

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Носкова Татьяна Витальевна

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГОРОДСКОЙ ТЕРРИТОРИИ
НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ФЕНОЛАМИ, ФОРМАЛЬДЕГИДОМ
И АЛЮМИНИЕМ (III) ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД НА
УЧАСТКЕ БАССЕЙНА ВЕРХНЕЙ ОБИ В РАЙОНЕ Г. БАРНАУЛА**

25.00.27 – гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Папина Т.С.

Барнаул–2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Современное состояние водных ресурсов	10
1.2 Источники загрязнения поверхностных вод.....	11
1.3 Приоритетные загрязнители окружающей среды городских поселений	12
1.3.1 Фенольные соединения.....	13
1.3.2 Формальдегид	20
1.3.3 Алюминий	24
1.4. Экологический мониторинг в Российской Федерации.....	28
Выводы по Главе 1	31
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
2.1. Физико-географическая характеристика г. Барнаула	33
2.2 Характеристика поверхностных вод в районе г. Барнаула	33
2.3 Характеристика системы водоотведения г. Барнаула.....	35
2.4 Пробоотбор, пробоподготовка и инструментальный анализ	35
2.4.1 Отбор проб	37
2.4.2 Методы определения фенолов, формальдегида и алюминия (III)	40
2.4.2.1 Определение фенола и его хлорированных производных методом ВЭЖХ.....	41
2.4.2.2 Определение летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) методом флуориметрии.....	43
ГЛАВА 3 СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛОВ, ФОРМАЛЬДЕГИДА И АЛЮМИНИЯ (III) В ПОВЕРХНОСТНЫХ, СТОЧНЫХ, ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ, АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ И СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. БАРНАУЛА.....	45
3.1. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в поверхностных водах р. Обь	45
3.2. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в атмосферных осадках	51

3.3 Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в снежном покрове г. Барнаула	53
3.3.1 Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в снегоотвалах	58
3.4 Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в ливневой канализации	60
3.5. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в городских сточных водах	60
3.5.1. Суточная динамика содержания загрязняющих веществ в коммунальных сточных водах г. Барнаула.....	61
3.5.3 Оценка степени очистки сточной воды на канализационных очистных станциях г. Барнаула	64
Выводы по Главе 3	66
ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ И ВКЛАД ТОЧЕЧНЫХ И ДИФФУЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ В ЗАГРЯЗНЕНИЕ ФЕНОЛАМИ, ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АЛЮМИНИЕМ (III) Р. ОБЬ.....	68
4.1 Оценка вклада точечных и диффузных источников в сток фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь	68
4.2. Оценка влияния точечных и диффузных источников загрязнения на качество природных вод р. Обь.....	73
4.2.1 Влияние точечных источников на качество воды р. Обь.....	73
4.2.2 Влияние диффузных источников на качество воды р. Обь	75
Выводы по Главе 4	76
ГЛАВА 5 ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ И МЕРЫ ПО УЛУЧШЕНИЮ КАЧЕСТВА ВОД ВЕРХНЕЙ ОБИ В РАЙОНЕ ГОРОДА БАРНАУЛА	77
5.1. Гидрохимический мониторинг фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула.....	77
5.1.1 Обоснование выбора створов и точек отбора проб	77
5.1.2 Обоснование внутригодовой периодичности отбора проб.....	79
5.1.3 Обоснование выбора метода анализа.....	80
5.1.4. Структурная схема гидрохимического мониторинга.....	80

5.2. Меры по улучшению качества вод Верхней Оби в районе г. Барнаула	82
Выводы по Главе 5	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	87
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	89
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К ₁ в различное время суток	108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К ₂ в различное время суток	109
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К ₃ в различное время суток	110
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К ₄ в различное время суток	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К ₁ в различные сезоны	112
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К ₂ в различные сезоны	113
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К ₃ в различные сезоны	113
ПРИЛОЖЕНИЕ З. Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К ₄ в различные сезоны	115
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Содержание ЗВ на очистных сооружениях г. Барнаула (КОС-1) в различные периоды времени	116
ПРИЛОЖЕНИЕ К. Содержание ЗВ на очистных сооружениях г. Барнаула (КОС-2) в различные периоды времени	117
ПРИЛОЖЕНИЕ Л. Акт (справка об использовании).....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ М. Акт (справка о внедрении).....	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Поверхностные воды в зоне влияния крупных административных центров испытывают постоянно возрастающую антропогенную нагрузку вследствие увеличения численности городского населения и роста промышленного производства [1, 2, 3]. Это приводит к необходимости принятия эффективных мер как по охране водных ресурсов, так и по улучшению существующей системы гидрохимического мониторинга. В настоящее время при резком снижении объемов промышленного производства, во многих городах нашей страны, на одно из первых мест по водопотреблению и негативному воздействию на водные ресурсы выходит жилищно-коммунальное хозяйство. Одними из основных загрязнителей поверхностных вод, связанных с хозяйственной деятельностью человека, являются формальдегид и фенолы, наблюдения за которыми входят в обязательную программу работы природоохранных органов. Однако такие высокотоксичные хлорированные соединения фенола, как хлорфенолы, входящие в «черный список» приоритетных поллютантов окружающей среды, определение которых строго обязательно для экомониторинга в зарубежных странах, в РФ практически не определяются [4]. Мало внимания в отечественной практике работ уделяется также алюминию, считавшемуся ранее инертным элементом, поэтому не вызывавшему интерес при экологическом контроле. В последнее время этот широко используемый во всех отраслях народного хозяйства металл из-за его способности вызывать различные неспецифические синдромы и накапливаться в живых организмах относят к разряду токсичных веществ [5, 6].

Для определения общего уровня антропогенного воздействия на поверхностные воды необходимо проводить всесторонний анализ всех источников загрязнения. Однако многолетние мониторинговые исследования водных объектов в городской черте, как правило, ограничиваются входным и замыкающим створами наблюдения, при этом исключается изучение очищенных городских стоков, а также талых и ливневых вод. Поэтому при использовании

данных гидрохимического мониторинга невозможно составить объективную оценку влияния городской территории на изменение качества поверхностных вод, что, в свою очередь, препятствует разработке эффективных мероприятий по охране и рациональному использованию водных ресурсов в зоне влияния крупных населенных пунктов.

Цель исследования. Оценка влияния городской территории на загрязнение фенолами, формальдегидом и алюминием (III) поверхностных вод на участке бассейна Верхней Оби в районе г. Барнаула для обоснования структуры гидрохимического мониторинга этих веществ и разработки рекомендаций по охране поверхностных вод в зоне влияния крупных городов.

Задачи исследования:

1. Провести анализ состояния поверхностных вод в районе г. Барнаула по степени их загрязнения фенолами, формальдегидом и алюминием (III). Выявить сезонные закономерности изменения концентрации данных веществ и основные источники их поступления.

2. Оценить вклад точечных (очищенные сточные воды) и диффузных (ливневые и талые воды) источников поступления фенолов, формальдегида и алюминия (III) в химический сток этих веществ в р. Обь в районе г. Барнаула.

3. Предложить структурную схему гидрохимического мониторинга содержания фенолов, формальдегида, алюминия (III) и рекомендации по охране и улучшению качества поверхностных вод р. Обь в черте г. Барнаула.

Объект исследования. Поверхностные воды рек Обь и Барнаулка в районе г. Барнаула; сточные (канализационные, ливневые) и очищенные сточные воды; атмосферные осадки и снежный покров.

Предмет исследования. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в исследуемых объектах.

Научная новизна работы. Впервые исследованы уровни содержания хлорированных фенолов в сточных и ливневых водах, снежном покрове, а также в поверхностных водах рек Обь и Барнаулка в зоне влияния г. Барнаула. Определены концентрации летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) в

атмосферных осадках г. Барнаула в различные сезоны года. Проанализирована и оценена эффективность работы очистных сооружений г. Барнаула с учетом степени очистки от фенолов, формальдегида и алюминия (III). Проведена оценка вклада точечных и рассредоточенных (диффузных) источников загрязнения в химический сток фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула. Предложена научно обоснованная схема гидрохимического мониторинга этих веществ в поверхностных водах бассейна Верхней Оби в зоне влияния г. Барнаула.

Практическая значимость работы

Результаты работы позволили выявить основные источники поступления фенолов, формальдегида и алюминия (III) с городской водосборной территории (район г. Барнаула) и провести оценку их вклада в загрязнение поверхностных вод Верхней Оби, что может служить основой для корректировки водоохраных мероприятий.

Разработанная структурная схема гидрохимического мониторинга прошла апробацию в Алтайском ЦГМС-филиале ФГБУ «Западно-Сибирского УГМС» и планируется использоваться в практике проведения экологического контроля поверхностных вод р. Обь в районе г. Барнаула.

Материалы данного исследования внедрены в практику подготовки студентов Алтайского государственного университета по дисциплинам «Экология», «Мониторинг среды обитания», «Химия окружающей среды».

Методы исследования и достоверность

Достоверность результатов исследований обеспечена использованием значительного объема репрезентативных проб, отобранных в соответствии с государственными стандартами, и последующим их анализом в аккредитованном химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН современными хорошо зарекомендовавшими себя методами: высокоэффективной жидкостной хроматографии (фенол и его хлорированные производные) на приборе Shimadzu LC - 10Avp, флуориметрии на анализаторе жидкости «Флюорат 02-3М» (алюминий (III), формальдегид, летучие фенолы) по соответствующим

аттестованным методикам. Правильность результатов анализа подтверждена методом добавок и использованием государственных стандартных образцов (ГСО), а также применением современных статистических методов обработки полученных данных.

Положения, выносимые на защиту

1. В районе г. Барнаула основными антропогенными источниками поступления фенольных соединений в поверхностные воды р. Обь и ее притоков являются талые и недостаточно очищенные канализационные воды, последние также загрязняют речную воду формальдегидом. Основным источником поступления алюминия (III) являются стоки с территории золошлакоотвалов ТЭЦ.

2. В годовом разрезе сток с городской территории ливневых вод в районе г. Барнаула вносит существенный вклад в загрязнение малых городских рек (р. Барнаулка и ее притоки), но за счет высокой степени разбавления слабо влияет на изменение гидрохимического стока р. Обь.

3. Во время снеготаяния вклад талых вод в химический сток фенолов в р. Обь в районе г. Барнаула может варьировать от 17 до 75%. В этот временной период поступление загрязняющих веществ с городской территории оказывает наибольшее влияние на качество поверхностных вод изучаемого участка бассейна Верхней Оби.

4. Схема гидрохимического мониторинга фенолов, формальдегида, алюминия (III) и комплекс водоохраных мероприятий на р. Обь в зоне влияния г. Барнаула

Фактический материал и личный вклад автора. В основу работы положены результаты натурных исследований, выполненных в химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН в рамках госбюджетных работ по изучению содержания загрязняющих веществ в воде рек Обь и Барнаулка в различные гидрологические периоды 2011-2016 гг. и исследованию загрязнения снежного покрова 2013–2016 гг. (Проект: VII.62.1.1; VIII 76.1.3; VIII 76.1.5). А также хоздоговорных работ по анализу городских сточных вод за период 2011–2012 гг. и ливневых стоков 2014–2016 гг. (15/2011; 30/2014; 24/2015; 24/2016).

Личный вклад автора состоит в разработке программы исследований; участие в отборе, подготовке и инструментальном анализе проб; в статистической обработке, систематизации и обобщении полученных результатов.

Апробация работы. Основные материалы диссертации были представлены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и природных ресурсов стран Большого Алтая» (Барнаул, 2013), XX Рабочей группе "Аэрозоли Сибири" (Томск, 2013), IX Всероссийской конференции «Экоаналитика-2014» (Светлогорск, 2014), IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference "East meets West" (Istanbul, 2014), IX Международной биохимической школе (Барнаул, 2015), X Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016), VI Всероссийском симпозиуме «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (Барнаул, 2017), Всероссийской научно-практической конференции «Рациональное использование и охрана водных ресурсов» (Барнаул, 2017).

По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 2 в рецензируемых научных журналах из Перечня, рекомендуемого ВАК, в соответствии с отраслью науки по защищаемой теме.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Материал диссертации изложен на 119 страницах, содержит 36 рисунков и 15 таблиц. В списке цитируемой литературы 185 наименований, в том числе 47 на иностранном языке.

Благодарности. Считаю своим долгом высказать слова благодарности коллективу Химико-аналитического центра ИВЭП СО РАН за помощь при выполнении работы, обсуждения и ценные замечания; сотрудникам лаборатории Водной экологии ИВЭП СО РАН за помощь в проведении экспедиционных работ. Особую благодарность выражаю своему научному руководителю д.х.н. Папиной Т.С. за идею работы и постоянную помощь при ее выполнении.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Современное состояние водных ресурсов

Водой занято около 70% поверхности земного шара, но для потребления пригодно всего лишь 2,5% всего запаса воды, оставшиеся 97,5% – это соленые воды морей и океанов. При этом легкодоступной пресной воды, которая сосредоточена в реках и озерах, всего 0,26%, остальные ее запасы труднодоступны и заключены в подземных водных бассейнах (29,9%) или ледниках (68,7%) [7]. Помимо того водные ресурсы распределены на планете не равномерно, наибольшее их количество приходится на шесть стран мира. Россия в этом списке занимает второе место, но и на ее территории основной запас пресной воды находится в Сибири и Дальнем Востоке [8]. Из-за неравномерного распределения доступных водных ресурсов густонаселенные территории планеты уже сейчас ощущают водный дефицит или могут столкнуться с этим в ближайшее десятилетие [9, 10]. Однако из-за высоких темпов урбанизации и бурного развития индустрии, которые с каждым годом приводят все к большему и большему загрязнению поверхностных вод [11], проблемы водообеспечения становятся актуальными даже для тех стран (Россия в их числе), которые имеют достаточный запас возобновляемых источников пресной воды.

Наиболее высокая загрязненность речных вод в Российской Федерации (РФ) наблюдается в местах расположения промышленно развитых городов и в основном связана с поступлением с их территории сточных вод. Почти из 9000 действующих очистных сооружений в стране более 70% построены 30-50 лет назад и 80% из них требует модернизации или замены. Поэтому более 50% сточных вод, пропускаемых через очистные сооружения, не очищаются до нормативных значений. В связи, с чем в каждом федеральном округе страны есть водные объекты, в воде которых содержание одного или нескольких показателей превышает нормативы в 10 раз и которые характеризуются в течение десятилетий как «грязные» или «экстремально грязные». В 2016 г. число таких створов составило 83, в то время как в 2015 г их было 77 [12].

1.2 Источники загрязнения поверхностных вод

Под загрязнением водоемов подразумевают снижение биосферных функций и экологического значения в результате поступления в них вредных веществ [13]. По происхождению различают искусственные (антропогенные) и естественные (природные) источники загрязнения. Естественное загрязнение происходит за счет поступления примесей в водные объекты в период половодий и ливневых паводков, а также в процессе отмирания растительных и животных организмов. Антропогенные источники связаны с хозяйственной деятельностью человека и приносят куда более высокие концентрации загрязняющих веществ.

Главным источником поступления в природные воды токсических веществ являются сточные воды промышленных предприятий [14]. Влияние крупных промышленных выпусков на минерализацию и содержание общего органического вещества речных вод прослеживается на участках протяженностью до 8-10 км ниже по течению [15].

В последнее время основной вклад в загрязнение рек вносит жилищно-коммунальное хозяйство (ЖКХ), на его долю приходится около 60% от всего объема сбрасываемой сточной воды, содержащей токсичные вещества [16]. Зачастую очистные сооружения не справляются со своей функцией, либо вовсе отсутствуют, что приводит к загрязнению природных вод и пагубному воздействию на водные организмы [17, 18, 19, 20].

Увеличение концентрации загрязняющих веществ в природных водах связано не только со сбросами сточных вод, но и с поступлением в них ливневых (талых и дождевых) вод со стоком с водосборной площади [21]. Поверхностный сток с территории промышленных предприятий и населенных мест до последнего времени относился к категории условно чистых вод, не требующих очистки. Он формируется за счет талых, дождевых, поливочно-моечных вод, а на степень его загрязнения влияют множество факторов (уровень благоустроенности территорий, интенсивность движения транспорта, плотность населения и пр.). Наблюдения последних лет показали, что ливневые воды, стекающие с городских и промышленных территорий, являются серьезным источником загрязнений

водных объектов [22, 23, 24]. В некоторых случаях с диффузным стоком может поступать значительно больше загрязняющих веществ в природные водоемы, чем со сбросом сточных вод. Существенный приток загрязненных растворов в водные объекты поступает со свалок твердых отходов [25].

Большинство сибирских рек имеет преимущественно снеговое питание, поэтому в период снеготаяния в поверхностные воды могут попадать значительные количества загрязняющих веществ. При этом снег городских территорий, особенно вблизи промышленных предприятий и крупных автомобильных трасс, загрязнен как органическими, так и неорганическими поллютантами [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]. Складирование такого снега в водоохраных зонах усиливает загрязнение природных водотоков [36]. Фактически являясь городскими отходами, снегоотвалы не попадают под действие законодательства об отходах и не регулируются водным законодательством, но при этом являются важным источником антропогенного загрязнения, сопоставимым с аварийным сбросом сточных вод [37, 38].

Атмосферные осадки также играют очень важную роль в формировании химического состава природных вод, элементный состав которых во многом определяется состоянием атмосферы [39]. Поступая непосредственно в водоемы или взаимодействуя с почвами и горными породами на водосборе, атмосферные осадки приводят к дополнительному обогащению природных вод химическими веществами [40].

В связи с этим качество речных вод, протекающих вблизи крупных городских центров, напрямую зависит от уровня загрязнения поверхностного городского стока и сточных вод муниципальных и промышленных предприятий, а также от интенсивности выпадения атмосферных осадков. [41, 42].

1.3 Приоритетные загрязнители окружающей среды городских поселений

Наиболее распространенными загрязняющими веществами поверхностных вод России на протяжении многих десятилетий являются фенолы [43]. Загрязнение воздуха российских городов формальдегидом долгое время

отмечается как постоянное [44]. Основными источниками данных органических соединений служат промышленность, жилищно-коммунальное хозяйство и главным образом автомобильный транспорт. Среди неорганических элементов особое внимание необходимо уделить алюминию, который ранее считался инертным металлом, поэтому не вызывал интерес со стороны экологического мониторинга. Тем не менее, алюминий востребован во всех отраслях промышленности и сферах хозяйственной деятельности человека от производства упаковки и предметов интерьера до инновационных строительных конструкций и современных авиалайнеров [45].

1.3.1 Фенольные соединения

Физико-химические свойства и область применения. Фенолы представляют собой ароматические соединения, в которых гидроксильная группа замещает водородный атом бензольного кольца [46]. Летучие фенолы являются одним из основных показателей чистоты и качества вод. Они определяются как группа моногидроксипроизводных бензола, объединяемая общим термином и перегоняющаяся с водяным паром. Обычно к ним относят фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, монохлорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями [47]. Летучие фенолы, взаимодействующие с 4-аминоантипирином и определяемые фотометрическим методом, имеют еще одно название – фенольный индекс. Очень часто возникает путаница между такими понятиями как индивидуальное вещество фенол и комплексным показателем летучие фенолы (фенольный индекс). Тем более что предельно допустимая концентрация (ПДК) этих показателей в водных объектах может совпадать.

Фенол (гидроксибензол, карболовая кислота), структурная формула которого C_6H_5OH , представляет собой бесцветные, розовеющие на воздухе кристаллы с характерным запахом [48].

Его хлорзамещенные производные (хлорфенолы) – соединения, имеющие общую формулу $\text{HO-C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n$, где $n=1-5$, представляют собой кристаллы с неприятным аптечным запахом (Рисунок 1.1).

