

Patterns of the Disperse-phase Distribution of Organic Ecotoxicants in the Water of the World River Systems

M.V. Milyukin, M.V. Gorban

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

Received: January 04, 2022; Accepted: July 27, 2022

DOI: 10.17721/moca.2022.133-140

The results of the dispersed-phase distribution of major classes of organic ecotoxicants such as organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water of various river systems have been discussed in the current research. The main parameters of water quality in these river systems differ significantly. Despite this, the following constancy has been established for all studied river systems: the higher the hydrophobicity coefficient $\log(K_o/w)$ of the organic ecotoxicant, the smaller its water-soluble fraction. Relevant dependences have been established and their statistical processing has been carried out. The correlations determined are significant and reliable for most aquatic systems, with R ranging from 0.67 to 0.98 ($P > 95\%$). It follows that the hydrophobicity coefficient of a compound is an essential parameter by which its disperse-phase distribution can be estimated. The results were almost identical for the Dnieper and Elbe rivers due to the similar physicochemical characteristics of these water systems.

Keywords: surface river water, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, water-soluble fraction, hydrophobicity coefficient

Закономірності дисперсно-фазового розподілу органічних еко-токсикантів у воді річкових систем світу

М.В. Мілюкін*, М.В. Горбань

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, бульвар Академіка Вернадського 42, Київ, 03142, Україна; *e-mail: m_milyukin@ukr.net

Надійшла: 04 січня 2022 р; Прийнята: 27 липня 2022 р

DOI: 10.17721/moca.2022.133-140

В статті проаналізовано результати визначення дисперсно-фазового розподілу органічних еко-токсикантів, а саме: хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХБ) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у воді різних річкових систем. Основні параметри якості води в наведених річкових системах значно відрізняються між собою. Незважаючи на це, для всіх досліджених річкових систем встановлено наступну закономірність: чим вищий коефіцієнт гідрофобності органічного еко-токсиканту $\log K_o/w$, тим менша його водорозчинна частка. Встановлено відповідні залежності та проведено їх статистичну обробку. Для деяких водних систем наведені кореляції є значимими, чіткими та достовірними. Для більшості випадків встановлено достовірні значимі кореляції, що характеризуються високими коефіцієнтами r , які знаходилися в межах від -0.667 до -0.985 , та виконана умова достовірності: $p < 0.05$. З цього випливає, що коефіцієнт гідрофобності сполуки є важливим показником, за допомогою якого можна оцінити її дисперсно-фазовий розподіл. Для річок Дніпро та Ельба результати практично співпали, що пов'язано з близькими фізико-хімічними характеристиками цих водних систем.

Ключові слова: поверхнева річкова вода, хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли, поліциклічні ароматичні вуглеводні, водорозчинна частка, коефіцієнт гідрофобності

Хлорорганічні пестициди (ХОП), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) характеризуються надзвичайно високою токсичністю, стійкістю в навколишньому середовищі та біодоступністю для живих організмів. Ці речовини рухаються по харчовому ланцюгу внаслідок накопичення в ліпідній тканині живих

організмів та підвищення концентрації в кожній новій ланці. Вони можуть чинити канцерогенну, мутагенну, тератогенну, гепатотоксичну та інші дії на організм людини [1–3].

Згідно Стокгольмської конвенції 2001 р. ПХБ та деякі ХОП віднесені до стійких органічних забруднюючих речовин (СОЗ). Перелік СОЗ

поступово розширюється і одними з кандидатів на включення до його складу є ПАВ. Внаслідок глобального розповсюдження СОЗ однією з вимог Стокгольмської конвенції є проведення моніторингу індивідуальних сполук даних класів органічних ксенобіотиків в об'єктах навколишнього середовища, зокрема у водних системах [4, 5].

За своїми фізико-хімічними властивостями ХОП, ПХБ і ПАВ є неполярними обмежно-леткими органічними сполуками. Вони характеризуються низькою розчинністю у воді. Деякі фізико-хімічні властивості сполук цих класів наведено в Таблиці 1. Внаслідок таких властивостей у природній воді ХОП, ПХБ та ПАВ можуть знаходитися в різних фізичних формах: в розчинному стані; в зв'язаному стані із суспендованими частинками; в сорбованому та солюбілізованому станах з органічними сполуками природного (гумінові та фульвокислоти (ГФК), білковоподібні речовини) та антропогенного (поверхнево-активні речовини (ПАР)) походження. Оскільки фізичні форми СОЗ відрізняються за ступенем біодоступності, для оцінки екологічної загрози важливо встановити, окрім інтегральної концентрації токсиканта у воді, його дисперсно-фазовий розподіл. Дані щодо дисперсно-фазового розподілу СОЗ можуть бути використані при розробці ефективних систем водоочистки. За умови правильного вибору коагулянтів та флокулянтів на стадії водопідготовки значну частину органічних ксенобіотиків можна видалити із води.

