активно участвуют в переносе данных соединений в водных системах. Суспендированные бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, индено(1,2,3-cd)пирен, напротив, преимущественно связаны с грубой фракцией взвешенных частиц.

На рис. 7 приведено в процентном соотношении суммарное дисперсно-фазовое распределение тяжелых ПАУ в точках мониторинга 2, 3, 5, 6. Доли ПАУ на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и их водорастворимая часть составили 53, 34, 13 в точке 2 (рис. 6, а), 73, 16, 11 в точке 3 (рис. 6,

б); 1, 30, 69 в точке 5 (рис. 6, в); 12, 86, 2% в точке 6 (рис. 6, г). Усредненно, доли тяжелых ПАУ на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и их водорастворимая часть составили соответственно 35, 41 и 24 %.

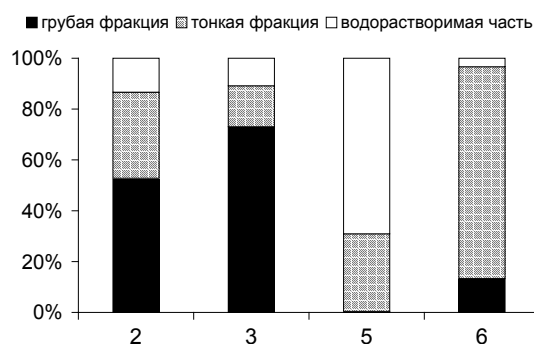


Рис. 7. Суммарное дисперсно-фазовое распределение тяжелых ПАУ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 2, 3, 5, 6 за 2013 г.

По экспериментальным данным, приведенным в литературных источниках [9–22], можно сделать вывод о том, что в большинстве природных водных систем тяжелые ПАУ, как и в р. Днепр, практически полностью связаны с взвешенными частицами. Например, в р. Тибер, водорастворимые доли бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)пирена, бенз(g,h,i)перилена, индено(1,2,3-cd)пирена составили соответственно 30, 25, 20, 30, 15 %.

Выводы

Общая концентрация приоритетных тяжелых ПАУ в природной воде р. Днепр в районе г. Киева за исследованный период составила 1.9–91.2 нг/дм³. Уровни содержания бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)пирена, индено(1,2,3-cd)пирена и дибенз(a,h)антрацена оказались низкими и составляли соответственно 0.04–4.20, 0.02–0.53, 0.05–0.85, 0.03–0.49, 0.09–1.56 нг/дм³, что в целом не превышает 5 нг/дм³. Наиболее высокая концентрация в большинстве образцов приходилась на бенз(g,h,i)перилен, доля которой составляла более половины суммарного содержания. По сравнению с другими реками мира концентрации тяжелых ПАУ в поверхностной воде р. Днепр являются относительно невысокими.

Показано, что все тяжелые ПАУ в природной воде находятся преимущественно (76 %) в связанном состоянии с взвешенными частицами. При этом более половины суспендированных ПАУ приходится на тонкую фракцию взвешенных частиц (54 %). Полученные результаты подчеркивают особо важное значение микродисперсных взвешенных частиц при переносе ПАУ в водных системах, их можно применить в процессах водоподготовки питьевой воды из природной, а также при оценке биодоступности гидробионтами.

Литература

1. Милюкин М.В., Гончарук В.В. Химический мониторинг органических экотоксикантов в водных системах. Київ: Наук. думка, 2016, 312 с.
2. Eastcott L., Shiu W.Y., Mackay D. Environmentally relevant physical-chemical properties of hydrocarbons: a review of data and development of simple correlations. *Oil Chem. Poll.* 1988, 4, 191–216.
3. De Maagd P.G.J., ten Hulscher D.T.E.M., van den Heuvel H. et al. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17(2), 251–257.
4. Paasivirta J., Sinkkonen S., Mikkelsen P. et al. Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature. *Chemosph.* 1999, 39(5), 811–832.
5. Ten Hulscher D.T.E.M., van der Velde L.E., Bruggeman W.A. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 1992, 11, 1595–1603.
6. Sangster J. Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989, 18(3), 1111–1227.
7. Sahu S.K., Pandit G.G. Estimation of octanol-water partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons using reverse-phase HPLC. *J. Liq. Chrom. Relat. Technol.* 2003, 26(1), 135–146.
8. Pearlman R.S., Yalkowsky S.H., Banerjee S. Water solubilities of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984, 13(2), 555–562.
9. Patrolecco L., Ademollo N., Capri S. et al. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosph.* 2010, 81, 1386–1392.
10. Deng H., Peng P., Huang W. et al. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China. *Chemosph.* 2006, 64, 1401–1411.
11. Luo X., Chen S., Mai B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environ. Poll.* 2006, 139, 9–20.
12. Luo X., Mai B., Yang Q. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China. *Mar. Poll. Bull.* 2004, 48, 1102–1115.
13. Wang L., Yang Z., Niu J. et al. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world. *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 460–465.
14. Милюкин М.В., Горбань М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение легких полициклических ароматических углеводородов в природной воде. *Журн. хром. товар.* 2016, 16(1–4), 5–13.
15. Wu Y., Wang X., Li Y. et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Mar. Poll. Bull.* 2011, 63, 459–463.
16. Mzoughi N., Chouba L. Distribution and partitioning of aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons between water, suspended particulate matter, and sediment in harbours of the West coastal of the Gulf of Tunis (Tunisia). *J. Environ. Monit.* 2011, 13, 689–698.
17. Qiu Y., Zhang G., Liu G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuarine, Coast. Shelf Sci.* 2009, 83, 60–66.
18. Curtosi A., Pelletier E., Vodopivec C.L. et al. Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica. *Antarctic Sci.* 2009, 21(4), 329–339.
19. Maskaoui K., Zhou J.L., Hong H.S. et al. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China. *Environ. Poll.* 2002, 118, 109–122.
20. Broman D., Naf C. The importance of spheroidal carbonaceous particles (SCPs) for the distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an estuarine-like urban coastal water area. *Chemosph.* 1990, 21(1–2), 69–77.
21. Olivella M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy. *Chemosph.* 2006, 63, 116–131.
22. Qi W., Qu J., Liu H. et al. Partitioning and sources of PAHs in wastewater receiving streams of Tianjin, China. *Environ. Monit. Assess.* 2012, 184, 1847–1855.
23. Милюкин М.В., Горбань М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение хлорорганических пестицидов в природной воде. *Мет. Объект. хим. анализа.* 2016, 11(1), 25–30.
24. Милюкин М.В., Горбань М.В., Скринник М.М. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение полихлорированных бифенилов в природной воде. *Мет. Объект. хим. анализа.* 2016, 11(2), 99–105.
25. Guo W., He M., Yang Z. et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosph.* 2007, 68, 93–104.
26. Feng C., Xia X., Shen Z. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China. *Environ. Monit. Assess.* 2007, 133, 447–458.