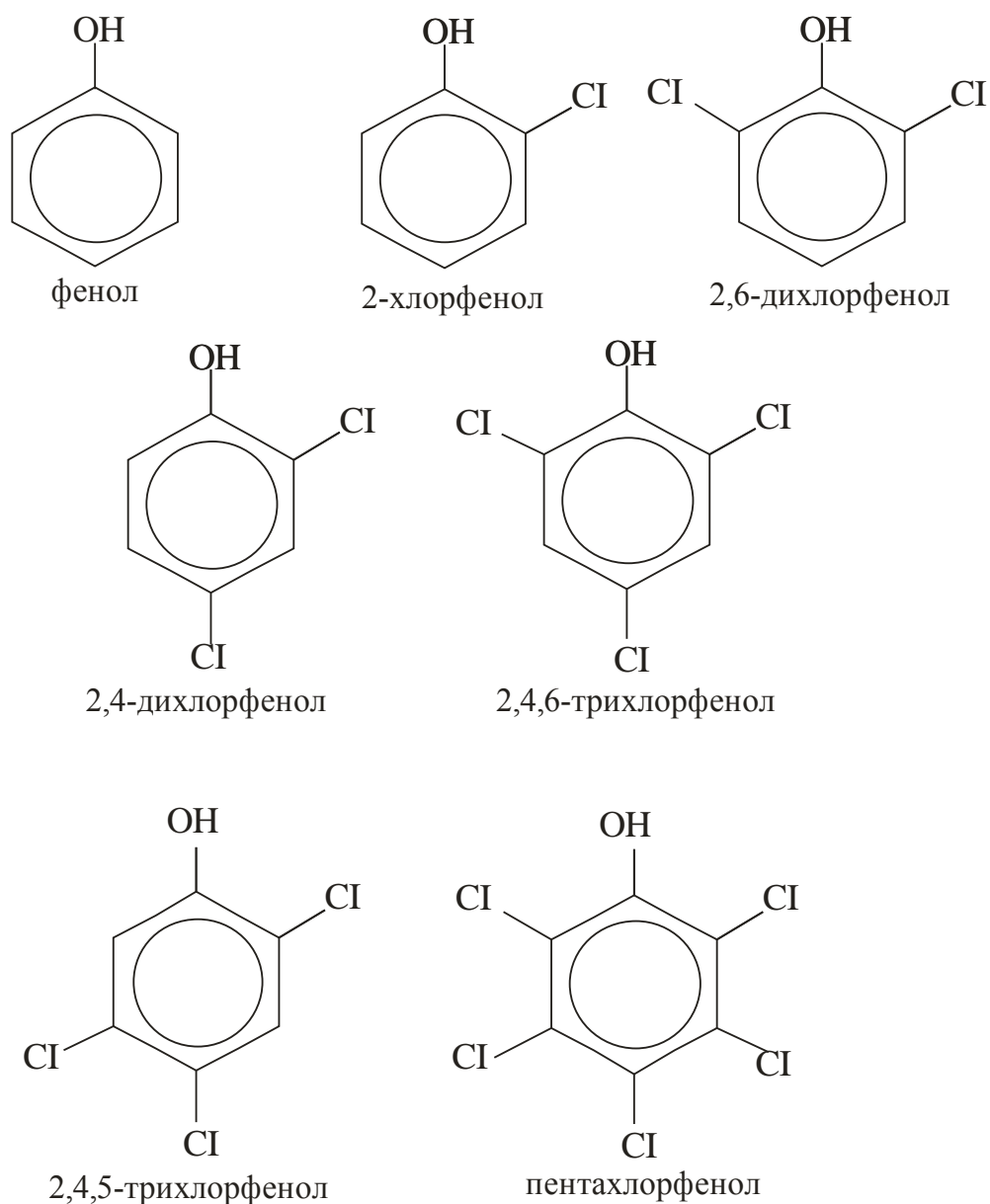


Рисунок 1.1 – Структурные формулы фенола и его хлорированных производных

Фенол и его хлорированные производные хорошо растворяются в органических растворителях (этанол, хлороформ, этиловый эфир), с увеличением молекулярной массы уменьшается их растворимость в воде (Таблица 1.1). Проявляя антисептические и дезинфицирующие свойства, фенол применяется для производства различных фенольных смол, адипиновой кислоты, анилина,

бисфенола, пестицидов, пластификаторов, а также используются в синтезе лекарственных средств (аспирина, салола, фенолфталеина). Производные фенола находят широкое применение практически во всех областях промышленности, например, моно -, ди - и трихлорфенолы применяются в производстве азокрасителей и гербицидов [48].

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства фенолов [49, 50]

Показатель	Молекулярная масса, а. е. м.	T _{кип.} , °C	T _{пл.} , °C	Растворимость в воде, г/л
Фенол	94,12	41	182	67
2-хлорфенол (2-ХФ)	128,56	173	9,3	28,5
2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ)	163	210	45	4,5
2,6-дихлорфенол (2,6-ДХФ)	163	220	66,5	2,6
2,4,5-трихлорфенол (2,4,5-ТХФ)	197,45	248	69	0,9
2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-ТХФ)	197,45	246	69	0,8
Пентахлорфенол (ПХФ)	266,34	310	174	0,005

С увеличением количества атомов хлора в молекуле фенола его пестицидная активность возрастает. Среди всех изомеров трихлорфенолов – 2,4,5-трихлорфенол является наиболее активным и служит сырьем для получения 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты и других пестицидов. Пентахлорфенол имеет широкое применение в качестве антисептика, входит в состав многих фунгицидных препаратов, используется также в качестве дефолиантов для обеспечения равномерного созревания и искусственного опадения листьев хлопчатника [51]

Токсичность. Фенол – высокотоксичное органическое вещество, вызывает раздражение кожи и ее некроз, повреждает почки, печень, мышцы и глаза. Особенно опасны его хлорированные производные, которые обладают мутагенными, эмбриогенными и канцерогенными свойствами [52, 53]. С ростом числа атомов хлора возрастает не только токсичность хлорфенолов, но и их устойчивость к разложению, а также способность к биоаккумуляции в тканях

организма [54]. Последнее свойство еще более усиливает опасность хлорфенолов с учетом того, что период их биоразложения составляет от нескольких месяцев до нескольких лет [55]. Поэтому наиболее токсичным соединением является пентахлорфенол. В мае 2015 года делегаты совместной Конференции Сторон трех конвенций ООН (Базельской, Роттердамской и Стокгольмской) включили в список Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (СОЗ) пентахлорфенол с целью последующей ликвидации существующих его запасов и запрета на производство и использование [56].

Фенол и его производные крайне неблагоприятно влияют на процессы, происходящие внутри водоёмов: включаются в пищевые цепи гидробионтов, прямо или косвенно воздействуют на рост и развитие организмов. Однако основная опасность для окружающей среды и человека состоит в том, что при конденсации двух любых молекул хлорированных фенолов возможно образование чрезвычайно токсичных ксенобиотиков – полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, ПДК которых может быть в миллион раз меньше, чем у исходных веществ [57].

Высокая токсичность фенолов обусловила включение их в списки приоритетных загрязнителей практически во всех странах мира [58]. В зависимости от угрозы воздействия на окружающую среду установлены классы опасности и ПДК фенолов. В Таблице 1.2 приведены значения предельно допустимых концентраций фенолов для водоемов рыбохозяйственного значения (ПДК_{р.х.}), хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК_{к.б.}), которые законодательно приняты в России, в сравнении с аналогичными нормами MCL (максимально допустимый уровень для питьевых вод, Maximum Contaminant Level for drinking water) и ALC (максимально допустимый уровень для водных экосистем, Aquatic Life Criteria), принятыми Агентством охраны окружающей среды (EPA) США.

Как видно из таблицы принятые в нашей стране нормативы разнятся с аналогичными по назначению стандартами США в отношении пентахлорфенола, который признан во всем мире самым токсичным хлорфенолом, в нашей стране

имеет менее жесткие значения ПДК относительно других менее опасных хлорированных соединений своего класса.

Таблица 1.2 – Предельно допустимые концентрации содержания фенолов в водных объектах, принятые в России и США (мкг/дм³)

Фенолы	Предельная норма для питьевого назначения		Предельная норма для водных экосистем		
	Россия	США	Россия	США	
	ПДК _{к-б} [59]	MCL [60]	ПДК _{р.х} [61].	ALC [62]	
				СМС	ОFC
Фенол	1		1		300
2-ХФ	1		0,1		0,1
2,6-ДХФ	2				0,2
2,4-ДХФ	2		0,1		0,3
2,4,6-ТХФ	4		0,1		2
2,4,5-ТХФ	4				1
ПХФ	10	1	0,5	19	0,03

СМС – максимальная разовая концентрация загрязняющих веществ (Criteria Maximum Concentration); OFC – максимальная концентрация загрязняющих веществ по органолептическим свойствам (Criteria Organoleptic Effects)

Уровни содержания в объектах окружающей среды. Естественными источниками фенольных соединений являются процессы метаболизма, трансформации или деструкции органических веществ. Фенол и его производные также способны выделяться из почв и древесных отходов в результате деградации в речной воде [63]. Высокие концентрации фенолов антропогенного происхождения поступают в природные воды с производственными и коммунальными сточными водами, с выбросами промышленных предприятий и во время сжигания мусора.

Содержание летучих фенолов в незагрязненных природных водах не превышает 0,1 мкг/дм³, редко повышаясь до 1 мкг/дм³, например, при дефиците

кислорода, обусловленном продолжительным подледным периодом на некоторых водных объектах [64]. Содержание хлорированных фенолов в незагрязненных природных водах ниже 1 нг/дм³. Наиболее приоритетными загрязнителями являются 2-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол, которые способны образовываться как естественным путем при хлорировании гумусовых веществ, так и поступать с промышленными стоками [54] (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Содержания фенолов в речных водах

Место отбора	Показатель	Интервал концентраций, мкг/дм ³	Источник
Нигерия, р. Изебо	Фенолы	0,05–2,11	[65]
Косово, р. Ситница	Фенолы	0,12–0,88	[66]
Пакистан, р. Индус	Фенолы	0,032	[67]
Крит, р. Керитис	Фенолы	0,00026–0,0056	[68]
Россия, р. Надым	Фенолы	0,001–0,007	[69]
Россия, р. Барнаулка	Фенолы	< 0,0005–0,0154	[70]
Россия, р. Вязьма	Фенолы	0,001–0,008	[71]
Хорватия, р. Сава	2,4,6-трихлорфенол	0,000062	[72]
	Пентахлорфенол	0,000163	
Россия, р. Селенга	2-хлорфенол	0,00035	[73]
	Дихлорфенолы	0,00021	
	Трихлорфенолы	0,00016	
	Пентахлорфенол	0,00013	
Россия, р. Сутолока	Фенолы	0,002	[74]
	Фенол	0,0018	
	2-хлорфенол	0,0003	
	2,4-дихлорфенол	< 0,00005	
Россия, р. Шугуровка	Фенолы	0,001	[74]
	Фенол	0,0014	
	2-хлорфенол	< 0,00005	
	2,4-дихлорфенол	< 0,00005	

Фенольные соединения поступают в природные воды не только со сточными водами (коммунальными и промышленными), но и с ливневыми стоками с городской территории. При исследовании поверхностного стока в центре г. Гданьск (Польша) были обнаружены высокие содержание фенола (120,3-911,6 нг/дм³) и хлорфенола (613 нг/дм³) в ливневой воде [75].

В Российской Федерации систематически проводится мониторинг атмосферного воздуха на содержание фенола, как одного из приоритетных загрязнителей атмосферы. Однако о содержании фенола в дождевых и снеговых пробах представлено мало сведений. Десятилетнее исследование (1997 - 2006 гг.) атмосферных осадков г. Севастополя на содержания фенола показало его широкое варьирование от 0 до 4,5 мкг/дм³ [76].

По данным немногочисленных литературных источников содержание хлорированных фенолов в атмосферных осадках в среднем колеблется для снега от 11 до 527 нг/дм³, для дождя от 2 до 171 нг/дм³ [54]. Доказано, что снегопады эффективнее вымывают различные примеси, присутствующие в атмосфере [77], поэтому в пробах снеговых осадков содержание хлорфенолов в 3–6 раз выше, чем в пробах дождевых осадков. К тому же с увеличением температуры воздуха концентрация хлорфенолов уменьшается. Например, в работе [72] было определено, что содержание 2,4,6-трихлорфенола в осадках снега в Хорватии составило 210 нг/дм³, пентахлорфенола – 131 нг/дм³, а в дождевых осадках 69 нг/дм³ и 19 нг/дм³ соответственно.

Методы определения фенолов. Летучие фенолы можно определить несколькими методами, но чаще всего их определяют фотометрическим методом после предварительного отгона с паром и калибровкой по индивидуальному веществу фенолу [78]. Однако при этом невозможно составить полную картину о количественном присутствии в водах многих токсичных фенолов т.к. их коэффициенты поглощения существенно отличаются друг от друга. К примеру, паразамещенные фенолы не реагируют с 4-аминоантипирином с той же интенсивностью как фенол и не обнаруживаются при определении фотометрическим методом [79, 80]. Поэтому фенольный индекс является не

истинной, а минимальной концентрацией фенолов в исследуемой воде [81]. К тому же существующие методики фотометрического определения позволяют анализировать летучие фенолы от $0,002 \text{ мг/дм}^3$, что составляет $2\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$. Поэтому при использовании данного метода трудно судить о реальной загрязненности фенольными соединениями водных объектов.

Флуориметрический метод определения является более чувствительным и позволяет определять летучие фенолы в концентрациях от $0,0005 \text{ мг/дм}^3$ ($0,5\text{ПДК}_{\text{р.х.}}$) и выше. Сравнительный анализ содержания фенолов в подземной воде фотометрическим и флуориметрическим методами показал, что ошибка определения последнего в 2,5 раз ниже [82], при этом для проведения анализа требуется гораздо меньший объем пробы, что существенно облегчает процедуру пробоотбора и пробоподготовки.

Методы газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с различными детекторами являются самыми надежными и точными для определения фенолов, позволяющие определять как количественный, так и качественный состав всех фенольных соединений, которые могут быть гораздо токсичнее самого фенола и поэтому иметь более низкие значения ПДК [83]. Но, тем не менее, при отсутствии дорогостоящей аппаратуры в условиях рутинного анализа можно проводить определение летучих фенолов в качестве интегрального показателя оценки загрязненности вод фенольными соединениями [81].

1.3.2 Формальдегид

Физико-химические свойства и области применения. Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) – бесцветный газ с резким раздражающим запахом [48] легко окисляется до муравьиной кислоты, поэтому и получил такое название от латинского *Formica* «муравей». Впервые формальдегид был получен русским ученым Бутлеровым. Он имеет структурную формулу $\text{CH}_2=\text{O}$, молекулярную массу $M=30,03$, температуру кипения $t_{\text{кип}}=-19,2 \text{ }^\circ\text{C}$ и плавления $t_{\text{пл}}=-92 \text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде и этаноле [84]. Формальдегид широко

используется в органическом синтезе, в производстве синтетических пластмасс, лекарственных веществ, как дезинфицирующее, асептическое и дезодорирующее средство [48]. 37–50% раствор формальдегида в воде называют формалином или формолом. Формалин обладает выраженной антимикробной активностью, легко проникает в клетки и вызывает дегидратацию и коагуляцию белков, приводящую к гибели микроорганизмов. На ткани оказывает вяжущее и дубящее действие, благодаря способности отнимать воду из поверхностных слоев клетки. Формалин или его мыльный раствор (лизформ) используют для дезинфекции помещений, инструментария, обеззараживания рук [85].

Токсичность. Формальдегид способен оказывать разноплановое токсическое воздействие на живые организмы. Он раздражает слизистые оболочки глаз, горла, дыхательных путей, вызывает головную боль и тошноту. Помимо общетоксического действия у него выявлено наличие канцерогенных и сильных мутагенных свойств. В опытах на дрозофиле, некоторых бактериях и растениях выявлена прямая зависимость между концентрацией формальдегида и количеством наследственных изменений. Опыты, проведенные на белых крысах, показали наличие надотропного и эмбриотропного свойств формальдегида. Круглосуточная затравка белых крыс формальдегидом в концентрациях 1,0 и 0,012 мг/м³ оказывала влияние на эмбриональное развитие плода – увеличивалась средняя продолжительность беременности на 14-15%, уменьшалось количество плодов (в расчете на одну самку) [86]. Канцерогенные и иммунодепрессивные свойства формальдегида усиливаются в присутствии других загрязнителей городского воздуха, поэтому увеличение загрязнения атмосферного воздуха формальдегидом становится существенным фактором риска онкологии [87].

Уровни содержания в объектах окружающей среды. Формальдегид широко распространен как в природе, так и в среде обитания человека. Источниками его происхождения могут быть как природные (лесные пожары, разложение биомассы) так и антропогенные (выхлопы автотранспорта, выбросы энергетических и промышленных предприятий, эмиссия строительных и потребительских товаров) факторы [88].

Важным источником образования формальдегида являются химические реакции, происходящее в атмосфере при наличии метана и других углеводородов с участием озона, оксидов азота и углерода, а также других веществ [89]. Так, исходя из объема выбросов углеводородов от стационарных и передвижных источников, и с учетом их коэффициента трансформации ориентировочная оценка фотохимического образования формальдегида в атмосфере г. Гомеля в 2004 г. показала, что фотохимическое образование формальдегида примерно вдвое превышает выбросы от первичных источников [87]. Повышение температуры окружающего воздуха способствует, увеличению фотохимического образования формальдегида в атмосфере [89].

В РФ формальдегид является приоритетным загрязнителем воздуха крупных городов, при этом в азиатской части страны его содержание на 30% выше, чем в европейской. Это связано с большим разнообразием климата на азиатской территории, определяющим условия переноса и рассеивания примесей [90]. В странах ЕС и США формальдегид обычно не входит в национальные программы мониторинга качества атмосферного воздуха. Однако в США он включен в программу мониторинга фотохимического загрязнения воздуха PAMS и Национальную пилотную программу воздушных токсикантов. Это обусловлено тем, что в США формальдегид входит в национальный перечень воздушных токсикантов (Hazardous Air Pollutants – HAP), который включает 189 веществ, и входит в список 30 загрязняющих веществ, выбросы которых представляют большую опасность для жизни и здоровья населения [87].

Вследствие высокой растворимости в воде формальдегид легко переносится из воздуха в атмосферный аэрозоль и осадки.

В Таблице 1.4 представлены содержания формальдегида в различных типах атмосферных осадков: в интегральных пробах снежного покрова и в свежеснег выпавших осадках снега и дождя. Как видно из таблицы в странах с более теплым климатом содержание формальдегида в атмосферных осадках заметно выше. В пробах свежеснег выпавшего снега были определены большие концентрации

формальдегида, чем в пробах снежного покрова, что свидетельствует о нестойкости этого вещества [91].

Таблица 1.4. – Содержание формальдегида в атмосферных осадках

Место отбора	Тип осадков	Интервал, мкг/дм ³	Источник
Экваториальная часть Тихого океана	дождь	8-1380	[92]
Беларусь, г. Минск	снежный покров	1-103	[91]
	снег	5-175	
Россия, г. Барнаул	дождь	80-270	[93]
	снег	20-130	
	снежный покров	40-110	[94]
Мексика, г. Мехико	дождь	100-800	[95]
Китай, г. Гуйян	дождь	473,4-535,2	[96]

В водных средах формальдегид не обладает стойкостью и быстро разлагается, его высокие концентрации в поверхностных водах связаны с поступлением со сточными водами. Так максимально высокие концентрации формальдегида были обнаружены в поверхностных водах Калифорнии (США) в двух точках отбора 2100 и 7400 мкг/л в районе сбросов промышленных вод [92].

Методы определения. В зависимости от агрегатного состояния и диапазона измеряемых концентраций для определения формальдегида можно использовать различные методы (гравиметрический, титриметрический, полярографический, биохимический) [97]. В водных средах формальдегид чаще всего определяют колориметрическим методом с использованием хромотроповой кислоты или фенилгидразина после отгонки пробы [98]. Первый способ пригоден для определения высоких концентраций (от 0,05 мг/дм³), а после разбавления пробы данный способ можно использовать для определения более низких концентраций формальдегида в поверхностных и сточных водах [99]. Колориметрия с фенилгидразином удобна для определения высоких содержаний формальдегида

(свыше 1 мг/дм³), особенно в сточных водах [100]. В диапазоне концентраций от 0,025 до 0,250 мг/дм³ формальдегид можно определять фотометрическим методом с ацетилацетоном [101]. Для определения относительно низких концентраций (0,02–0,5 мг/дм³) используется более чувствительная методика флуориметрического анализа с хромотроповой кислотой после отгонки пробы. Для анализа еще более низких концентраций формальдегида от 0,002 до 10 мг/дм³ применяется методика высокоэффективной жидкостной хроматографии [102].