В публікаціях [14, 15] проаналізовано та узагальнено результати дослідження дисперсно-фазового розподілу СОЗ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва. Згідно отриманих результатів середні водорозчинні частки ХОП, ПХБ і ПАВ складали відповідно 32, 42 та 44 %. Водорозчинні частки ХОП в таких водних системах Китаю, як р. Цзиньцзян (Jinjiang) [16], естуарій р. Даліао (Daliao River Estuary) [17], естуарій р. Перл (Pearl River Estuary) [18] та р. Перл (Pearl) [19] виявилися дещо вищими і становили відповідно 36.0; 55.0; 74.5; 83.4 %. Також слід відмітити, що у воді естуарію р. Перл ПХБ знаходилися переважно у водорозчинному стані. Їх частка у водній фазі

складала 69% [18].

Середні водорозчинні частки суми ПАВ у воді р. Тибр (Tiber), Італія [20] і річкової системи регіону Шанхай (Shanghai) [21] навпаки виявилися нижчими, ніж в р. Дніпро, і складали відповідно 30.0 та 37.0 %. Достатньо близькими до р. Дніпро є результати по визначенню дисперсно-фазового розподілу органічних ксенобіотиків у воді р. Ельба (Elba), Німеччина [22]. Деякі розбіжності в даних щодо дисперсно-фазового розподілу СОЗ в наведених джерелах пов'язані з впливом багатьох природних чинників, до яких належать солоність, лужність води, концентрація суспендованих частинок, їх хімічна природа і розмір, рН середовища, буферна ємність природної системи, вміст природних органічних речовин (ГФК, білковоподібні речовини, високомолекулярні вуглеводи), температура водної системи та інші.

Дисперсно-фазовий розподіл окремих сполук даних класів значно відрізняється між собою. Наприклад, менш гідрофобні ізомери гексахлорциклогексану (ГХЦГ) у більшості випадків переважно знаходяться у водорозчинному стані, а більш гідрофобні пестициди групи дихлордифенілтрихлорметилметану (ДДТ) – у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Один з чинників, які визначають дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ксенобіотиків – логарифм константи розподілу в системі октанол/вода (коефіцієнт гідрофобності).

Мета даного дослідження полягає у встановленні зв'язку між водорозчинною часткою індивідуальних ХОП, ПХБ, ПАВ та їх коефіцієнтом гідрофобності і з'ясуванні загальних закономірностей для різних водних систем.

Загальна характеристика водних систем

Було проаналізовано залежність водорозчинної частки індивідуальних органічних ксенобіотиків від коефіцієнту гідрофобності для різних водних систем, зокрема для річок Дніпро, Ельба, Тибр, Цзиньцзян, Даліао, Перл. Основні параметри якості води в цих річках наведено в Таблиці 2. У випадку р. Дніпро параметри було отримано за допомогою

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості ХОП, ПХБ і ПАВ.

Клас СОЗ	P, Па	$\log K_{ow}$	K, Па·м ³ /моль	S, мг/дм ³
ХОП	$2 \cdot 10^{-5}$ –4 [6]	3–6.9 [6]	0.033–839.37 [6]	$7 \cdot 10^{-5}$ –31.4 [6]
	$1.3 \cdot 10^{-5}$ –0.067 [7]			
ПХБ	$2.9 \cdot 10^{-9}$ –2.1 [7]	3.75–11.20 [7]	1.72–817.9 [7]	$1.2 \cdot 10^{-6}$ –5.5 [7]
	$5.2 \cdot 10^{-8}$ –2.04 [8]	5.8–8.4 [8]	2.2–28.1 [8]	$1.3 \cdot 10^{-6}$ –0.27 [8]
ПАВ	$7.51 \cdot 10^{-7}$ –14.4 [7]	3.35–7.19 [11]	$5.9 \cdot 10^{-3}$ –56.2 [11] 0.027–46 [12]	$2.6 \cdot 10^{-4}$ –30.6 [11] $2.6 \cdot 10^{-4}$ –31 [12]
	$1.84 \cdot 10^{-8}$ –14.2 [10]	3.26–6.5 [12]		
	$1.33 \cdot 10^{-8}$ –7.9 [11]	3.01–7.19 [13]		

Примітки. P – тиск насиченої пари над твердим тілом; $\log K_{ow}$ – логарифм константи розподілу в системі октанол/вода (коефіцієнт гідрофобності); K – константа адсорбції Генрі; S – розчинність у воді.

методик, які описано в [23].

ХСК – це показник вмісту органічних речовин у воді, що виражається в міліграмах кисню (або іншого окисника в перерахунку на кисень), який витратився на окиснення органічних речовин, що вміщуються в 1 дм³ води. Цей показник вказує на ступінь забруднення води органічними сполуками природного та антропогенного характеру. БСК – кількість кисню, яка була витрачена на аеробне біохімічне окиснення під дією мікроорганізмів та розклад нестійких органічних сполук, що містяться у воді. Даний показник визначає кількість органічних забруднюючих речовин у воді, які легко окиснюються.

Таким чином, серед наведених річкових систем найвищим вмістом органічних сполук характеризуються річки Дніпро та Ельба. У воді р. Перл та Даліао переважають органічні речовини, які легко окиснюються, про що свідчить відносно високе значення БСК.

Також слід звернути увагу на порівняно високий вміст амонію в річках Перл та Даліао, що вказує на свіже забруднення та близькість джерел забруднення, якими можуть бути, зокрема, комунальні очисні споруди, звалища промислових відходів, тваринницькі ферми. В даних водах іон амонію під дією нітрифікуючих бактерій не встигає окиснитися до стійкої нітратної форми.

Високий вміст нітратів встановлено у водах річок Ельба, Тибр, Цзиньцзян, що свідчить про активне

використання нітратних добрив у цих регіонах.

Залежність дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ХОП, ПХБ та ПАВ від їх коефіцієнту гідрофобності

Розглянемо залежність водорозчинної частки індивідуальних ХОП від коефіцієнту гідрофобності для різних водних систем. На рис.1 наведено графіки залежностей для р.Дніпро та естуарію р.Даліао, побудовані за даними публікацій [14] та [17]. Водорозчинні частки пестицидів групи ГХЦГ виявилися дещо вищими, ніж водорозчинні частки ДДТ та їх метаболітів – дихлордифенілдіхлоретиленив (ДДЕ) та дихлордифенілдіхлоретанів (ДДД), оскільки ГХЦГ є менш гідрофобними та краще розчиняються у воді. Статистична обробка даних була проведена з використанням кореляційного аналізу Пірсона програмою Statistical Package for the Social Sciences version 19 (SPSS, Inc., IBM Company, Chicago, IL), а саме розраховано значення коефіцієнту кореляції (r), та критерію ймовірності (p). Як відомо, кореляція вважається достовірною, якщо $p < 0.05$. Для цих водних систем чіткої достовірної кореляції між водорозчинною часткою ХОП та коефіцієнтом їх гідрофобності не встановлено. Коефіцієнти кореляції в даних випадках є низькими. Це пов'язано з тим, що до групи ХОП належать сполуки різної хімічної природи, а також з особливостями водних систем.

Таблиця 2. Основні параметри якості води в річкових системах.

Показник	Дніпро	Ельба	Тибр	Цзиньцзян	Перл	Даліао
pH	7.61	7.8 [22]	7.55 [25]	6.75 [26]	6.8 [19]	7.58 [31]
СЗ, мг/л	240.7					
Вміст SPM, мг/дм ³	9.75	28.68 [22]	21.28 [20]		69.2 [19]	266.6 [32]
Хлориди, мг/дм ³	44.45		164.0 [25]	5.84 [27]		
Сульфати, мг/дм ³	30.7		146.54 [25]	12.63 [27]		
Кальцій, мг/дм ³	41.35					
Магній, мг/дм ³	8.09					
Амоній*, мг/дм ³	0.23	0.17 [24]	1.00 [25]	0.47 [27]	1.46 [29]	4.50 [31]
Нітрати*, мг/дм ³	0.21	5.3 [24]	0.93 [25]	2.65 [27]	0.66 [29]	1.21 [33]
Нітрити*, мг/дм ³	0.02	0.058 [24]			2.04 [29]	0.142 [33]
Фосфати**, мг/дм ³	0.16	0.079 [24]			0.26 [30]	
ХСК ¹ , мгО ₂ /дм ³	19.55					
ХСК ² , мгО ₂ /дм ³	10.95	15.0 [24]		8.5 [26]	4.41 [28]	8.56 [31]
БСК, мгО ₂ /дм ³	4.35	4.8 [24]			3.64 [28]	6.77 [31]