1.3.3 Алюминий

Физико-химические свойства и области применения. Алюминий в периодической таблице Менделеева имеет порядковый номер 13, плотность 2,699 г/см³ при 20 °С, относительную атомную массу 26,98 и температуру кипения $t_{кип}=2500$ °С и плавления $t_{пл}=660,1$ °С. Он не растворим в воде и уксусной кислоте, но хорошо растворяется в серной и соляной кислотах [84]. Представляет собой твердый, прочный, серебристо – белый металл, защищенный оксидной пленкой от взаимодействия с воздухом и водой, поэтому в чистом виде в природе не встречается. Алюминий занимает третье место по распространенности в земной коре [103] и чрезвычайно широко применяется в виде металла и сплавов в различных отраслях техники и промышленности. Исходным сырьем для производства «серебра из глины», как раньше называли алюминий, служит боксит. Эта похожая на глину порода носит название в честь местности на юге Франции Ле-Бо, где обнаружено первое ее месторождение. Если верить легенде, то первое упоминание об алюминии относится к временам Римской империи, которая на тот момент не обладала техническими средствами, позволяющими извлечь алюминий из его соединений. Только в 1825 г. Гансу Христиану Эрстеду, а в 1827 немцу Фридрику Вёлеру удалось получить в лаборатории первые граммы алюминия. В то время производство алюминия было дорогостоящим процессом, поэтому он ценился в пять раз дороже серебра, но к концу 19 века с изобретением электролитической диссоциации, цена на алюминий резко упала, а производство возросло [104]. Благодаря тому, что алюминий имеет очень малый удельный вес,

низкую температуру плавления, высокую тепло- и электропроводность, пластичность, а также декоративный вид, его применение увеличивается с каждым днем. Алюминий и его сплавы способны удовлетворить многочисленные и все возрастающие потребности современной науки и техники. Он также незаменим в бытовом хозяйстве и ювелирной промышленности.

Токсичность. Алюминий, считавшийся до середины прошлого века абсолютно инертным металлом, все чаще находит подтверждение своих токсикологических свойств, негативно влияющих на живые организмы. Высокие концентрации металла в кислых почвах угнетают корневой рост растений [105, 106]. Алюминий оказывает вредное воздействие на водную флору и фауну. Особенно к нему чувствительны одноклеточные растения и беспозвоночные животные [107]. Повышенные уровни содержания алюминия в кислых водах ($\text{pH}=5,2-5,4$) очень токсичны для рыб [108]. Из литературных источников также известно, что алюминий способствует возникновению многих неврологических нарушений [6]. Некоторые авторы утверждают, что алюминий вызывает болезнь Альцгеймера, другие находят тому опровержения, но то, что алюминий оказывает широкий спектр токсикологических воздействий на теплокровные организмы установлено на основании многочисленных научных исследований. [109, 110].

Уровни содержания в объектах окружающей среды. Источником антропогенной эмиссии алюминия являются выбросы промышленных предприятий, выпуски коммунальных и производственных сточных вод. В естественных условиях в природные воды этот элемент попадает при растворении глин, алюмосиликатов и с атмосферными осадками [103].

В составе атмосферных аэрозолей алюминий способен мигрировать на большие расстояния от источников антропогенного загрязнения [111]. При детальном изучении химического состава атмосферных осадков юга Дальнего Востока (2001–2005 гг.) было показано, что на 75–100% данный элемент концентрируется на твердой части атмосферных аэрозолей [112]. При этом его повышенные содержания в исследуемых пробах были связаны не только с

локальным загрязнением, но и с континентальным переносом из Монголии и Китая.

В Таблице 1.5 представлены уровни содержания алюминия в осадках различных районов мира. Как видно из данных таблицы, концентрации алюминия в дождевых осадках значительно выше, чем в снеге, что может свидетельствовать о преимущественном поступлении металла с подстилающей поверхности в это время года.

Таблица 1.5. – Содержание алюминия в атмосферных осадках

Место отбора	Тип осадков	Интервал, мкг/дм ³	Источник
Канада, Юго-восточное Онтарио	дождь	520–1120	[113]
	снег	70–1000	
Финляндия, Южная часть	снежный покров	61–220	[114]
Финляндия, Северная часть		16–240	
Монголия, г. Улаанбаатар	дождь	95,9–588,0	[115]
Россия, г. Барнаул	снежный покров	6–96	[116]
Россия, г. Барнаул	снежный покров	7–102	[117]
Россия, г. Барнаул	снег	0,1–1111	[118]
Россия Приморье	снег	0,9–72,1	[112]
	дождь	0,6–137,6	
Россия о. Сахалин	снег	0,5–28,7	
	дождь	0,2–67	
Россия о. Кунашир (Курилы)	дождь	<1–19,3	
Россия о. Итуруп (Курилы)	дождь	0,8–22,3	
Россия, г. Мончегорск	дождь	20–290	
Россия, п. Монды	снег	26,6	[120]
	дождь	5,2–86,0	
Россия, Карелия	снежный покров	30	[121]
Россия, Крым	дождь	1,3–460	[122]
Россия Южная Сибирь	дождь	10–80	[123]

В водной среде алюминий присутствует в растворенных, коллоидных и взвешенных формах [103, 124]. В растворенном или коллоидном состоянии он образует довольно устойчивые комплексы и обладает невысокой миграционной способностью [125, 126].

Количество растворенных форм алюминия в природных водах зависит от рН среды и концентрации гумусовых веществ. В кислых водах наблюдаются высокие концентрации Al^{3+} , в то время как при $pH > 5,5$ содержания растворенного алюминия не превышает $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [127]. Комплексообразование алюминия с гумусовыми веществами зависит от наличия в воде его основного конкурента железа: при его отсутствии степень связывания алюминия с гумусовыми веществами возрастает до 99%, при больших концентрациях железа степень закомплексованности алюминия падает до 0% [128].

Не так много работ посвящено изучению содержания и распределения алюминия в водных объектах, поскольку алюминий до недавнего времени считался инертным металлом и не вызывал особого интереса у исследователей. В поверхностных водах РФ содержание алюминия составляет от $0,001$ до 10 мг/дм^3 [129]. В реках Амурской области – ($0,02$ – $0,95 \text{ мг/дм}^3$) [130]. В поверхностных водах Карелии – $0,02 \text{ мг/дм}^3$ [121]. В водах р. Обь – ($0,010$ – $0,065 \text{ мг/дм}^3$) [131].

Содержания алюминия в речной воде зависит от природных особенностей территории, по которой протекает река. Установлено, что в поверхностных водах р. Енисей и его притоках в пределах горной тайги содержание алюминия составило ($0,041$ – $0,045 \text{ мг/дм}^3$), ниже по течению в лесостепной зоне – ($0,077$ – $0,23 \text{ мг/дм}^3$) [123].

Методы определения. Из-за широкого распространения алюминия в окружающей среде возникают проблемы, связанные с точностью его определения. Для анализа низких концентраций необходимо соблюдение условий, устраняющих высокий уровень фона алюминия (чистая комната и особо чистые реактивы, ультрачистая посуда). [132]. При определении высоких концентраций необходимо многократное разбавление пробы, что, в свою очередь, приводит к увеличению погрешности определения. Традиционным методом определения

алюминия является его колориметрическое определение с алюминоном, 8-оксихинолином, или эриохромцианом [98]. Флуориметрический метод определения с люмогаллионом более чувствительный, позволяет анализировать содержание алюминия в водных средах в широком диапазоне концентраций (0,01–50 мг/дм³). Методы атомно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой наиболее предпочтительны для определения алюминия, но более дорогостоящие. Также возможными, но не популярными методами анализа является хроматография и вольтамперометрия [133].

1.4. Экологический мониторинг в Российской Федерации

В соответствии с общепринятым определением экологический мониторинг – это информационная система наблюдений, оценки и прогноза изменений в состоянии окружающей среды, созданная с целью выделения антропогенной составляющей этих изменений на фоне природных процессов [134].

В нашей стране комплексные наблюдения за состоянием окружающей среды, согласно Федеральному закону №7 «Об охране окружающей среды» от 10 января 2002 г., выполняют федеральные органы исполнительной власти, органы исполнительной власти субъектов РФ, местные органы самоуправления и другие структуры. [135]. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации (Минприроды России) осуществляет общее руководство созданием и функционированием единой государственной системы экологического мониторинга. Данная система должна накапливать, систематизировать и анализировать информацию:

- о состоянии окружающей среды и его изменениях;
- о причинах наблюдаемых и вероятных изменений состояния (т.е. об источниках и факторах воздействия);
- о допустимости нагрузок на среду в целом и на ее отдельные компоненты;
- о существующих резервах биосферы [136].

Структурное подразделение Минприроды России Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) является основой государственной системы наблюдений за состоянием окружающей среды в РФ. Действующая в настоящее время в России система мониторинга Росгидромета предназначена для решения следующих задач:

- изучение распределения уровней содержания загрязняющих веществ в окружающей среде и их изменения во времени;
- оценка и прогноз загрязнения окружающей среды;
- обеспечение органов государственного управления, хозяйственных организаций и населения систематической и экстренной информацией об изменениях уровней загрязнения (в том числе и радиоактивного) атмосферного воздуха, почв, водных объектов под влиянием хозяйственной деятельности и гидрометеорологических условий, прогнозами и предупреждениями о возможных изменениях уровней загрязненности;
- обеспечение заинтересованных организаций материалами для составления рекомендаций в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, составления планов развития хозяйства с учетом состояния окружающей среды; определения эффективности мер по защите окружающей среды [137].

Тем не менее, в существующей системе экологического мониторинга РФ можно выделить целый ряд существенных недостатков:

В области организационной структуры и информационного обеспечения:

- ведомственная разобщённость, недостаточно чёткая координация на федеральном, региональном и локальном уровнях;
- отсутствие комплексного подхода к оценке состояния объектов окружающей среды;
- отсутствие информационного обмена между базами данных различных ведомств;
- показатели, используемые в различных ведомствах, плохо

сопоставимы [138].

Система экологического мониторинга в России не действует как единый слаженный механизм. Множественные организации, выполняющие контроль состояния одного и того же водного объекта руководствуются своими утвержденными нормами и правилами при этом их действия не дополняют друг друга. В этом случае сведение результатов в единую базу является неосуществимой задачей вследствие не только отсутствия данных в свободном доступе, но также и в противоречивости полученных результатов [139]. К сожалению, в РФ, несмотря на наличие санитарно-гигиенических и токсикологических нормативов для загрязняющих веществ в природных объектах, нет четкого перечня приоритетных веществ, определение которых необходимо для постоянного контроля и оценки качества окружающей среды [4]. К примеру, в «черный список» приоритетных загрязнителей окружающей среды, (ЕС) и (ЕРА), входит класс органических соединений – фенолы. По данным многолетнего мониторинга Росгидромета реки России загрязнены фенольными соединениями [43, 140], но постоянный мониторинг проводится только комплексного показателя качества водоемов – «летучих фенолов». При этом особо токсичные хлорированные производные фенола, входящие в «черный список» приоритетных поллютантов окружающей среды и определение которых строго обязательно для экомониторинга в зарубежных странах, в Российской Федерации практически не анализируются. Все вышеперечисленные моменты приводят к тому, что осуществление экологического мониторинга проводится исходя не из комплексного подхода к решению необходимых задач, а в зависимости от финансовых затрат и наличия соответствующего оборудования у проводящей контроль организации.

В области правового и нормативно-методического обеспечения:

- недостаточная чёткость законодательной базы и нормативно-методических документов в области нормирования, например, перечней ПДК веществ;
- отсутствие практики использования региональных нормативов ПДК;

- недостаточно обоснованные нормативы сброса и выброса загрязняющих веществ, в частности лимиты водопользования [138].

В процессе реализации Федеральной целевой программы «Чистая вода» был остро поставлен вопрос о разработке не только единых нормативов обеспечения экологической безопасности водных объектов, но и единого перечня нормируемых химических веществ в водах. Это обусловлено естественной тесной взаимосвязью единой системы «природные воды – питьевые воды – сточные воды – очищенные сточные воды – природные воды» [141].

Несмотря на то, что имеются установленные ПДК более чем на тысячу показателей для водоемов как рыбохозяйственного, так и хозяйственно – питьевого и культурно – бытового назначения, эти нормативы, к сожалению, не учитывают региональных особенностей водоемов, что приводит к тому, что ПДК некоторых химических соединений зачастую находятся на уровне или ниже их фонового значения в природных водах. В свою очередь допустимые концентрации (ДК) загрязняющих веществ, принимаемых в систему канализации, устанавливаются только местными органами самоуправления, поэтому для разных городов РФ это абсолютно неидентичные значения. Для правильного расчета нормативов допустимых концентраций (ДК) загрязняющих веществ в сточных водах предприятий при их приеме в систему городской канализации, необходимо учитывать лимитирующие факторы, связанные как с условиями выпуска очищенных сточных вод в водный объект, так и фоновыми концентрациями загрязняющих веществ в коммунальных сточных водах. [142].

Выводы по Главе 1

Обзор литературных источников показал, что одними из основных токсикантов, поступающих в поверхностные воды с селитебных и промышленных территорий, являются формальдегид, алюминий, фенол и его производные.

Загрязнение природных вод фенолами и формальдегидом чаще всего происходит вследствие выпуска в них недостаточно очищенных коммунальных и промышленных сточных вод.

По данным многих исследователей в атмосферных осадках в высоких концентрациях содержатся алюминий и фенольные соединения, откуда они напрямую или в процессе плоскостного стока с водосборной территории поступают в природные водотоки.

Поэтому необходимо изучение вклада этих источников в общее загрязнение речного стока и организация экологического мониторинга в районе крупных городов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-географическая характеристика г. Барнаула

Город Барнаул расположен на юге Западной Сибири в лесостепной зоне Западно – Сибирской равнины. С севера и востока город огибает русло реки Обь, а на западе – ленточный бор. Основан город в 1730 г., а с 1937 г. является столицей Алтайского края. В административных границах Барнаул занимает площадь равную 940 км². По состоянию на 2016 г. в городе проживает 699,5 тыс. человек [143]. Для г. Барнаула характерен резко континентальный климат, определяемый своеобразным географическим положением. Открытость со стороны Северного Ледовитого океана и полупустынных районов Средней Азии создает возможность поступления различных воздушных масс, способствующих значительной изменчивости погодных условий. По количеству выпадающих атмосферных осадков город Барнаул относится к зоне недостаточного увлажнения. Среднегодовая сумма осадков составляет 539 мм, наибольшее их количество выпадает в июле, наименьшее – в феврале-марте. Устойчивый снежный покров формируется в первой декаде ноября и разрушается в начале апреля [144].

2.2 Характеристика поверхностных вод в районе г. Барнаула

Река Обь образуется от слияния рек Катунь и Бий, которые берут свое начало в горах Алтая. По площади водосборного бассейна (2 990 000 км²) р. Обь занимает первое место среди российских рек и протекает на территории трех государств: России, Казахстана и Китая [145]. Длина реки более 3000 км и ее условно, в зависимости от особенностей водного режима, разделяют на три участка: верхний до устья р. Томь, средний до устья р. Иртыш и нижний до Обской губы [146]. Для Оби, в пределах Алтайского края, характерно смешанное питание с преобладанием снегового (49%). В апреле на реке начинается половодье, длящееся в среднем более 120 дней. Максимальный подъем уровня воды отмечается в мае–начале июня, когда тают снега и ледники горных районов.

Летне – осенняя межень охватывает август–октябрь и может прерываться только сильными дождевыми паводками [147]. Протяженность Оби вдоль г. Барнаула составляет более 60 км. На этом участке река имеет статус рыбохозяйственного водоема высшей категории. Ее водные ресурсы вблизи города используются для судоходства, орошения, рекреации, хозяйственно-питьевого водоснабжения и сброса сточных вод [148]. Основной вклад в загрязнение реки вносит коммунальное водопользование, на его долю приходится более 70 % от всего объема потребляемой городом воды [149]. Это подтверждается данными исследования влияния очищенных сточных вод на загрязнение р. Обь, включающими изучение большого количества гидрохимических показателей и загрязняющих веществ [20, 150].

Тем не менее, многолетние исследования качества вод р. Обь показывают, что, несмотря на то, что река испытывает большую антропогенную нагрузку, она еще не утратила способность к самоочищению [151, 152].

В районе г. Барнаула левым притоком р. Обь является р. Барнаулка. Протяженность ее в границах города составляет около 22 км. Общая длина реки – 207 км, площадь действующего бассейна около 4500 км² [153]. По площади бассейна она классифицируется как средняя река, но по расходу воды, относится к типу малых сибирских рек, протекающих по территории крупного города. Ее гидрологический сток на 60–80 % формируется за счет дождей и талых вод [154]. Поэтому загрязнение таких рек, в первую очередь, связано со смывом загрязняющих веществ с водосборной площади, и на основании данных по уровню загрязненности вод реки Барнаулка можно судить о существующем уровне загрязненности городской территории в черте г. Барнаула. В различные гидрологические периоды 1999–2001 гг. сотрудники ИВЭП СО РАН проводили комплексное исследование бассейна р. Барнаулка. Полученные результаты показали, что содержание органических веществ и биогенных элементов в воде р. Барнаулка увеличивается по мере продвижения от её истока к устью. Это говорит о преимущественном поступлении данных загрязняющих веществ с площади водосборного бассейна реки. Огромный вклад в загрязненность

р. Барнаулка тяжелыми металлами вносит её левый приток – р. Пивоварка, берущая свое начало вблизи района промышленных предприятий г. Барнаула [155].

2.3 Характеристика системы водоотведения г. Барнаула

Сточные воды г. Барнаула (общая протяженность канализационной сети 720 км) поступают на две канализационные очистные станции КОС-1 и КОС-2, где они проходят механическую, биологическую очистку, и после обеззараживания хлором сбрасываются в р. Обь [156]. Обе станции введены в эксплуатацию с начала 70-х годов прошлого века и не претерпели существенного изменения в технологии водоочистки.

Талые и ливневые воды с территории города без какой-либо очистки поступают в ближайшие от города водотоки (р. Пивоварка, р. Барнаулка), а также непосредственно в саму реку Обь. Отсутствие хорошо развитой системы ливневой канализации и очистных сооружений вредит благоустройству города, и наносит ущерб экологическому состоянию малых городских рек. В ливневых водах, поступающих с городской территории, концентрации химических веществ существенно превышают значения рыбохозяйственных нормативов [157].

2.4 Пробоотбор, пробоподготовка и инструментальный анализ

Отбор и консервация проб, пробоподготовка, инструментальный анализ и интерпретация полученных результатов являются обязательными составляющими экоаналитического контроля любого природного объекта. Успешное выполнение экоаналитического контроля в равной степени зависит от каждой из этих составляющих, поэтому, ошибки, допущенные на начальных стадиях, в последующем не исправляются, а только суммируются при переходе от одной стадии к другой [139]. Результаты многих исследований показывают, что стадия лабораторного анализа водной пробы, как правило, характеризуется меньшей погрешностью, чем стадии отбора пробы, ее консервации и хранения [158]. При этом стадия отбора пробы является первой в цепи последовательных шагов

эколого-аналитического контроля и ее нужно рассматривать как стадию, в значительной степени определяющую правильность всех последующих работ, т.к. если она выполнена неправильно, то выполнение других стадий просто не имеет смысла [159].

В Российской Федерации существуют как национальные нормативные документы в области государственного контроля качества вод, так и издания, учитывающие требования международных стандартов ИСО (ISO - Международная организация по стандартизации). Общие требования к отбору и консервации проб водных объектов изложены в ГОСТ 31861-2012 [160], который является переводом на русский язык соответствующего стандарта ИСО [161], и в ГОСТ 17.1.5.05-85, разработанном еще Госстандартом СССР [162]. Также на территории РФ действуют руководящие документы (РД) и рекомендации по отбору проб воды и атмосферных осадков, утвержденные Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет).

Пробоподготовка также является сложной и трудоемкой стадией экоаналитического контроля, занимающей в среднем более 60% суммарного времени лабораторного анализа. Слишком разбавленные или концентрированные, а также многокомпонентные образцы зачастую необходимо подвергнуть ряду специфических процедур, чтобы провести дальнейшее исследование на имеющейся аналитической аппаратуре. В связи с этим стадия пробоподготовки составляет более 45% погрешности анализа [163].