Примітки. СЗ – сухий залишок; вміст SPM (Suspended Particulate Matter) – вміст частинок фракції суспендованих частинок; ХСК¹ – окисник дихромат калію; ХСК² – окисник перманганат калію; * – вміст амонію, нітратів та нітритів вказано в переводі на азот; ** – вміст фосфатів вказано в переводі на фосфор.

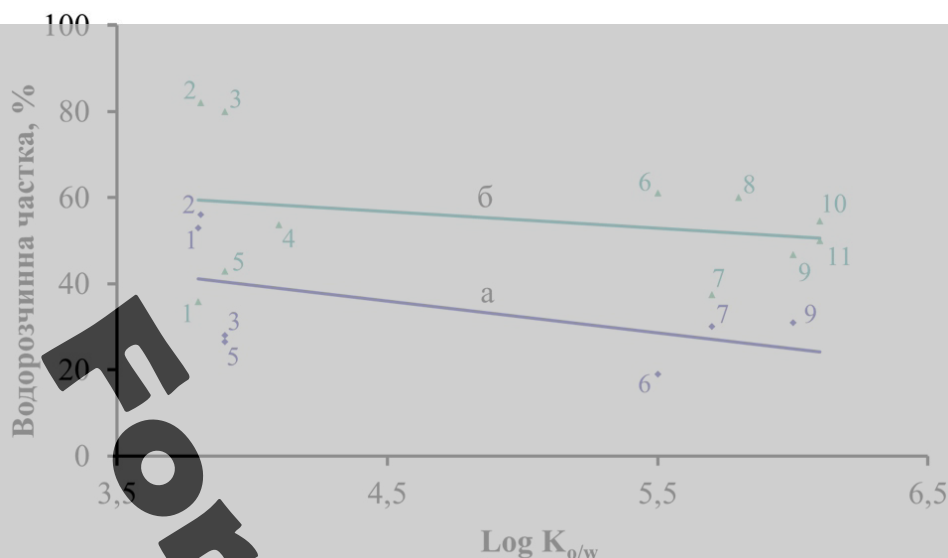


Рис. 1. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ХОП від їх коефіцієнту гідрофобності $\log K_{ow}$ у водах р. Дніпро (а), $r = -0.532$, $p = 0.2191$, та естуарію р. Даліао (б), $r = -0.262$, $p = 0.4371$. Цифрами позначено назви ХОП: 1 – γ -ГХЦГ; 2 – α -ГХЦГ; 3 – β -ГХЦГ; 4 – σ -ГХЦГ; 5 – гептахлор; 6 – 4,4'-ДДД; 7 – 4,4'-ДДЕ; 8 – 2,4'-ДДЕ; 9 – 4,4'-ДДТ; 10 – 2,4'-ДДТ; 11 – 2,4'-ДДД.

На рис. 2 наведено аналогічні залежності для р. Цзиньцзян [16], р. Перл [19] та естуарію р. Перл [18]. В даних випадках пестициди групи ГХЦГ майже повністю перебували у водорозчинному стані, в той час як ДДТ, ДДЕ та ДДД знаходилися переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Загалом, кореляції, наведені на рис. 2, є чіткими та достовірними. Таким чином, у даних водних системах дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ХОП визначається головним чином значенням їх коефіцієнту гідрофобності.

На рис. 3 наведено залежність водорозчинної частки індивідуальних конгенерів ПХБ від коефіцієнту гідрофобності для різних водних систем. Для річок Дніпро [14, 15] та Ельба [22] встановлено чіткі достовірні значимі антибатні кореляції між водорозчинною часткою індивідуальних ПХБ та значенням $\log K_{ow}$. При цьому відповідні прямі майже співпали. Це пов'язано з тим, що ці річкові системи є рівнинними з повільною та спокійною течією та є близькими між собою за параметрами якості води, наведеними в табл. 1.

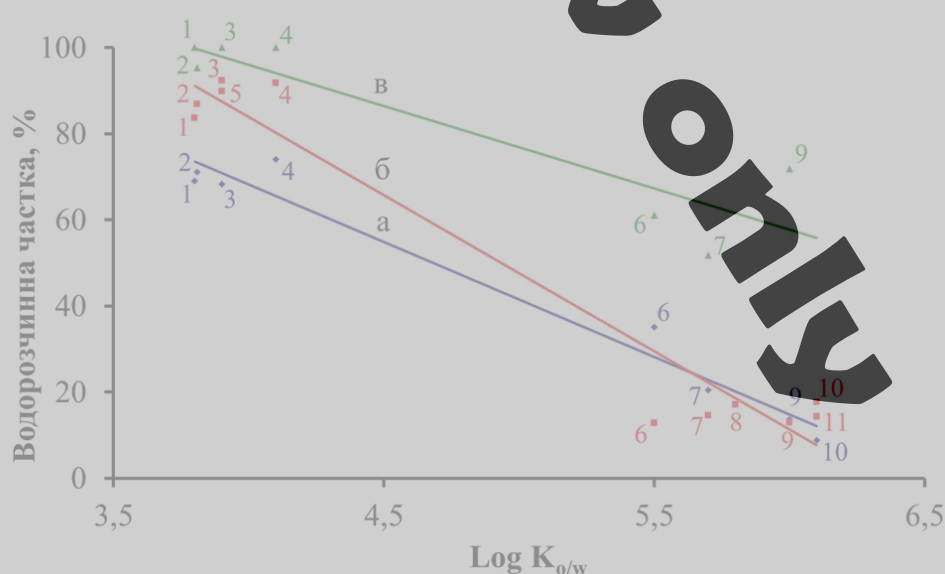


Рис. 2. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ХОП від їх коефіцієнту гідрофобності $\log K_{ow}$ у водах р. Цзиньцзян (а), $r = -0.985$, $p = 0.00001$, р. Перл (б), $r = -0.976$, $p = 0.00001$, та естуарію р. Перл (в), $r = -0.913$, $p = 0.0041$. Назви ХОП наведено в підпису до рис. 1.

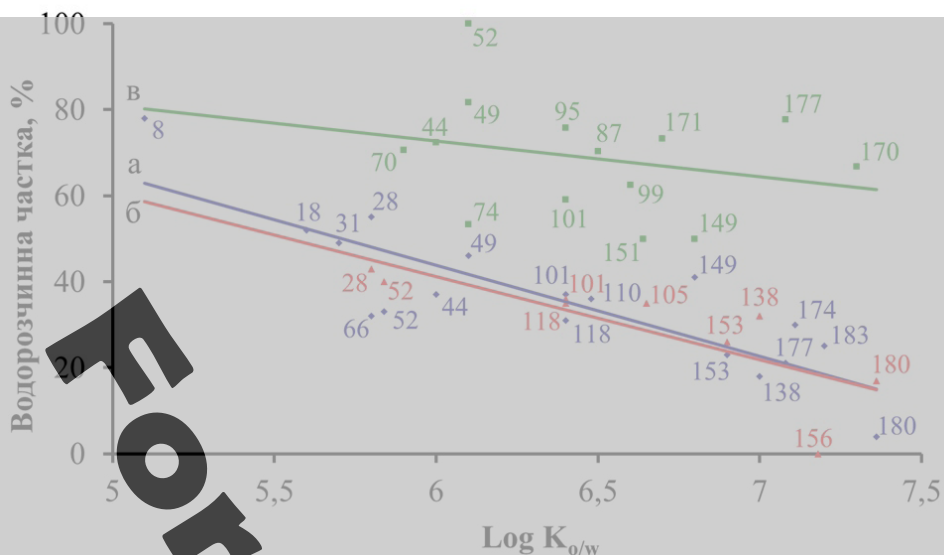


Рис.3. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПХБ від їх коефіцієнту гідрофобності $\log K_{ow}$ у водах р. Дніпро (а), $r = -0.846$, $p = 0.00001$, р. Ельба (б), $r = -0.799$, $p = 0.0099$, та естуарію р. Перл (в), $r = -0.255$, $p = 0.3793$. Цифрами позначено номери конгенерів ПХБ.

Для естуарію р.Перл [19] чіткої достовірної кореляції не виявлено. Спостерігається лише деяке зниження водорозчинної частки індивідуальних ПХБ при зростанні їх коефіцієнту гідрофобності.