Выбор метода контроля, прежде всего, зависит от поставленных задач и возможности аналитической лаборатории. Для определения качества поверхностных вод по комплексному показателю – летучие фенолы, можно использовать несложные и легкодоступные методы спектрофотометрии или флуориметрии на сравнительно простом аналитическом оборудовании. Идентификация токсичных органических веществ (хлорированные фенолы), для которых установлены крайне низкие пределы допустимых концентраций, требует применения высокоселективных и высокочувствительных методов хроматографического анализа и дорогостоящего оборудования.

Последним этапом экоаналитического контроля является интерпретация результатов, процесс позволяющий трансформировать полученные данные в объективную и доступную для понимания информацию.

2.4.1 Отбор проб

Как многие крупные города, Барнаул характеризуется большим скоплением антропогенных источников загрязняющих веществ на ограниченной территории, поэтому в зоне его влияния как внутри, так и на прилегающих территориях отмечается напряженное экологическое состояние. Возрастающее загрязнение воздушного бассейна, выпуски сточных бытовых и промышленных вод, несанкционированные свалки промышленно-бытовых отходов, находящиеся в пределах водоохраных зон, являются основными антропогенными источниками, которые ухудшают качество водных объектов. Исходя из этого, для комплексной оценки влияния территории г. Барнаула на загрязнение поверхностных вод р. Обь, нами была разработана схема отбора проб с максимальным учетом всех городских источников загрязнения (Рисунок 2.1). Для определения эмиссии изучаемых поллютантов с городской территории в окружающую среду проводили отбор проб атмосферных осадков на площадке здания ИВЭП СО РАН в течение 2014–2016 гг. Отбор проб снежного покрова, с учетом розы ветров, проводили в фоновых точках (расположенных вне зоны влияния города), в русле, пойме реки (для учета загрязнения акватории) и в черте города (для оценки загрязнения городской водосборной территории). Городские точки отбора проб снежного покрова выбирали в зависимости от влияния на них промышленных, селитебных зон и участков с интенсивным движением автотранспорта. Канализационные сточные воды отбирались в коллекторных колодцах (в которые поступают только коммунальные сточные воды) в разных районах города, чтобы представить объективную картину загрязнения от жилищно-коммунального хозяйства города.

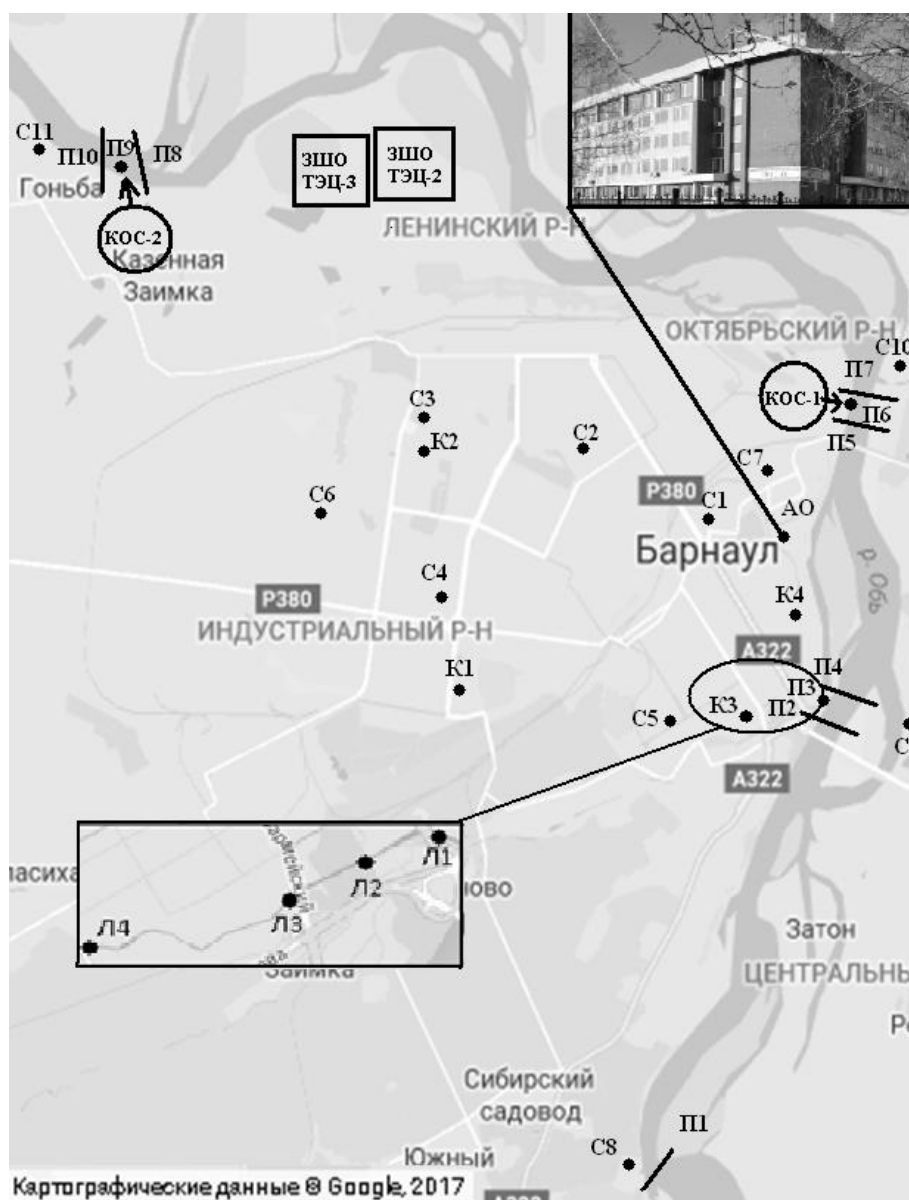


Рисунок 2.1. – Карта-схема отбора проб

П1–П10 – природная вода; К1–К4 – сточная вода; Л1–Л4 – ливневая вода; С1–С11 – снежный покров; АО – атмосферные осадки

Для оценки эффективности очистки КОС пробы смешенных сточных вод (коммунальных и промышленных) отбирали на входе, выходе и различных этапах очистки на КОС. Пробы ливневых вод отбирали из ливневой канализации, имеющей выпуски в р. Барнаулка, после прохождения обильных осадков в теплый сезон 2014–2016 гг.

Контроль состояния поверхностных вод р. Обь, в районе г. Барнаула, проводили с учетом изменения антропогенной нагрузки на разных ее участках, принимая во внимания основные источники загрязнения. Отбор проб включал

точки сравнения (не испытывающие заметного влияния города), а также точки максимального и остаточного городского влияния. Отбор воды в русле реки проводили стеклянным батометром на трех вертикалях и трех глубинах (0,2 h, 0,6 h, и 0,8 h), в зимнюю межень отбор проводили только на глубине 0,2 h (где h – высота водного столба) (Рисунок 2.2).

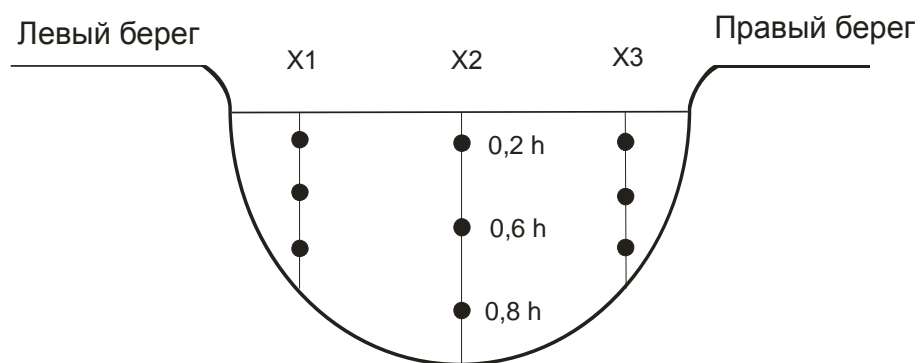


Рисунок 2.2 – Схема отбора репрезентативной пробы воды в речном створе.

Створ П₁ (Рисунок 2.1) выбран в качестве фонового, он расположен в 7 км выше по течению от г. Барнаула. Створы П₂ и П₄, расположены в 100 м выше и ниже устья протекающей по городской территории р. Барнаулка (точка П₃), характеризуют ее вклад в загрязнение вод р. Обь. Для оценки влияния очищенных стоков на качество вод р. Обь были выбраны створы П₅, П₇, П₈, П₁₀, расположенные в 100 м выше и ниже выпусков очищенных сточных вод с КОС, а также точки непосредственно в месте выпусков с КОС (П₆ и П₉). В зависимости от гидрологического периода варьировалось количество точек отбора водных проб в определенных створах наблюдения.

Из батометра водные пробы отбирали в чистую сухую посуду (для определения алюминия в пластиковые бутылки, для определения органики в бутылки из темного стекла), предварительно несколько раз ополоснутую водой отбираемой пробы. Бутылки набирали по самое горлышко, не допуская попадания воздуха внутрь. Объем отбираемой пробы для определения органических веществ составлял не менее 2 л (1 л для определения фенола и его хлорированных производных и 1 л для летучих фенолов и формальдегида), для алюминия – 0,1 л. Отобранные пробы доставляли в течение двух часов в лабораторию. Для

определения растворенных форм алюминия пробу фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм в атмосфере инертного газа аргона, а затем подкисляли в зависимости от метода определения соляной (флуориметрия) или азотной (атомная абсорбция) кислотами (марки о.с.ч.) до $\text{pH} \leq 2$. Органические вещества определяли в нефилтрованных пробах.

Сточную воду отбирали 3-х литровым эмалированным бидоном в 10 л эмалированное ведро, перемешивали и разливали в соответствующую посуду. Пробы сточных вод г. Барнаула отбирали в 4-х коллекторных канализационных колодцах в разных районах г. Барнаула. Для оценки суточной динамики загрязняющих веществ отбор проб воды из канализационных колодцев, а также отбор проб на входе, разных этапах очистки и выходе КОС-1 и КОС-2 проводили четыре раза в течение дня (в 9-00; 14-00; 18-00; 21-00 часов). Для исследования сезонной динамики загрязняющих веществ, как в колодцах, так и на КОС отбор проб проводили в различные периоды года: зимой, весной и летом.

Отбор снежного покрова проводили в 2011–2016 гг. в момент максимального снегонакопления (начало марта). Отбор проводили методом конверта на всю глубину залегания снега, в качестве пробоотборника использовали пластиковую трубу с площадью сечения 0,03 м². Снежные пробы доставляли в лабораторию, где перед анализом таяли их при комнатной температуре. Дополнительно в 2013 и 2015 гг. проводили отбор проб снега из снегоотвалов, расположенных на берегах городских рек - Барнаулка и Пивоварка.

2.4.2 Методы определения фенолов, формальдегида и алюминия (III)

Анализ отобранных проб проводили в аккредитованной лаборатории Химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН на поверенных приборах по аттестованным методикам измерения. Проверку правильности и точности определения проводили с помощью метода добавок с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) исследуемых веществ. Возможные ошибки, связанные с загрязнением при отборе, транспортировке, фильтрации

оценивали с помощью «полевого» контрольного опыта, а ошибки, связанные с пробоподготовкой, - с помощью «лабораторного» контрольного опыта.

2.4.2.1 Определение фенола и его хлорированных производных методом ВЭЖХ

Определение содержания фенола и его хлорированных производных проводили на хроматографе SHIMADZU HPLC-10Avp с применением спектрофотометрического детектора SPD-10AVp и хроматографической колонки Диасфер-110-C10CN, 5 мкм. В основу анализа была положена методика, разработанная аналитическим центром ЗАО «Роса» [164]; прошедшая валидацию и адаптацию в Химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН.

Параметры работы хроматографической системы: длина волны: 280 нм, скорость потока 1,0 мл/мин, изократический режим элюирования. Время хроматографического анализа смеси фенолов - 25 мин. Элюент готовили путем смешивания ультрачистой воды (MQ water) и 0,15% раствора ортофосфорной кислоты в ацетонитриле (осч., 1 сорт, НПК «Криохром») в соотношении 25:75 соответственно.

Градуировочные кривые строили по шести эталонным растворам фенола и хлорфенолов, концентрацией (0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 3,0; 5,0 мкг/дм³), приготовленных из СОП фенола и хлорированных фенолов НПО «Экрос». Для пентахлорфенола калибровочную кривую строили по пяти эталонным растворам (0,5; 1,0; 2,5; 3,0; 5,0 мкг/дм³). Полученные градуировочные графики линейны во всем диапазоне заданных концентраций, и имеют коэффициент корреляции более $(R) = 0,98$. Предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций представлен в Таблице 2.1. Достоверность, правильность и воспроизводимость результатов анализа проверяли методом добавок с использованием аттестованных растворов фенола и его хлорированных производных (Таблица 2.2), За конечный результат принимали среднее значение трех параллельных определений.

Таблица 2.1 – Предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций фенолов

Показатель	Диапазон концентраций, мкг/дм ³	Предел обнаружения, мкг/дм ³
Фенол	(0,1-5,0)	0,01
2-хлорфенол	(0,1-5,0)	0,02
2,6-дихлорфенол	(0,1-5,0)	0,01
2,4-дихлорфенол	(0,1-5,0)	0,02
2,4,6-трихлорфенол	(0,1-5,0)	0,01
2,4,5-трихлорфенол	(0,1-5,0)	0,03
Пентахлорфенол	(0,5-5,0)	0,03

Таблица 2.2 – Оценка правильности определение фенолов в природной воде методом «введено-найдено»

Показатель	Концентрация в пробе, мкг/дм ³	«введено», мкг/дм ³	«найдено», мкг/дм ³	Степень обнаружения, %
Фенол	0,8	0,1	0,92	100
		2,5	3,23	
		5,0	5,85	
2-хлорфенол	0,3	0,1	0,39	98
		2,5	2,74	
		5,0	5,21	
2,6- дихлорфенол	< 0,1	0,1	0,09	99
		2,5	2,61	
		5,0	5,10	
2,4- дихлорфенол	< 0,1	0,1	0,11	102
		2,5	2,42	
		5,0	4,89	
2,4,6- трихлорфенол	0,2	0,1	0,29	100
		2,5	2,81	
		5,0	5,22	
2,4,5- трихлорфенол	0,1	0,1	0,21	102
		2,5	2,64	
		5,0	5,08	
Пентахлорфенол	< 0,1	0,5	0,52	99
		2,5	2,37	
		5,0	4,87	

Полученные нами данные успешно прошли процедуру контроля правильности и стабильности результатов измерений используемой в работе методики. Это подтверждает тем, что средняя степень обнаружения различных концентраций введенного компонента составляет от 98% до 102%. [165].

2.4.2.2 Определение летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) методом флуориметрии

Летучие фенолы, формальдегид и алюминий (III) определяли флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат 02-3М» по соответствующим методикам анализа, разработанным компанией ООО «Люмекс-маркетинг» (г. Санкт-Петербург).

Летучие фенолы определяли экстракцией пробы бутилацетатом и последующей рекстракцией в водный раствор гидроксида натрия, после перегонки с водяным паром.

Формальдегид определяли по изменению интенсивности флуоресценции при прохождении реакции с аммиаком и 1,3-циклогександионом. Для сточных вод проводили предварительное отделение формальдегида от мешающих компонентов пробы отгонкой.

Алюминий определяли по изменению интенсивности флуоресценции при образовании комплексного соединения с люмогаллионом в среде ацетатного буфера (рН 4,8–4,9) в присутствии маскирующего агента (аскорбиновой кислоты).

В таблице 2.3 приведены диапазоны концентраций определяемых компонентов в соответствии с нормативными документами. Для каждой методики нижняя граница диапазона измерений является пределом их обнаружения.

Таблица.2.3 – Флуориметрический анализ водных проб

Определяемый показатель	Диапазон измерений, мг/дм ³	Нормативный документ
Летучие фенолы	0,0005-25	[166]
Формальдегид	0,02-5	[167]
Алюминий (III)	0,01-50	[168]

Правильность и воспроизводимость определения летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) проверяли методом добавок с помощью аттестованных растворов. За окончательный результат принимали среднее значение двух параллельных определений (Таблица 2.4).

Таблица 2.4. – Определение правильности фенолов, формальдегида и алюминия методом «введено-найдено» в природной воде р. Обь

Определяемый показатель	Концентрация в пробе, мг/дм ³	Добавка, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	Степень обнаружения, %
Летучие фенолы	0,0007	0,0005	0,0013	108
	0,001	0,001	0,002	100
Формальдегид	0,04	0,05	0,09	100
	0,020	0,025	0,48	107
Алюминий (III)	0,10	0,05	0,16	107
	0,06	0,05	0,12	109

ГЛАВА 3 СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛОВ, ФОРМАЛЬДЕГИДА И АЛЮМИНИЯ (III) В ПОВЕРХНОСТНЫХ, СТОЧНЫХ, ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ, АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ И СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. БАРНАУЛА

3.1. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в поверхностных водах р. Обь

Так как р. Обь в районе г. Барнаула имеет статус водного объекта рыбохозяйственного значения высшей категории для оценки уровня ее загрязненности фенолами, формальдегидом и алюминием было проведено сравнение содержания данных показателей с законодательно регламентированными предельно допустимыми концентрациями для вод рыбохозяйственного значения (ПДК_{р.х.}). Поскольку для такого показателя как летучие фенолы не существует рыбохозяйственного норматива, для оценки их содержания в воде р. Обь использовали значение ПДК_{р.х.} для индивидуального вещества – фенол. Полученные результаты, характеризующие вариацию содержания фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула за период исследования 2011-2016 гг., представлены в Таблице 3.1.

Среднегодовое содержание формальдегида в речной воде не превышает значения ПДК_{р.х.}, в то время как содержание алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула соизмеримо с величиной ПДК_{р.х.} (исключение составляет 2014 г., в котором пробы были отобраны только в один гидрологический период - зимнюю межень). Превышения ПДК_{р.х.} по алюминию (III) наблюдаются в 2011 и 2015 гг., что связано с увеличением водности реки в это время. Для летучих фенолов, напротив, в более полноводные годы отмечается уменьшение среднегодового значения. Превышение среднегодового содержания хлорированных фенолов относительно ПДК зафиксировано для 2-хлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола.

В половодье наблюдались максимально высокие концентрации алюминия (III), превышающее ПДК_{р.х.} во всех точках отбора, что может свидетельствовать о его преимущественном поступлении с поверхностным

стоком. Содержание органических веществ было заметно выше в зимнюю межень. Это, прежде всего, связано с уменьшением деструкционной активности микроорганизмов, вследствие понижения температуры воды и отсутствием аэрации [169] (Рисунок 3.1).

Таблица 3.1. – Среднегодовое содержание и интервалы варьирования фенольных соединений, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула в период 2011-2016 гг.

Показатель, мкг/дм ³	Годы исследования						ПДК _{р.х.}
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
Алюминий (III)	$\frac{17-197}{44}$	$\frac{<10-82}{37}$	$\frac{<10-110}{29}$	$\frac{<10-10}{5}$	$\frac{<10-114}{46}$	$\frac{<10-51}{24}$	40
Формальдегид	<20	$\frac{<20-163}{31}$	$\frac{<20-55}{28}$	$\frac{<20-80}{42}$	$\frac{<20-160}{46}$	$\frac{<20-59}{33}$	100
Летучие фенолы	$\frac{<0,5-1,0}{0,3}$	$\frac{<0,5-4,5}{0,8}$	$\frac{<0,5-12,3}{1,7}$	$\frac{<0,5-0,6}{0,3}$	<0,5	$\frac{<0,5-1,1}{0,5}$	1
Фенол	$\frac{<0,1-0,2}{0,1}$	$\frac{<0,1-1,2}{0,8}$	$\frac{<0,1-2,4}{1,2}$	н.д.	н.д.	н.д.	1
2-хлорфенол	$\frac{<0,1-0,3}{0,1}$	$\frac{<0,1-0,6}{0,2}$	$\frac{<0,1-0,9}{0,4}$	н.д.	н.д.	н.д.	0,1
2,4-дихлорфенол	<0,1	<0,1	$\frac{<0,1-0,2}{0,1}$	н.д.	н.д.	н.д.	0,1
2,6-дихлорфенол	<0,1	<0,1	<0,1	н.д.	н.д.	н.д.	н.н.
2,4,5-трихлорфенол	$\frac{<0,1-0,2}{0,1}$	$\frac{<0,1-0,5}{0,2}$	$\frac{<0,1-0,2}{0,1}$	н.д.	н.д.	н.д.	н.н.
2,4,6-трихлорфенол	$\frac{<0,1-0,4}{0,2}$	$\frac{<0,1-0,3}{0,2}$	$\frac{<0,1-0,6}{0,3}$	н.д.	н.д.	н.д.	0,1
Пентахлорфенол	<0,1	<0,1	<0,1	н.д.	н.д.	н.д.	0,5

в числителе размах варьирования, в знаменателе среднее значение; н.д.- исследования не проводились; н.н.- не нормируется.

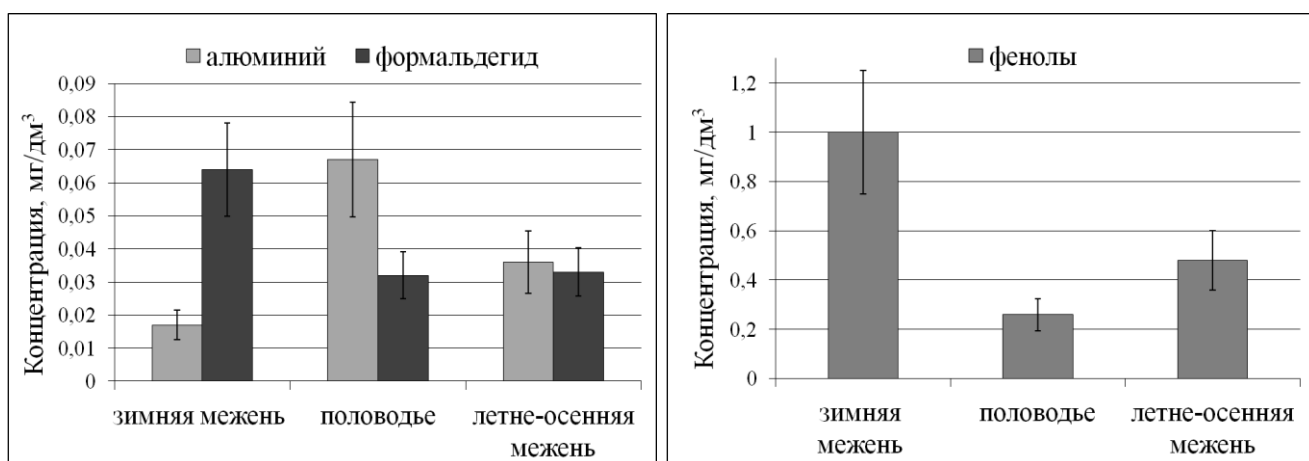


Рисунок 3.1 – Среднесезонные концентрации летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) в водах р. Обь в районе г. Барнаула

При рассмотрении пространственного распределения исследуемых веществ можно отметить, что в створе П₁ (выше г. Барнаула здесь и далее обозначение створов согласно Рисунку 2.1) содержание летучих и хлорированных фенолов ниже предела обнаружения инструментального метода. Концентрации формальдегида в данном створе также минимальны и не превышают ПДК_{р.х.} Исключение составляет алюминий (III), повышенное содержание которого наблюдается в створах П₁ и П₂. Поступление этого элемента в реку возможно в результате плоскостного смыва с поверхности суглинистых почв левого берега р. Обь. Это подтверждается результатами исследования содержания алюминия (III) в поперечном разрезе створа П₁ (Рисунок 3.2).

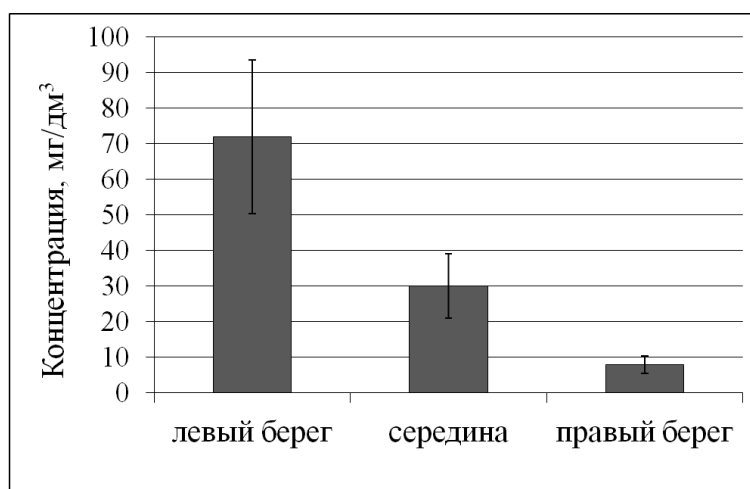


Рисунок 3.2 – Содержание алюминия (III) в створе П₁ в зависимости от места отбора (здесь и далее обозначение створов согласно Рисунку 2.1)

Превышение содержания алюминия (III) также характерно для точки П₈ (выше выпуска КОС-2), расположенной ниже впадения протоки Малый Балдин, в которую поступают стоки с территории золошлакоотвалов ТЭЦ- 2 и ТЭЦ-3 (Рисунок 3.3).

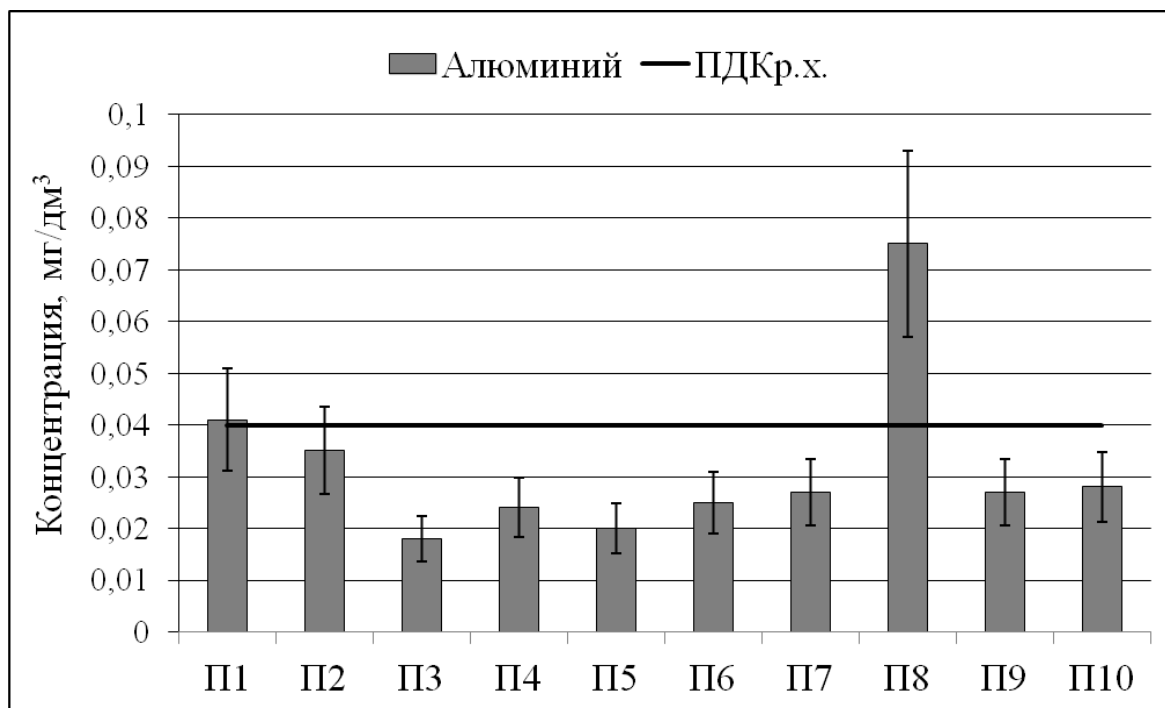


Рисунок 3.3 – Среднее значение среднегодового содержания алюминия (III) в водах р. Обь, включая устье р. Барнаулка в 2011-2016 гг.

В точках П₃ (устье р. Барнаулка), П₆ (вблизи выпуска КОС-1) и П₉ (вблизи выпуска КОС-2) были определены максимально высокие концентрации летучих и хлорированных фенолов, а также формальдегида (Рисунок 3.4 и 3.5). Из хлорированных производных фенола в речных пробах выше ПДК_{р.х.} были обнаружены 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,5-трихлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол в точках П₃, П₆ и П₉. Содержание остальных хлорфенолов было ниже предела обнаружения хроматографического метода (Рисунок 3.6).

Точка П₃ (устье р. Барнаулка) характеризует суммарное поступление загрязняющих веществ с территории города как через ливневую канализацию, выпуски которой принимает р. Барнаулка, так и с промышленными и хозяйственно-бытовыми стоками. Точки П₆ и П₉ (выпуски КОС-1 и КОС-2)

отражают загрязняющее влияние города от выпуска недостаточно очищенных канализационных сточных вод.

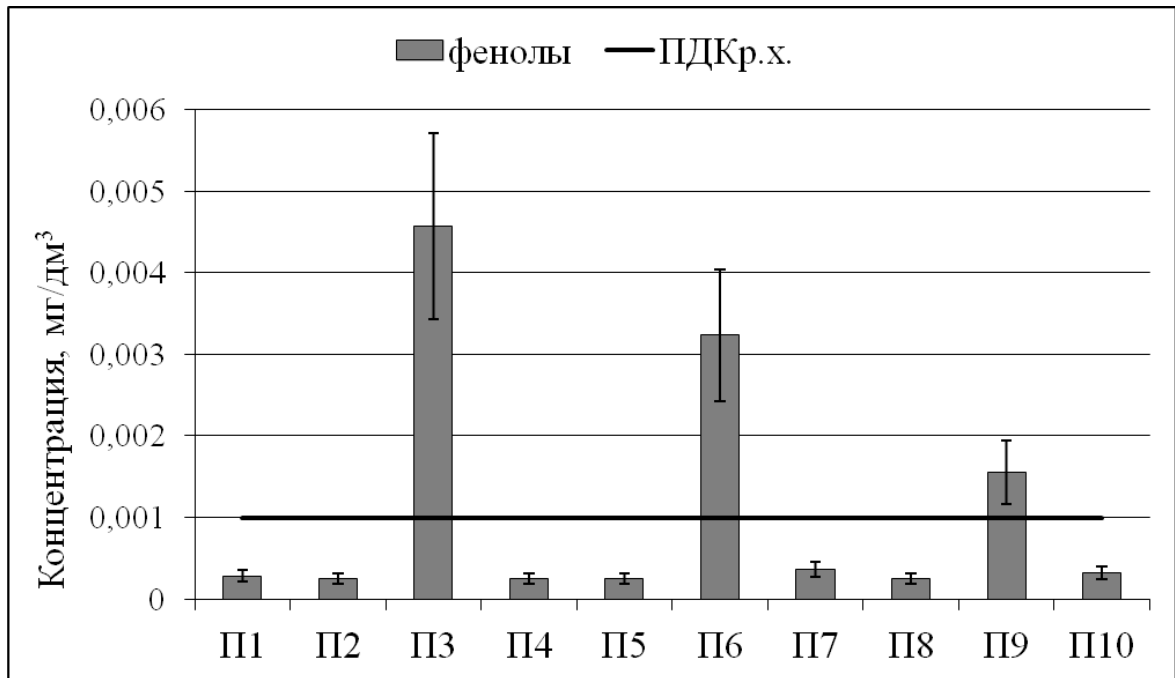


Рисунок 3.4 – Среднее значение среднегодового содержания летучих фенолов в водах р. Обь и устье р. Барнаулка в 2011-2016 гг.

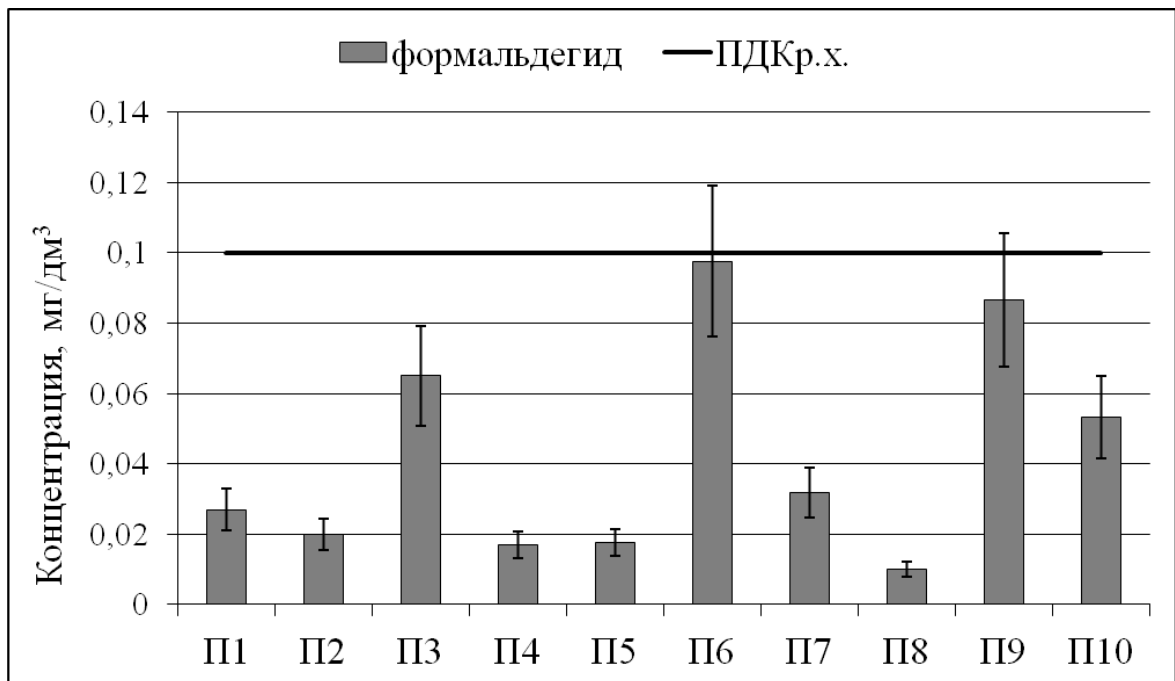


Рисунок 3.5 – Среднее значение среднегодового содержания формальдегида в водах р. Обь, включая устье р. Барнаулка в 2011-2016 гг.

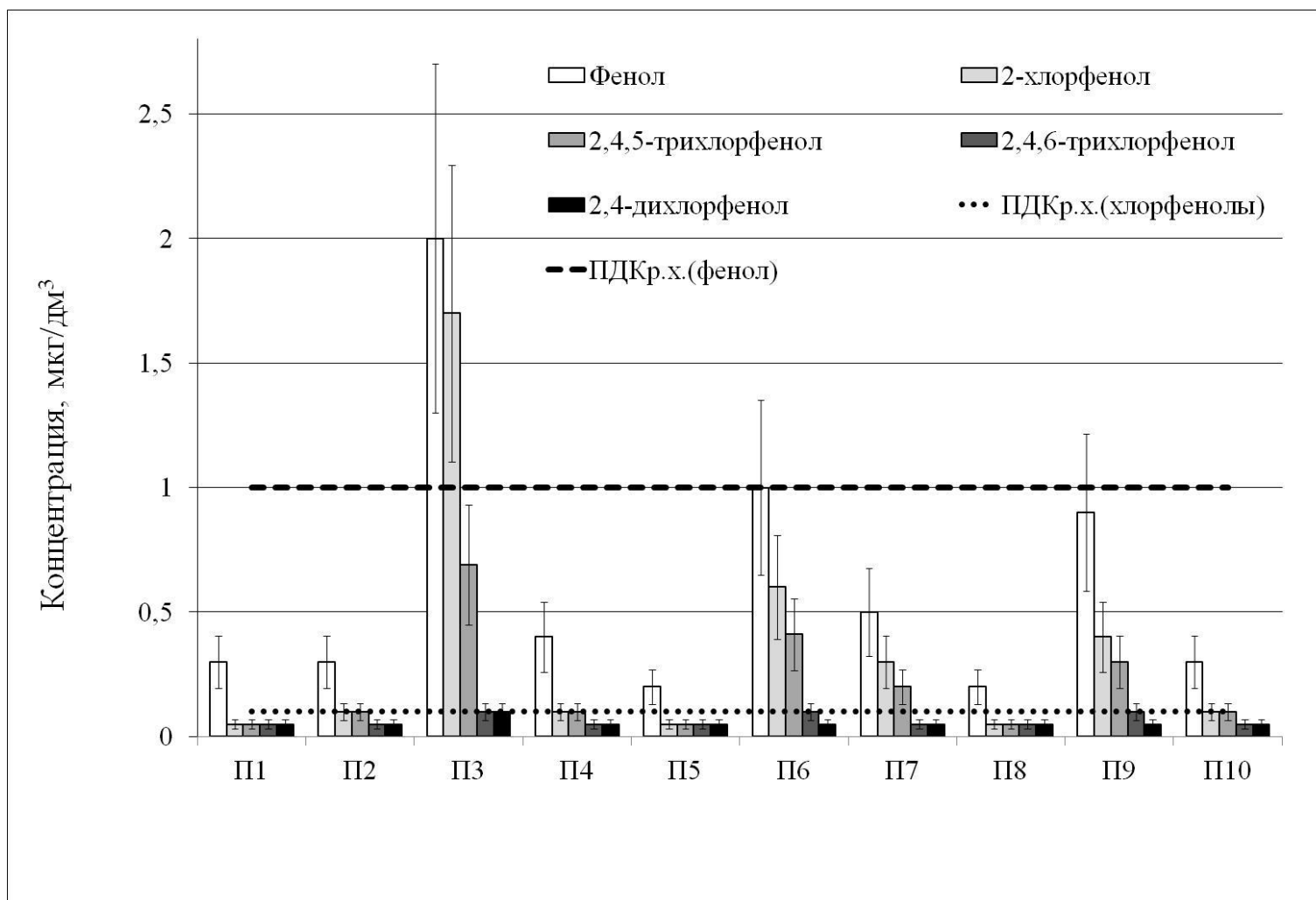


Рисунок 3.6 – Среднее значение среднегодового содержания фенола и его хлорированных производных в р. Обь в период 2011-2013 гг.

Таким образом, содержание алюминия (III), фенолов и формальдегида в р. Обь подвержено сезонным изменениям. Более высокие концентрации алюминия (III) наблюдаются в половодье и летне-осеннюю межень, а фенолов и формальдегида – в зимнюю межень. Концентрации исследуемых загрязняющих веществ, превышающие действующие рыбохозяйственные нормативы, обнаружены в точках, подверженных антропогенному влиянию (вблизи выпусков с КОС, смывов с золошлакоотвалов ТЭЦ, а также в устье р. Барнаулка, в которую поступают ливневые стоки с городской территории). Однако выше г. Барнаула содержание фенолов и формальдегида было ниже предела инструментального определения, за исключением алюминия (III), концентрации которого в паводковый период достигали 2 ПДК_{р.х.}.

3.2. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в атмосферных осадках

Для изучения эмиссии исследуемых соединений в окружающую среду г. Барнаула анализировали содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в атмосферных осадках, играющих исключительно важную роль в гидрохимическом балансе речного стока [170]. Данные средневзвешенных за месяц значений определяемых показателей и количество выпавших за месяц осадков в течение периода исследования 2014-2016 гг., представлены на Рисунках 3.7–3.9. Для формальдегида характерна прямая, а для алюминия (III) обратная зависимость между их содержанием и количеством выпавших осадков. В отличие от алюминия (III) и летучих фенолов для формальдегида присуще сезонное изменение концентрации в атмосфере. Высокое содержание формальдегида, в 2-3 раза превышающее значения ПДК_{р.х.}, наблюдается в теплый сезон года, когда под действием множества факторов (загазованность, повышение температуры, ультрафиолетовое излучение и т.п.) он способен образовываться из других органических соединений. В то время как содержание летучих фенолов, как в дождевых, так и в снеговых пробах атмосферных осадков сравнительно одинаково (в пределах погрешности метода анализа) и в среднем превышает

ПДК_{р.х.} в 7-8 раз. Это может свидетельствовать о постоянной эмиссии фенольных соединений в атмосферу г. Барнаула. Превышающие или достигающие ПДК_{р.х.} значения содержания алюминия (III) отмечены в холодный сезон года и связаны в основном с уменьшением объема выпавших в это время осадков.