Подібні результати отримано щодо дисперсно-фазового розподілу ПАВ. На рис.4 показано залежність водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від коефіцієнту їх гідрофобності для річок Дніпро [14, 15], Ельба [22] і Тибр [20].

Для річок Дніпро та Ельба результати практично співпали. Наведені кореляції є чіткими та достовірними. В цих водних системах лише

нафтален, який за своїми властивостями значно відрізняється від інших сполук, майже повністю перебуває у водорозчинному стані. Інші ПАВ (починаючи з антрацену) є близькими за своїми фізико-хімічними властивостями, внаслідок чого їх водорозчинні частки виявилися приблизно рівними і не перевищували 30 %.

Для р.Тибр чіткої достовірної кореляції не встановлено. Усі наведені ПАВ знаходилися переважно в зв'язаному стані із суспендованими частинками. Їх водорозчинна частка знаходилася в межах від 14 до 43 %.

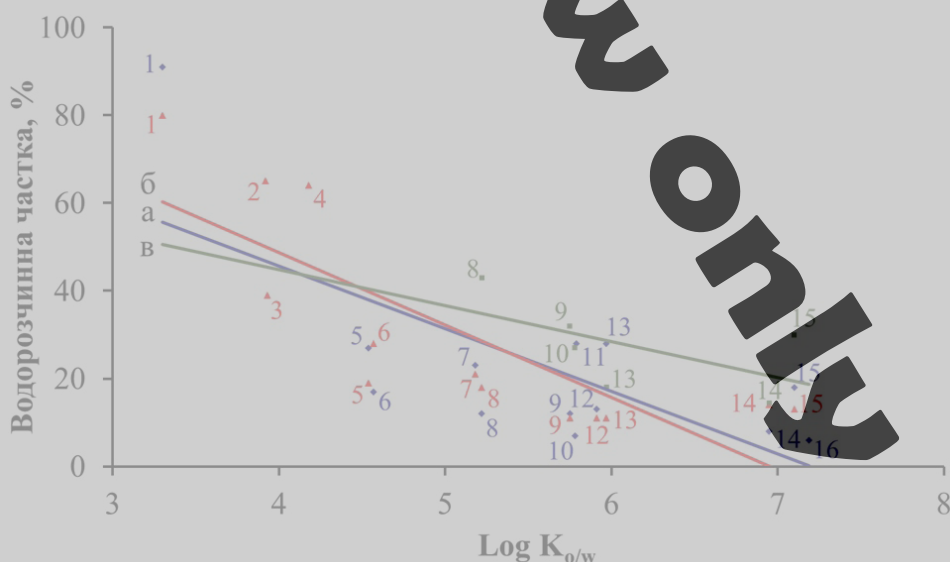


Рис.4. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від їх коефіцієнту гідрофобності $\log K_{ow}$ у водах р. Дніпро (а), $r = -0.714$, $p = 0.0061$, р. Ельба (б), $r = -0.810$, $p = 0.0008$, та р. Тибр (в), $r = -0.593$, $p = 0.2149$. Цифрами позначено назви ПАВ: 1 – нафтален, 2 – аценафтен, 3 – аценафтилен, 4 – флуорен, 5 – антрацен, 6 – фенантрен, 7 – пірен, 8 – флуорантен, 9 – бенз(б)флуорантен, 10 – бенз(к)флуорантен, 11 – хризен, 12 – бенз(а)антрацен, 13 – бенз(а)пірен, 14 – індено(1,2,3-сд)пірен, 15 – бенз(г,х,і)перилен, 16 – дибенз(а,х)антрацен.

На рис. 5 наведено аналогічні залежності для р.Перл [19] та річкової системи регіону Шанхай [21]. Для р.Перл встановлена достовірна кореляція. У випадку річкової системи регіону Шанхай водорозчинні частки індивідуальних ПАВ були приблизно рівними. Зафіксовано лише деяке зниження водорозчинної частки індивідуальних ПАВ при зростанні значення $\log K_{o/w}$.

Таким чином, хоча параметри якості води в різних річкових системах суттєво відрізняються між собою, в усіх наведених випадках спостерігається зниження водорозчинної частки індивідуальних ХОП, ПХБ та ПАВ при зростанні їх коефіцієнту гідрофобності. Для деяких водних систем, зокрема для р. Дніпро та Ельба, встановлено значимі, чіткі та достовірні кореляції.

Наведені результати свідчать про те, що коефіцієнт гідрофобності індивідуальних органічних екотоксикантів є важливим показником, за допомогою якого можна оцінити їх дисперсно-фазовий розподіл.