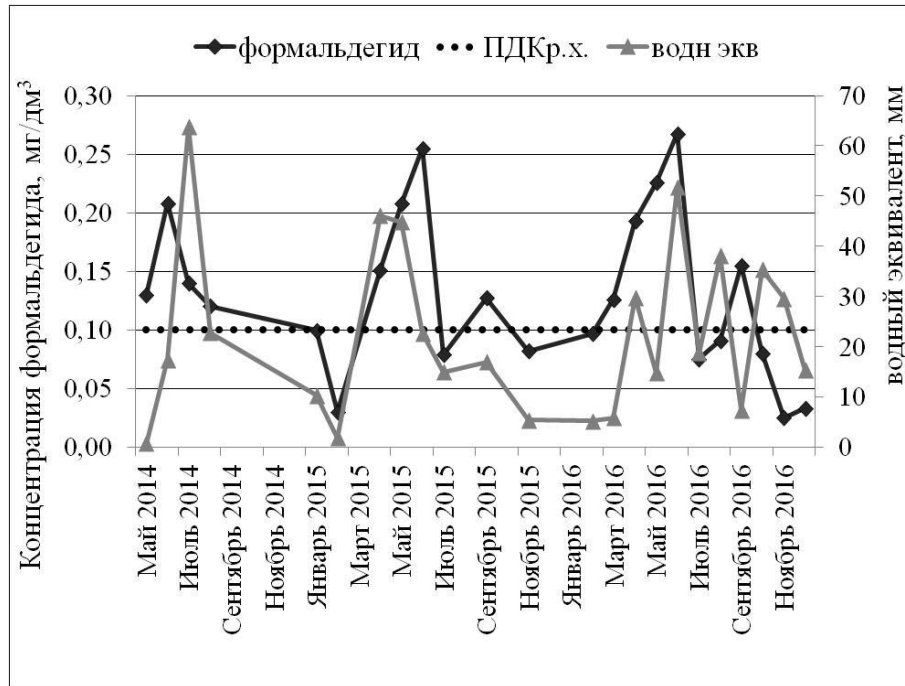


Рисунок 3.7 – Средневзвешенное за месяц значение содержания формальдегида в атмосферных осадках г. Барнаула и их количество за период 2014-2016 гг.

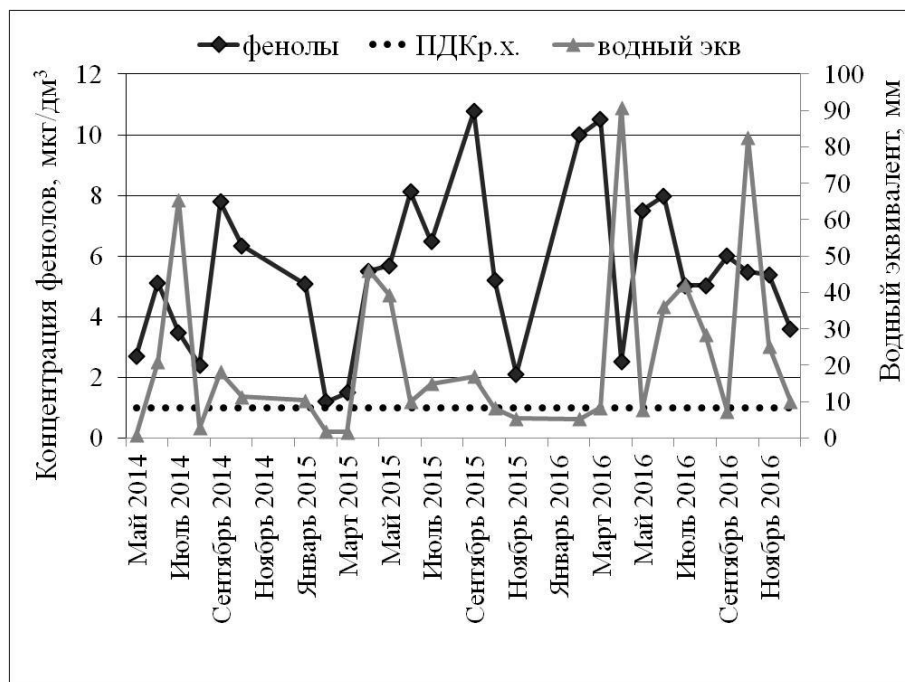


Рисунок 3.8 – Средневзвешенное за месяц значение содержания летучих фенолов в атмосферных осадках г. Барнаула и их количество за период 2014-2016 гг.

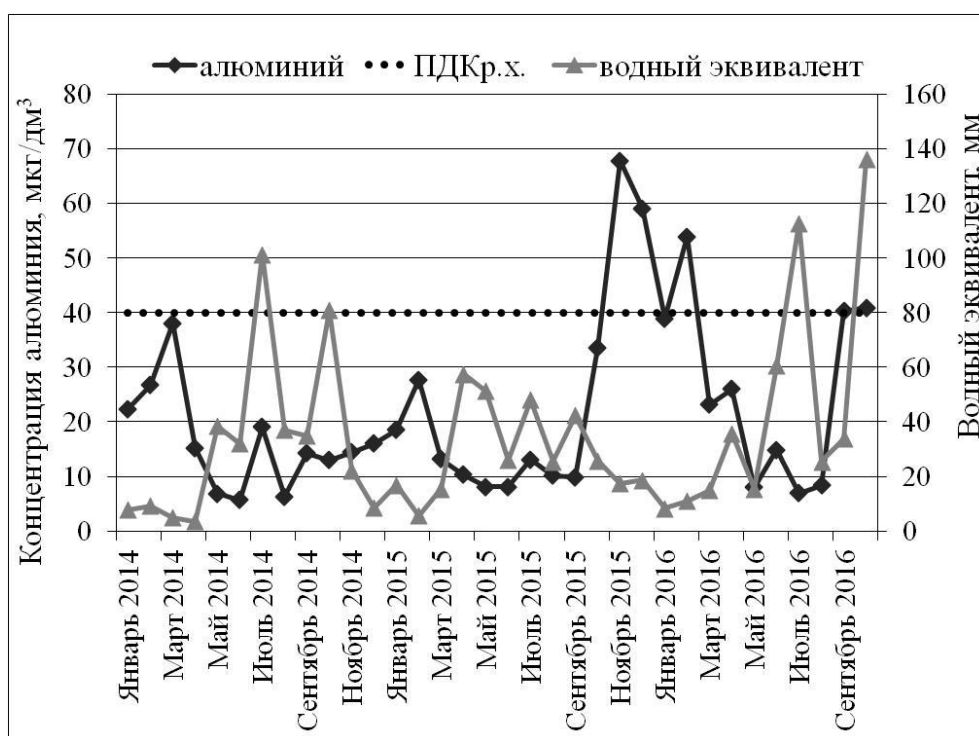


Рисунок 3.9 – Средневзвешенное за месяц значение содержания алюминия в атмосферных осадках г. Барнаула и их количество за период 2014-2016 гг.

3.3 Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в снежном покрове г. Барнаула

Снежный покров в среднем почти на 50% обеспечивает формирование речного стока р. Обь [171]. Поэтому за короткий период снеготаяния с водосборной площади в реку Обь происходит максимальный смыв загрязняющих веществ. Вследствие этого изучение содержания химических элементов и соединений в снежном покрове является исключительно важной информацией, как для прогноза качества речных вод, так и для оценки нагрузки на водные объекты. При этом дополнительно можно оценивать воздействие антропогенных (выбросы промышленности, выхлопы автомобилей, городские пожары) и атмосферных (температура, направление ветра, солнечная энергия) факторов и протекающие в снегу физико-химические процессы, которые оказывают огромное влияние на накопление и уровень содержания загрязняющих веществ в снежном покрове. [172].

Результаты анализа проб талой воды снежного покрова г. Барнаула (С₁–С₇), в русле и пойме р. Обь (С₈–С₁₁) на содержание фенола и его хлорированных производных представлены на Рисунке 3.10

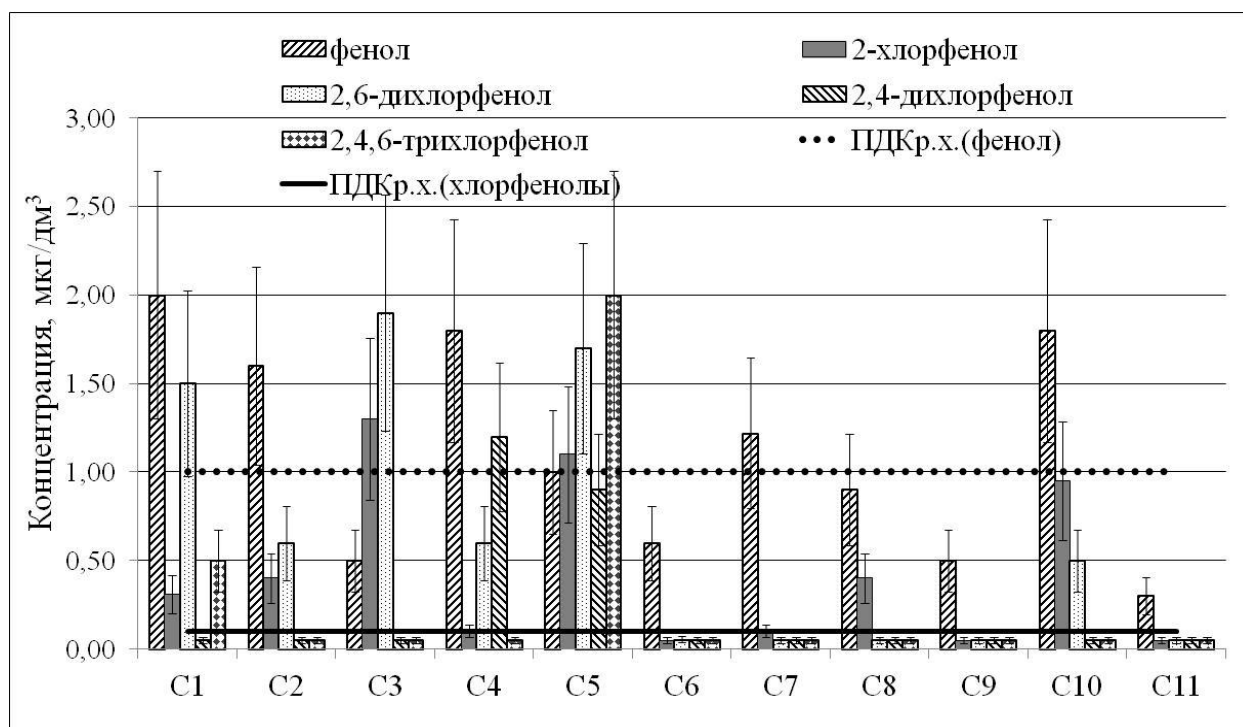


Рисунок 3.10 – Содержание фенола и его хлорированных производных в талой воде городского снежного покрова в русле и в пойме р. Обь за зимний период 2012-2013 гг. (согласно Рисунку 2.1)

В талой воде снежного покрова были определены 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,6-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол в концентрациях до 20 раз превышающих ПДК_{р.х.}. Содержание остальных хлорфенолов было ниже предела обнаружения хроматографического метода. Максимально высокие суммарные концентрации хлорированных фенолов были найдены в городских точках (С₁, С₃, С₄, С₅), а также в точке расположенной в пойме р. Обь (С₁₀). Точки С₁ и С₄ находятся вблизи крупных транспортных магистралей г. Барнаула. Точки С₃ и С₅ подвержены влиянию промышленных зон города. Вблизи точки С₁₀ проходит федеральная трасса и железнодорожные пути.

Среднегодовое содержание летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) в снежном покрове за 4 зимних периода (с 2012 по 2016 гг.) представлено на Рисунке 3.11 и 3.12. Суммарное содержание органических

соединений (формальдегида, хлорированных и летучих фенолов) в пробах талой воды городского снежного покрова выше, чем в пробах, отобранных в пойме и русле р. Обь в районе г. Барнаула. Исключением является точка С₁₀ (р. Обь выше КОС-1), в которой наблюдаются максимальные концентрации всех загрязняющих компонентов за весь период наблюдения.

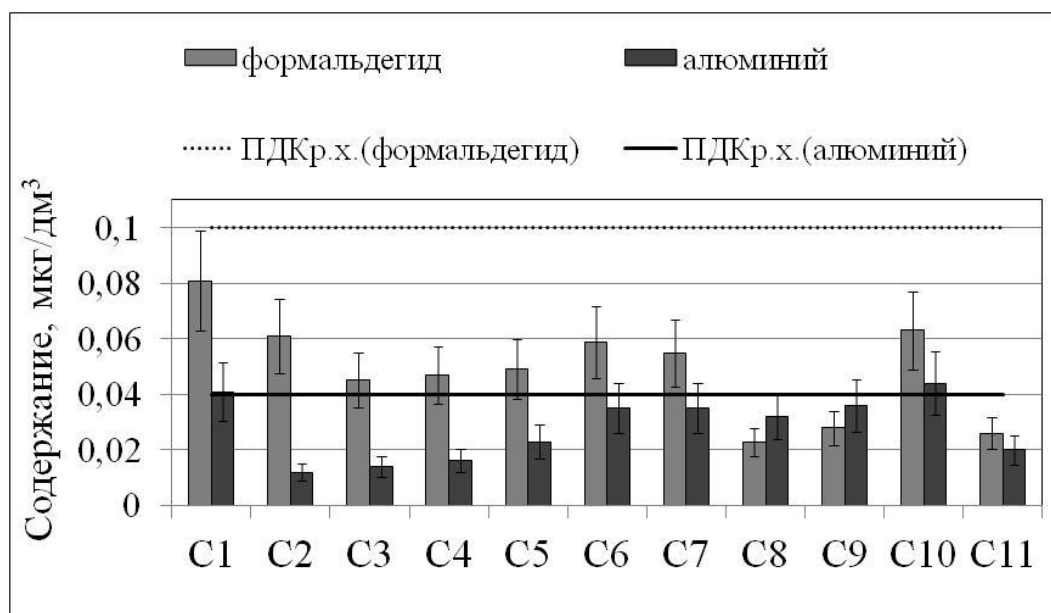


Рисунок 3.11 – Среднегодовое содержание формальдегида и алюминия (III) в талой воде снежного покрова г. Барнаула, русла и поймы р. Обь за зимние периоды 2012–2016 гг. (согласно Рисунку 2.1)

Согласно литературным данным, с береговых склонов при определенных метеорологических условиях происходит сток воздуха с возвышенной части в речные долины [173]. Наиболее интенсивно этот процесс будет происходить вдоль дорожной выемки, вблизи которой как раз находится исследуемая точка [174]. Рядом с данной точкой также проходит железная дорога и федеральная автомобильная трасса, а противоположный правый берег р. Обь является излюбленным местом барнаульских рыбаков, оставляющих после себя мусор и пищевые отходы. Таким образом, прослеживается техногенное загрязнение атмосферы и снежного покрова г. Барнаула в первую очередь фенольными веществами, содержание которых превышает нормативы (ПДК_{р.х.}), установленные для природных вод.

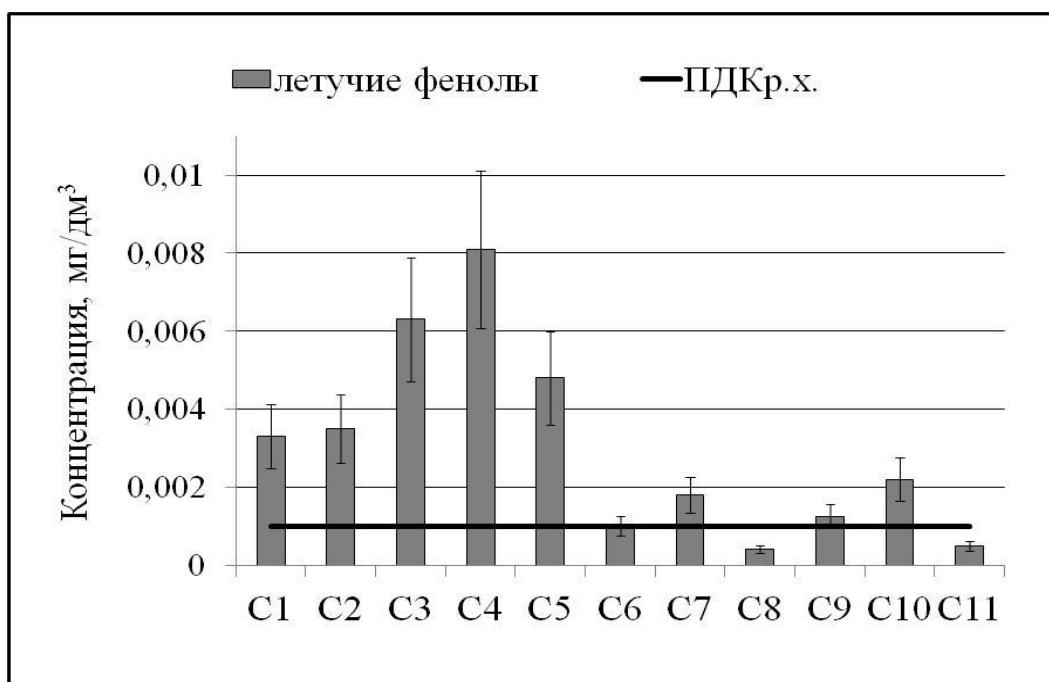


Рисунок 3.12 – Среднегодовое содержание летучих фенолов в талой воде снежного покрова г. Барнаула, русла и поймы р. Обь за зимние периоды 2012–2016 гг.

Загрязнение формальдегидом городского снежного покрова г. Барнаула остается практически постоянным в течение всех лет наблюдения (с 2013 г. по 2016 г.) и незначительно превышает ПДК_{р.х.} только в точке С₁. В то время как содержание летучих фенолов увеличивается во всех городских точках отбора и составляет от 1,2 до 10 ПДК_{р.х.}. Исключение составляет точка С₁, в которой наблюдается устойчивая тенденция снижения концентрации летучих фенолов в талой воде снежного покрова (Рисунок 3.13). Максимально высокое содержание летучих фенолов в данной точке приходится на зимний период 2012-2013 гг., когда в октябре 2012 г. началась реконструкция близ расположенного здания Государственного художественного музея Алтайского края (за зимний период старое здание было полностью разрушено). В 2015 г. и в 2016 г. содержание летучих фенолов в снежном покрове в этой точке почти не меняется.

В точке С₆ содержание формальдегида в талой воде снежного покрова в течение 2013-2015 гг. практически постоянное, как и во всех точках городского снежного покрова, но в 2016 г. происходит резкое снижение концентрации формальдегида, связанное с существенным уменьшением автомобильного

транзитного потока вследствие ухудшения качества дорожного полотна близлежащей автотрассы (Рисунок 3.14).

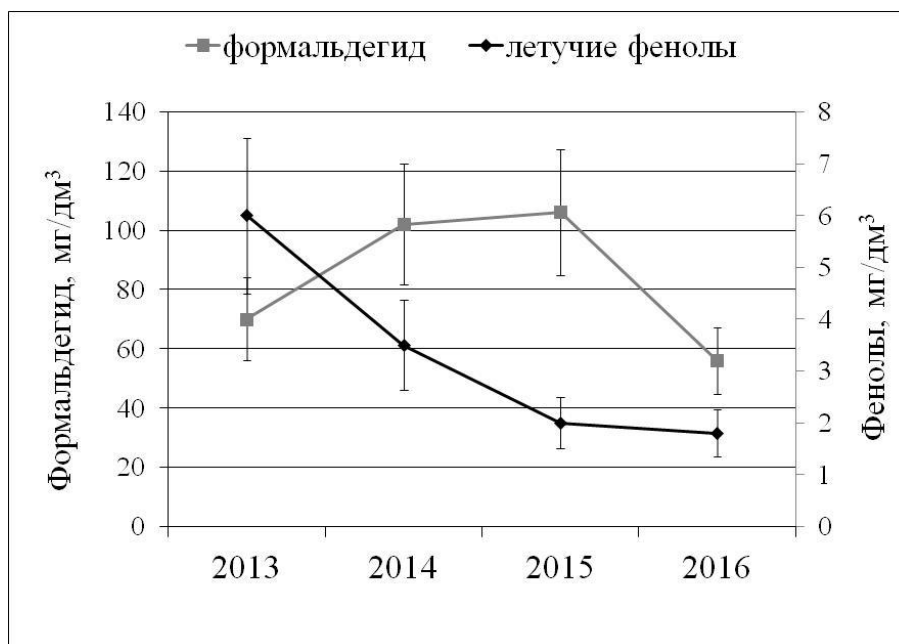


Рисунок 3.13 – Содержание формальдегида и летучих фенолов в городском снеге в точке C_1 (согласно Рисунку 2.1)

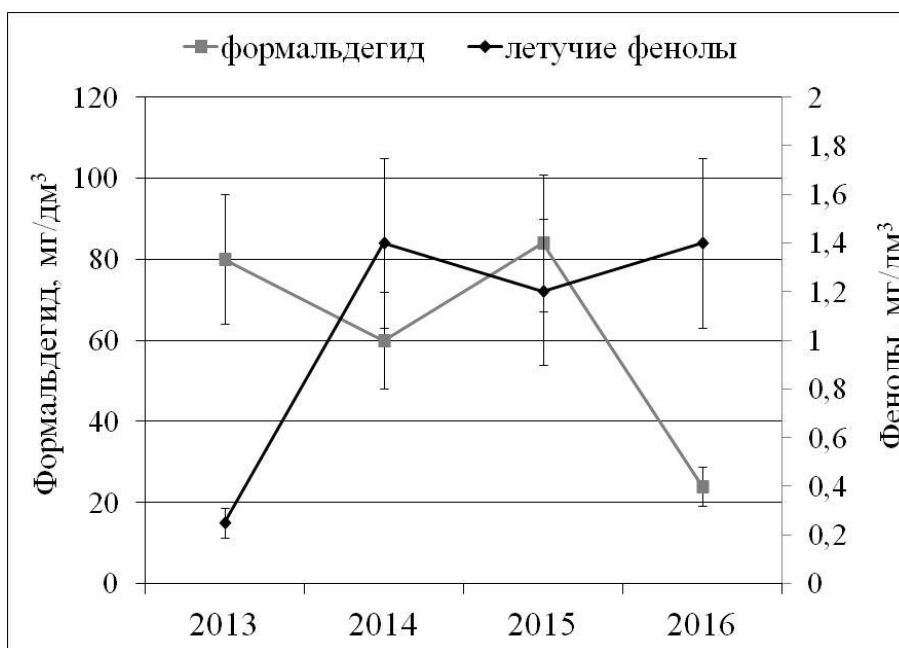


Рисунок 3.14 – Содержание формальдегида и летучих фенолов в городском снеге в точке C_6 (согласно Рисунку 2.2)

Содержание алюминия (III) в талой воде городского снежного покрова не превышает ПДК_{р.х.}, исключение составляет точка C_1 , где были обнаружены высокие концентрации алюминия (III) в зимние периоды 2012-2013 гг. и 2013-

2014 гг., что также возможно связано с реконструкцией здания Государственного художественного музея Алтайского края.

3.3.1 Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в снегоотвалах

Загрязненный снег с городских улиц и автодорог свозится в места его складирования (снегоотвалы), определенные постановлением администрации города Барнаула. Нередко снегоотвалы располагаются в непосредственной близости от природных водотоков. В апреле 2013 г нами дважды были отобраны пробы снега со снегоотвала, расположенного на берегу р. Барнаулка (бывший Лесной пляж), а также пробы снежного покрова в 150 метрах от снегоотвала в точке, которую условно можно принять за локально фоновую (Фон). Результаты анализа проб снегоотвала и снежного покрова на содержание в них летучих фенолов представлены на Рисунке 3.15

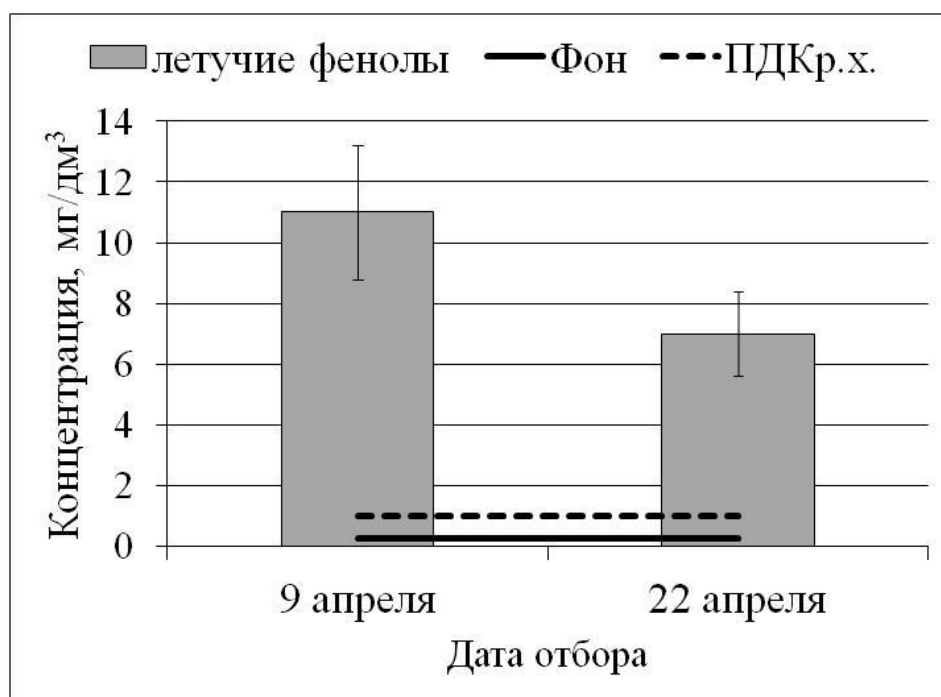


Рисунок 3.15 – Содержание летучих фенолов в снегоотвале и снежном покрове на разные даты отбора 2013 г

В течение месяца вследствие процессов фотолиза, протекающих на ярком солнечном свете, происходит снижение содержания летучих фенолов [175]. Но даже в этом случае их содержание в талой воде снегоотвала превышает не только

«фоновые» концентрации в десятки раз, но и нормативно регламентируемые значения ПДК_{к.-б.}.

В марте 2015 г были отобраны пробы снега со снегоотвалов, расположенных в пойме рек Пивоварка, Барнаулка и Обь. Результаты исследования представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Содержание летучих фенолов, формальдегида и растворенного алюминия (III) в талой воде городских снегоотвалов.

Показатель, мг/дм ³	Точки отбора на бегу рек			ПДК _{р.х.}
	Барнаулка	Пивоварка	Обь	
Летучие фенолы	0,02	0,04	0,03	0,001
Формальдегид	0,4	0,5	0,6	0,1
Алюминий (III)	0,04	0,02	0,04	0,04

Содержание растворенного алюминия (III) практически не превышает нормируемые значения для природных вод, но так как в основном он содержится на взвешенном веществе, то во время снеготаяния в большей степени остается на поверхности почвы. Поэтому в результате поверхностного стока может происходить вторичное загрязнение как почвы, так и реки.

Летучие фенолы в талой воде снегоотвалов превышают ПДК_{р.х.} в 20–40 раз, а формальдегид в 4–6 раз. При этом содержание летучих фенолов в пробах снегоотвалов как минимум в пять, а формальдегида в семь раз превышают их значения в пробах городского снежного покрова. Из представленных результатов следует, что в зимний период автомобильный транспорт является основным источником загрязнения атмосферы г. Барнаула фенолами и формальдегидом. Поэтому места складирования загрязненного снега, собранного с автомобильных и железнодорожных путей сообщения, недопустимо располагать в водоохраных зонах, особенно малых городских рек, так как в период активного снеготаяния в их воду могут попадать высокие концентрации загрязняющих элементов, с которыми малые реки справиться не могут.

3.4 Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в ливневой канализации

Содержание загрязняющих веществ в ливневых водах не зависит от сезона года, но подвержено влиянию различных факторов (интенсивность дождя, загрязненность территории до выпадения осадков и т.д.). Концентрации летучих фенолов в ливневой канализации широко варьируют и превышают ПДК_{р.х.} в 2-90 раз, а также в ряде случаев в 2 раза превышают допустимую концентрацию (ДК) фенолов в сточных водах, принятую Постановлением администрации г. Барнаула от 22 июня 2016 г. N 1236 [176]. Средняя концентрация алюминия (III) в ливневых водах превышает значения ПДК_{р.х.} не более чем в 2 раза. Содержание формальдегида в дождевом стоке не существенно (Рисунок 3.16).

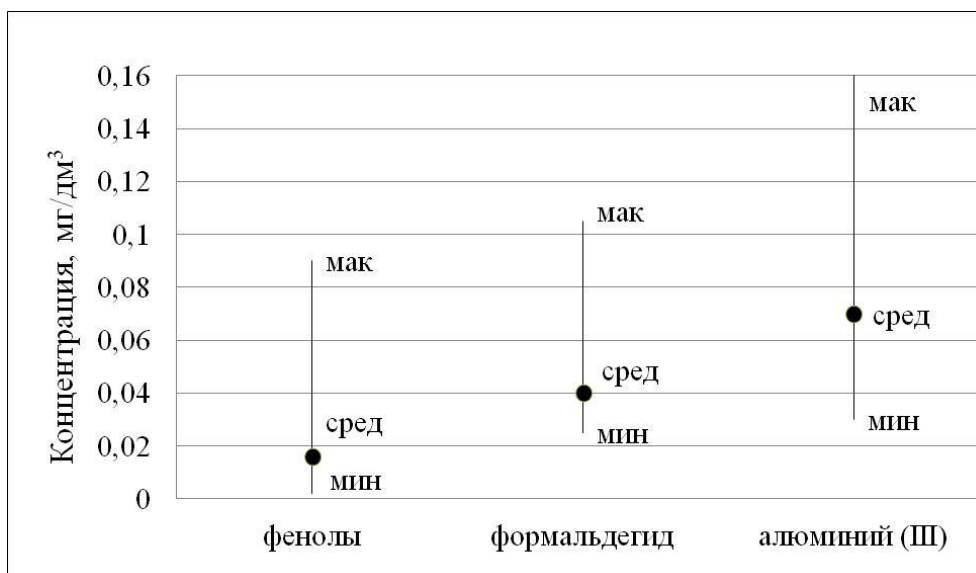


Рисунок 3.16 – Содержание летучих фенолов, формальдегида и алюминия (III) (минимальная, максимальная, средняя концентрация) в ливневой канализации г. Барнаула

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в ливневых водах г. Барнаула были обнаружены фенол (2 ПДК_{р.х.}), 2-хлорфенол (8 ПДК_{р.х.}), 2,4,6-трихлорфенол (2 ПДК_{р.х.}). Остальные исследуемые хлорфенольные соединения были ниже предела обнаружения.

3.5. Содержание фенолов, формальдегида и алюминия (III) в городских сточных водах

3.5.1. Суточная динамика содержания загрязняющих веществ в коммунальных сточных водах г. Барнаула

Результаты проведенного исследования содержания фенолов, формальдегида и алюминия (Ш) в коммунальных сточных водах показывают, что концентрации изучаемых загрязняющих веществ могут либо широко варьировать в течение суток, либо практически не изменяться. Например, содержание летучих фенолов во всех коллекторных колодцах в течение суток изменяется в 2–6 раз (Рисунок 3.17), при этом содержание индивидуального фенола во всех исследуемых колодцах в течение суток изменяется незначительно (Рисунок 3.18).

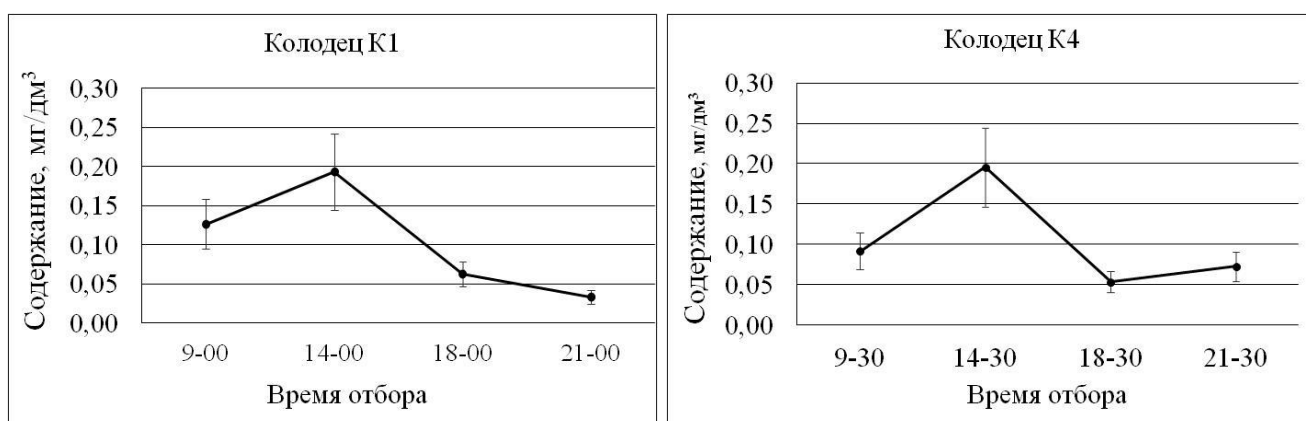


Рисунок 3.17 – Суточная динамика содержания летучих фенолов в коммунальных сточных водах в колодцах К₁ и К₄ г. Барнаула

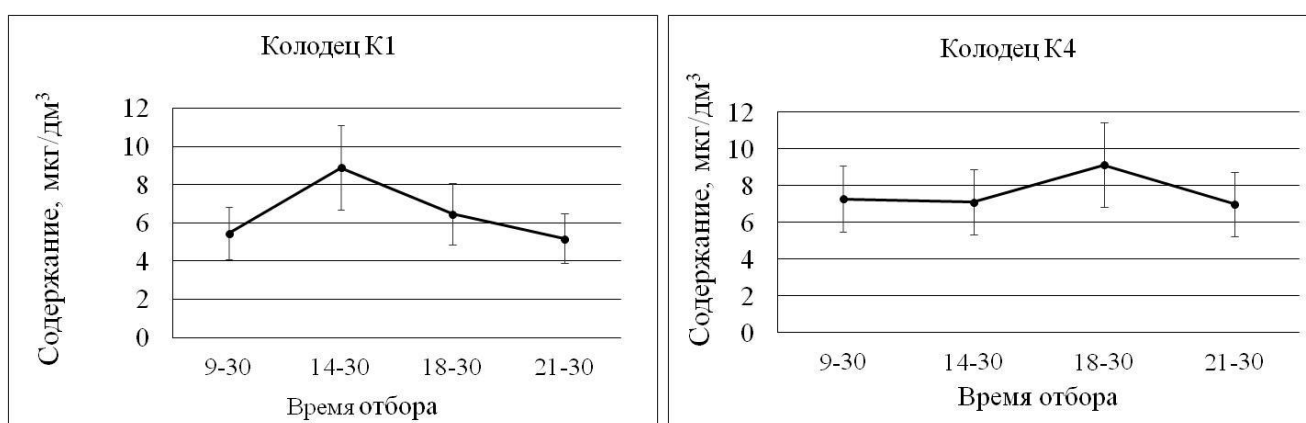


Рисунок 3.18 – Суточная динамика содержания фенола в коммунальных сточных водах в колодцах К₁ и К₄ г. Барнаула

Для других показателей эта тенденция прослеживается только для отдельных колодцев. Так, в течение суток содержание пентахлорфенола,

2-хлорфенола и 2,4,5-трихлорфенола в колодце К₂ слабо изменяется, в других колодцах содержание этих показателей варьирует от 2 до 10 раз (Рисунок 3.19).

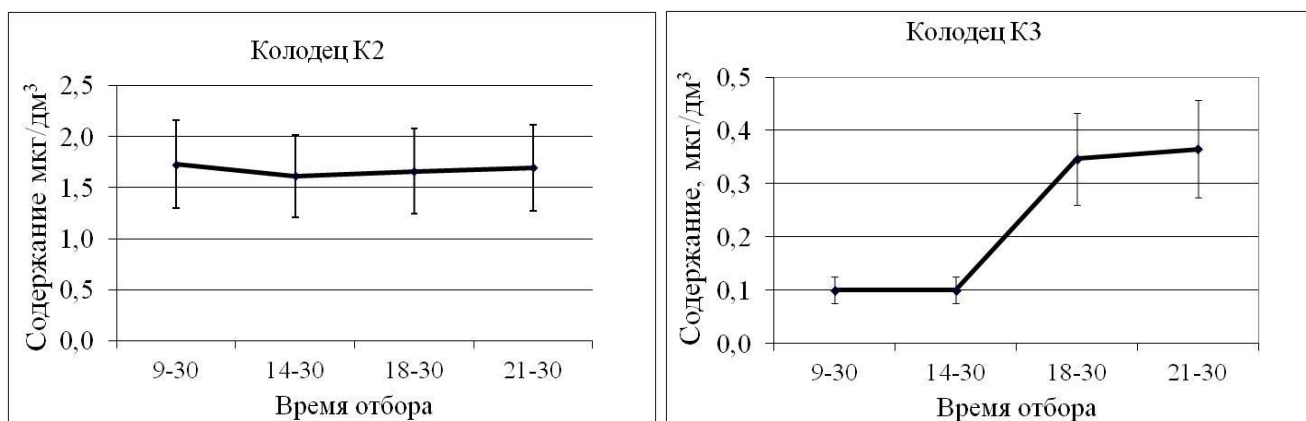


Рисунок 3.19 – Суточная динамика содержания 2-хлорфенола в коммунальных сточных водах в колодцах К₁ и К₂ г. Барнаула

Следует также отметить увеличение концентрации 2,6-дихлорфенола и повышение концентрации 2-хлорфенола в 226 раз в колодце К₄, что может свидетельствовать о залповом выбросе этих веществ в канализационные сети (Рисунок 3.20).

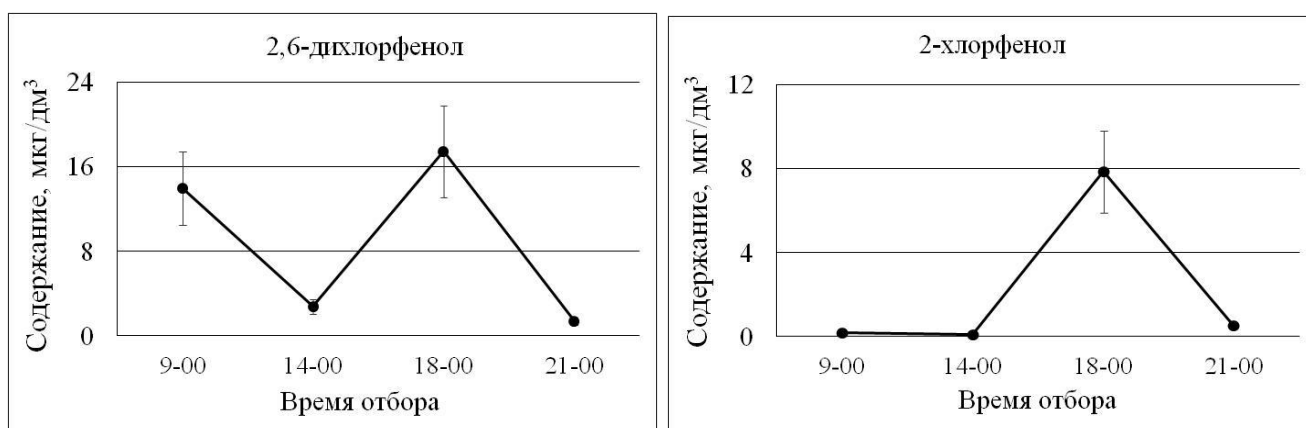


Рисунок 3.20 – Суточная динамика содержания 2-хлорфенола и 2,6-дихлорфенола в различное время суток в коммунальных сточных водах колодца К₄ г. Барнаула

Усредненные величины содержания загрязняющих веществ в коммунальных сточных водах г. Барнаула, отобранных в различное время суток, представлены в Приложениях А–Г. Для алюминия максимально высокие концентрации во всех колодцах можно отметить в вечернее время. Увеличение концентрации в вечернее и утреннее время характерно для фенольных

соединений. Содержание формальдегида в течение суток практически не изменяется.

3.5.2. Сезонная динамика содержания загрязняющих веществ в коммунальных сточных водах г. Барнаула

Содержание формальдегида, во всех исследуемых колодцах имеет ярко выраженную сезонную динамику (рис. 3.21).