Висновки

Проаналізовано дані щодо дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ХОП, ПХБ і ПАВ у водах різних річкових систем світу. Показано, що в усіх проаналізованих річкових системах водорозчинна

частка індивідуальних органічних екотоксикантів зменшується при підвищенні коефіцієнту їх гідрофобності. Встановлено відповідні залежності та проведено їх статистичну обробку. Для деяких водних систем наведені кореляції є значимими, чіткими та достовірними. Для більшості випадків встановлено достовірні значимі кореляції, що характеризуються високими коефіцієнтами r , які знаходилися в межах від -0.6674 до -0.9847 , та виконана умова достовірності: $p < 0.05$.

На дисперсно-фазовий розподіл наведених гідрофобних органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ), окрім коефіцієнту гідрофобності, впливає багато природних чинників, що характеризують водну систему. Серед них солоність, лужність води, концентрація суспендованих частинок, їх хімічна природа і розмір, рН середовища, буферна ємність природної системи, вміст природних органічних речовин (ГФК, білковоподібні речовини, високомолекулярні вуглеводи), температура водної системи тощо. Спрогнозувати вплив кожного чинника - доволі складне завдання. Тому наведені залежності не є звичайними передбачуваними трендами, а є встановленими експериментально науковими фактами для кожної проаналізованої водної системи згідно статистичної обробки результатів експерименту.

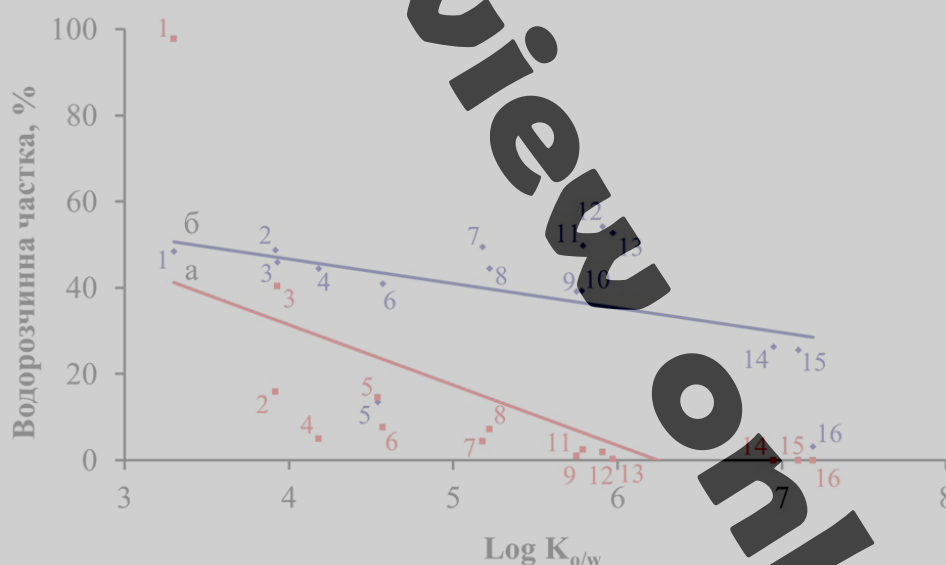


Рис. 5. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від їх коефіцієнту гідрофобності $\log K_{o/w}$ у водах р. Перл (а), $r = -0.667$, $p = 0.0066$, та річкової системи регіону Шанхай (б), $r = -0.462$, $p = 0.0716$. Назви ПАВ наведено в підпису до рис. 4.

Література

1. Milyukin M.V., Goncharuk V.V. Chemical monitoring of organic ecotoxicants in water systems. Kyiv: Naukova Dumka, 2016, 312 p., ISBN 978-966-00-1488-6.
2. Eqani S.A., Malik R.N., Cincinelli A., Zhang G. et al. Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish: The case of River Chenab. *Sci. Tot. Environ.* 2013, 450–451, P. 83–91.
3. Bandowe B.A.M., Bigalke M., Boamah L., Nyarko E. et al. Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment. *Environ. Intern.* 2014, 65, P. 135–146.
4. Porta M., Zumeta E. Implementing the Stockholm Treaty on Persistent Organic Pollutants. *Occup. Environ. Med.* 2002, 59 (10), P. 651–652.
5. Xu W., Wang X., Cai Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta.* 2013, 790, P. 1–13.
6. Suntio L.R., Shiu W.Y., Mackay D., Seiber J.N., Glotfelty D. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1988, 103, P. 1–59.
7. Delle Site A. The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1997, 26(1), P. 157–193.
8. Shiu W.Y., Mackay D. A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1986, 15(2), P. 911–929.
9. Gdaniec-Pietryka M., Wolska L., Namiesnik J. Physical speciation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment. *Trends in Anal. Chem.* 2007, 26(10), P. 1005–1012.
10. Lei Y.D., Chankalal R., Chan A., Wania F. Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* 2002, 47, P. 801–806.
11. 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. Pollut.* 1988, 4, P. 191–216.
12. De Maagd P.G.J., ten Hulscher D.T.E.M., van den Heuvel H., Opperhuizen A. 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), P. 251–257.
13. Sangster J. Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989, 18(3), P. 1111–1229.
14. Milyukin M.V., Gorban M.V., Skrynnyk M.M. Monitoring and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface river water and suspended particulate matter. *Methods and Objects of Chemical Analysis.* 2019, 14(3), P. 117–129.
15. Milyukin M.V., Gorban M.V. Concentrations and regularities of disperse-phase distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water. *Mediterranean Journal of Chemistry.* 2021, 11 (1), P. 32–42.
16. Yang D., Qi S., Zhang J., Wu C. et al. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2013, 89, P. 59–65.
17. Tan L., He M., Men B., Lin C. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 2009, 84, P. 119–127.
18. Wurl O., Obbard J.P., Lam P.K.S. Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. *Marine Pollution Bulletin.* 2006, 52, P. 768–777.
19. Luo X., Mai B., Yang Q., Fu J. 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. *Marine Pollution Bulletin.* 2004, 48, P. 1102–1115.
20. Patrolecco L., Ademollo N., Capri S., Pagnotta R. 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). *Chemosphere.* 2010, 81, P. 1386–1392.
21. Bi C., Wang X., Jia J., Chen Z. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons influenced by intensive land use in an urbanized river network of East China. *Sci. Total Environment.* 2018, 627, P. 671–680.
22. Heemken O.P., Stachel B., Theobald N., Wenclawiak B.W. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2000, 38, P. 11–31.
23. SJeV. Unificirovannye metody issledovaniya kachestva vod, ch. 1, t. 1. M.: Iz-dvo SJeV, 1987.
24. Guhr H., Karrasch B., Spott D. Shifts in the processes of oxygen and nutrient balances in the River Elbe since the transformation of the economic structure. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 2000, 28 (3), P. 155–161.
25. Di Lascio A., Rossi L., Carlino P., Calizza E. et al. Stable isotope variation in macroinvertebrates indicates anthropogenic disturbance along an urban stretch of the river Tiber (Rome, Italy). *Ecological Indicators.* 2013, 28, P. 107–114.

26. Chen H., Teng Y., Yue W., Song L. Characterization and source apportionment of water pollution in Jinjiang River, China. *Environ. Monit. Assess.* 2013, 185, P. 9639–9650.
27. Chen H., Teng Y., Wang J. A framework of characteristics identification and source apportionment of water pollution in a river: a case study in the Jinjiang River, China. *Water Sci. Technol.* 2012, 65 (11), P. 2071–2078.
28. Zhu Z., Deng Q., Zhou H., Ouyang T. et al. Water pollution and degradation in Pearl River Delta, South China. *Ambio: A Journal of the human environment.* 2002, 31 (3), P. 226–230.
29. Yang X., Chen F., Meng F., Xie Y. et al. Occurrence and fate of PPCPs and correlations with water quality parameters in urban riverine waters of the Pearl River Delta, South China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20 (8), P. 5864–5875.
30. Cheung K.C., Poon B.H.T., Lan C.Y., Wong M.H. Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere.* 2003, 52, P. 1431–1440.
31. Zhang Y., Guo F., Meng W., Wang X.-Q. Water quality assessment and source identification of Daliao river basin using multivariate statistical methods. *Environ. Monit. Assess.* 2009, 152, P. 105–121.
32. Guo W., He M., Yang Z., Lin C. et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere.* 2007, 68, P. 93–104.
33. Li H., Hopke P.K., Liu X., Du X. et al. Application of positive matrix factorization to source apportionment of surface water quality of the Daliao River basin, northeast China. *Environ. Monit. Assess.* 2015, 187: 80, P. 1–12.

Manuscript for review only