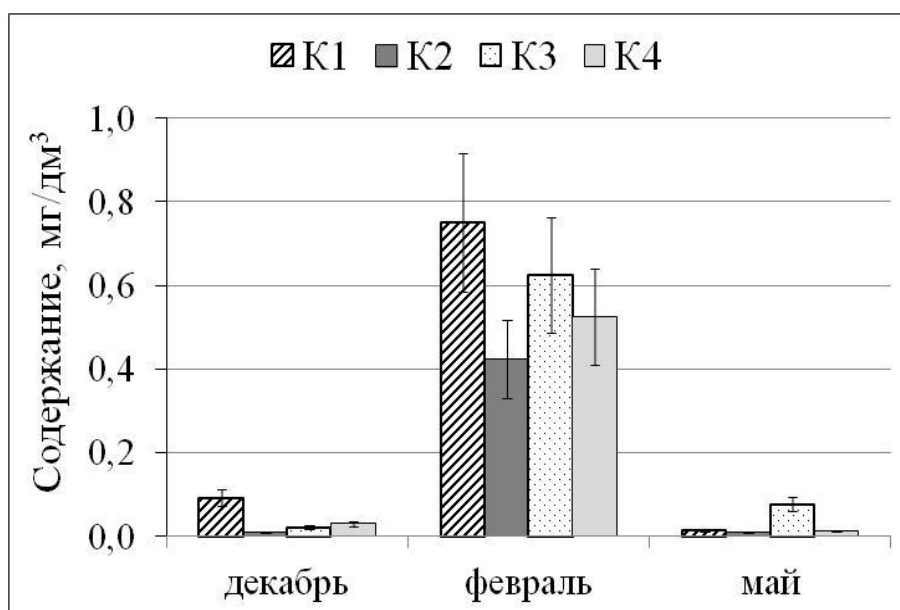


Рисунок 3.21 – Сезонная динамика содержания формальдегида в канализационных колодцах г. Барнаула

Для других веществ сезонная закономерность либо не выявлена (фенол), либо прослеживается только в отдельных колодцах (2,4-дихлорфенол, 2,6-дихлорфенол, пентахлорфенол и др.) (Рисунок 3.22).

Среднесуточные содержания загрязняющих веществ в коммунальных сточных водах г. Барнаула в различные сезоны года представлены в Приложении Д–3. Среднее содержание летучих фенолов в коммунальных сточных водах превышает значение допустимой концентрации (ДК) [176] в 6-10 раз и ПДК_{р.х.} в 60-100 раз. Содержание алюминия (III) и формальдегида превышают значение ПДК_{р.х.} в 4–6 и 1,5–3 раза соответственно, но практически не превышают ДК, установленные для сточных вод. Для хлорированных фенолов не

установлены нормативы ДК в сточных водах, но наблюдаются превышение ПДК_{р.х.} в 2-30 раз.

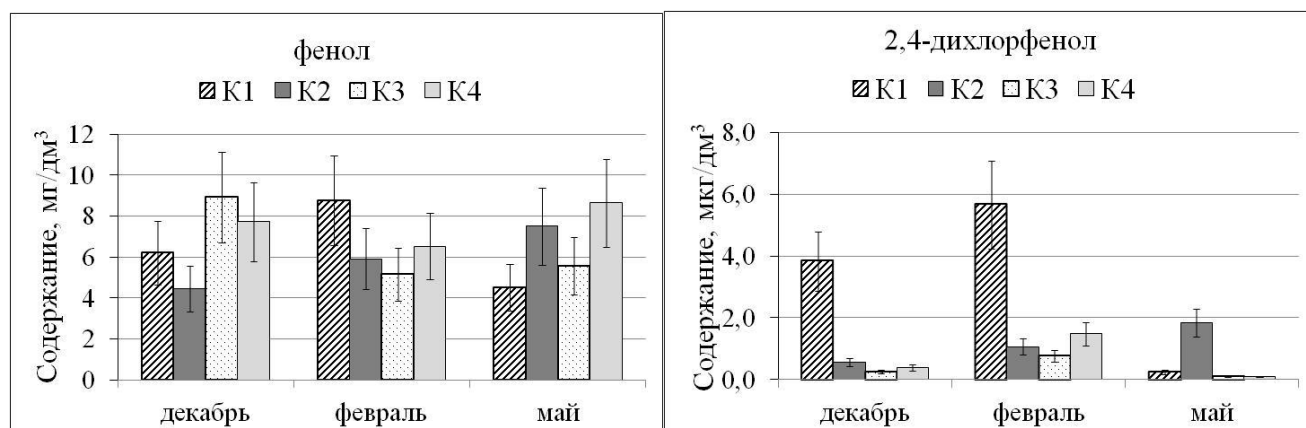


Рисунок 3.22 – Сезонная динамика содержания фенола и 2,4-дихлорфенола в канализационных колодцах г. Барнаула

3.5.3 Оценка степени очистки сточной воды на канализационных очистных станциях г. Барнаула

Среднесуточные значения содержания загрязняющих веществ в смешанных сточных водах (коммунальных и промышленных), поступающих в различные сезоны года на очистные сооружения г. Барнаула, приведены в Приложении И–К. Для оценки степени очистки сточной воды были определены содержания хлорфенолов, летучих фенолов, алюминия (III) и формальдегида на входе на КОС и на всех этапах очистки (механической, биологической). Степень очистки рассчитывали с использованием формулы (2):

$$\mathcal{E} = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \cdot 100 \quad (2)$$

где \mathcal{E} – эффективность очистки сточных вод, %;

$C_{\text{вх}}$ – концентрация загрязняющих веществ на входе на КОС;

$C_{\text{вых}}$ – концентрация загрязняющих веществ на выходе на КОС.

Данные расчета представлены в Таблице 3.3

Таблица 3.3 – Оценка эффективности очистки сточных вод от фенольных соединений и формальдегида на КОС-1 и КОС-2 г. Барнаула

Показатель	Эффективность очистки, %	
	КОС-1	КОС-2
Фенол	89	94
2,6-дихлорфенол	82	96
2,4-дихлорфенол	75	78
2,4,6-трихлорфенол	92	84
Летучие фенолы	86	72
2,4,5-трихлорфенол	40	69
Пентахлорфенол	55	8
2-хлорфенол	0 _{зд}	0 _{зд}
Формальдегид	0 _{зэ}	0 _{зэ}

0_{зд} - дополнительное постоянное загрязнение в процессе очистки; 0_{зэ} - дополнительное эпизодическое загрязнение в процессе очистки

Эффективная очистка сточной воды от фенола наступает после 2-ой стадии (биологической). Также результативно на 75-96% происходит очистка сточных вод от хлорорганических производных фенола (2,4-дихлорфенол; 2,6-дихлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол). От пентахлорфенола и 2,4,5-трихлорфенола очистка протекает менее эффективно. Очистка от летучих фенолов на обеих очистных станциях проходит с эффективностью более 70%, однако это не является достаточным условием для осуществления безопасного выпуска очищенных сточных вод вследствие несоблюдения природоохранного норматива (ПДК_{р.х.}) (Рисунок 3.23).

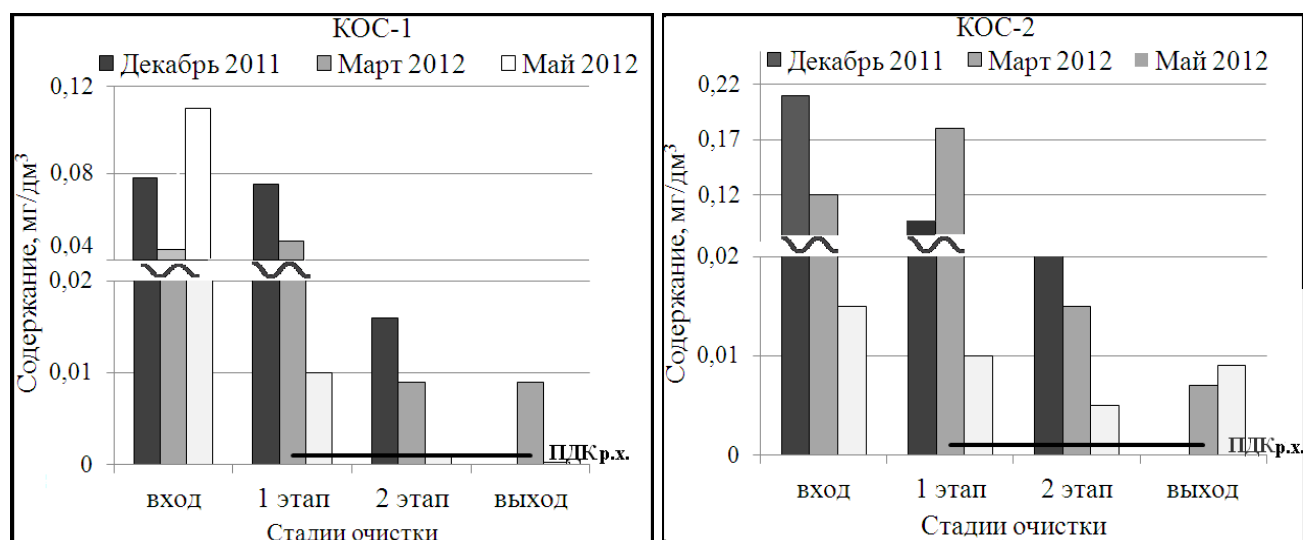


Рисунок 3.23 – Содержание летучих фенолов на различных стадиях очистки

Содержание формальдегида на биологическом этапе очистки возрастает в 30 раз по сравнению с его содержанием в исходной сточной воде, поступающей на очистные сооружения. Увеличивается также концентрация 2-хлорфенола, после обеззараживания перед выпуском в р. Обь, что может свидетельствовать о том, что эти органические соединения являются побочными продуктами существующей технологии водоподготовки (Рисунок 3.25 и 3.26).

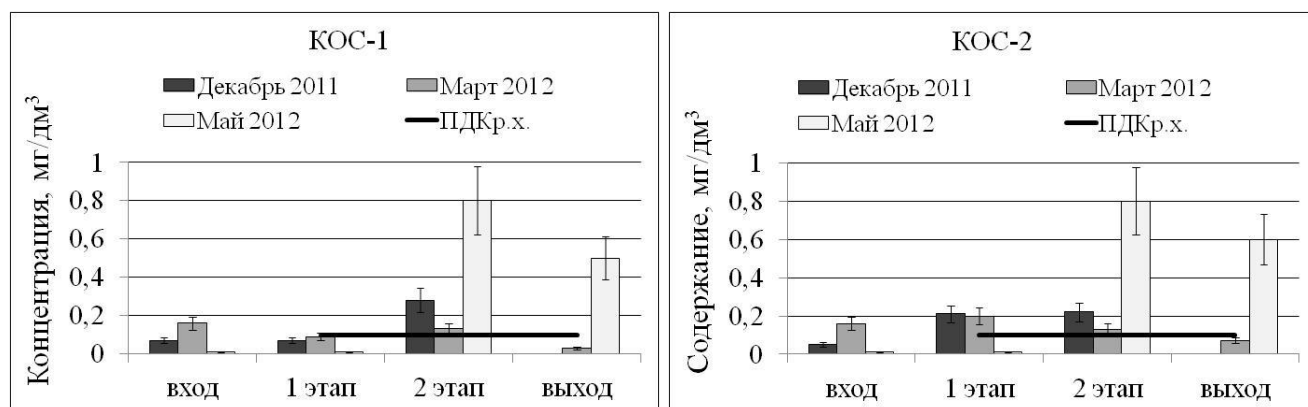


Рисунок 3.25 – Содержание формальдегида на различных стадиях очистки

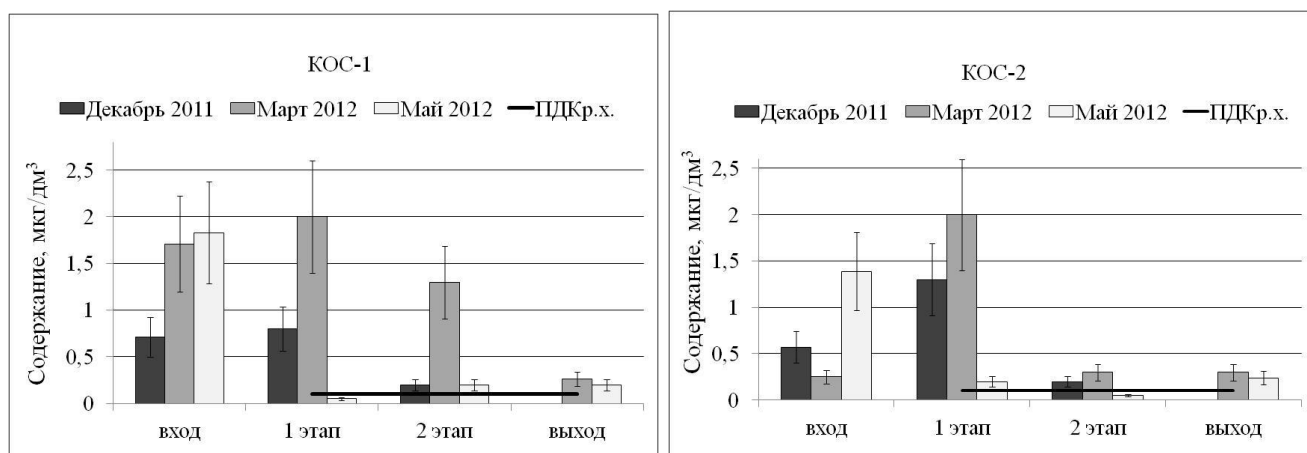


Рисунок 3.26 – Содержание 2-хлорфенола на различных стадиях очистки

Выводы по Главе 3

Содержание алюминия (III), фенолов и формальдегида в р. Обь подвержено сезонным изменениям. Более высокие концентрации алюминия (III) наблюдаются в половодье и летне-осеннюю межень, а фенолов и формальдегида в зимнюю межень. Концентрации исследуемых загрязняющих веществ, превышающие действующие рыбохозяйственные нормативы, обнаружены в точках,

подверженных антропогенному влиянию (вблизи выпусков с КОС, смывов с золошлакоотвалов ТЭЦ, а также в устье р. Барнаулка, в которую поступают ливневые стоки с городской территории).

Исследование атмосферных осадков, снежного покрова, сточных и ливневых вод свидетельствуют о существующем загрязнении городской среды, в первую очередь, фенольными веществами (летучими и хлорированными фенолами), концентрации которых превышают ПДК_{р.х.} в результате чего будут оказывать негативное влияние на речные воды при попадании в них.

Формальдегид и 2-хлорфенол являются побочными продуктами существующей технологии водоочистки сточных вод, концентрации которых в очищенных сточных водах увеличиваются относительно исходной сточной воды.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ И ВКЛАД ТОЧЕЧНЫХ И ДИФФУЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ В ЗАГРЯЗНЕНИЕ ФЕНОЛАМИ, ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АЛЮМИНИЕМ (III) Р. ОБЬ

4.1 Оценка вклада точечных и диффузных источников в сток фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь

Для оценки вклада диффузного стока талых и дождевых вод, поступающих с городской территории, в загрязнение р. Обь фенолами, формальдегидом и алюминием нами был рассчитан годовой вынос (M , т/год) данных загрязняющих компонентов с территории г. Барнаула:

$$M = W \cdot C \cdot 10^{-6}, \quad (1)$$

где C – концентрация загрязняющего вещества, г/м³,

W – среднегодовой объем водного стока, м³

Для расчета среднегодового объема поверхностного стока талых и дождевых вод была использована методика, разработанная ОАО «НИИ ВОДГЕО» «Рекомендации по расчету систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты» [177]. Среднегодовой объем дождевых (W_d , м³) и талых (W_t , м³) вод, стекающих с территории г. Барнаула, рассчитывали по формулам:

$$W_t = 10 \cdot h_t \cdot \Psi_t \cdot F \cdot K_y \quad (2)$$

$$W_d = 10 \cdot h_d \cdot \Psi_d \cdot F \quad (3)$$

где 10 – переводной коэффициент;

F – общая площадь стока, га (в нашем случае это площадь г. Барнаула, равная 32200 га);

h_t и h_d – слой осадков за холодный и теплый период года соответственно, мм (для г. Барнаула согласно таблицам СП 131.13330.2012 «Строительная климатология» [178] они составили, соответственно, 117 мм и 299 мм);

Ψ_T и Ψ_D – общие коэффициенты стока талых и дождевых вод (согласно [177] были приняты равными, соответственно, 0,5 и 0,7);

K_y – коэффициент, учитывающий частичный вывоз и уборку снега, рекомендуется принимать в интервале 0,5–0,8. Однако вследствие того, что убираемый снег с городской территории складывается на снегоотвалах, расположенных в пойменной части малых городских рек, откуда он в период снеготаяния напрямую будет поступать в р. Обь, то данный коэффициент можно принять равным единице.

Для расчета использовали среднегодовые концентрации изучаемых показателей, полученные нами в процессе исследования. Данные представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Средние значения концентрации фенолов, формальдегида и алюминия (III) в городском снежном покрове, атмосферных осадках и дождевом стоке в разные сезоны года, мг/дм³

Показатель	Сезон года	Снежный покров	Дождевой сток	Атмосферные осадки	ПДК _{р.х.}
Летучие фенолы	холодный	0,004	---	0,004	0,001
	теплый	---	0,011	0,005	
Формальдегид	холодный	0,06	---	0,05	0,1
	теплый	---	0,04	0,15	
Алюминий (III)	холодный	0,03	---	0,01	0,04
	теплый	---	0,07	0,03	

Расчет годового выноса (M , т/год) фенолов, формальдегида и алюминия точечными источниками (выпуски очищенных сточных вод) проводили согласно формулы (1), где C – средняя концентрация загрязняющего вещества в сточной воде, а W – величина объема стока очищенных сточных вод, которая была взята из ежегодных докладов «О состоянии и об охране окружающей среды городского округа – города Барнаула Алтайского края» [143, 179, 180, 181].

Годовое количество транспортируемых самой рекой загрязняющих веществ определяли с использованием значений концентраций фенолов, формальдегида и

алюминия (III) во входном створе П₁ (выше г. Барнаула) с учетом среднегодового расхода воды в данном створе.

Величина нормативно допустимого сброса (НДС), при которой не нарушается экологическое равновесие водных объектов, определяли исходя из нормативов качества воды водоемов:

$$\text{НДС} = W \cdot C_{\text{ндс}} \cdot 10^{-6}, \quad (4)$$

где $C_{\text{ндс}}$ – предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества равная ПДК_{р.х.}, г/м³,

W – среднегодовой объем сбрасываемых вод, м³

Если сопоставить вынос загрязняющих веществ с территории г. Барнаула в р. Обь с их химическим стоком в самой реке (Таблица 4.2), то по превышению вклада точечных и диффузных источников в химический сток реки над их вкладом в водной сток можно судить о степени влияния городской территории на гидрохимический сток и экологическое состояние изучаемого участка Верхней Оби.

Таблица 4.2 – Доля водного стока и вклад точечных (сточные воды) и диффузных (поверхностный сток) источников загрязнения, в годовой сток изучаемых загрязняющих веществ (ЗВ) в р. Обь в районе г. Барнаула, %.

Вынос с территории г. Барнаула		Поверхностный сток		Очищенные сточные воды	Σ
		Дождевые воды	Талые воды		
Водный сток		0,10	0,05	0,17	0,32
ЗВ	Фенолы	6,3	0,7	4,2	11,2
	2-хлорфенол	0,4	0,4	0,8	1,6
	Формальдегид	0,2	0,1	1,9	2,2
	Алюминий (III)	0,3	0,04	0,7	1,04
Σ _{зв}		7,2	1,2	7,6	16,4

Рассчитанный в процентном отношении вклад в химический сток реки

изучаемых поллютантов, поступающих от городских источников загрязнения, свидетельствует о незначительном воздействии города на экологическое состояние р. Обь. Однако вынос исследуемых соединений как точечными, так и диффузными источниками превышает долю их водного стока, что свидетельствует о заметном влиянии городской территории на содержание химических веществ в природных водах. При этом наибольший суммарный вклад вносят недостаточно очищенные сточные воды (7,6%), чуть меньше – дождевой сток (7,2%), а минимальный вклад в годовой сток этих веществ вносят талые воды (1,2%).

Сравнение массы загрязняющих веществ (фенолы, формальдегид, алюминий (III)), выносимых в течение года точечными и диффузными источниками в р. Обь, с их допустимым сбросом (Таблица 4.3) показало превышение допустимого сброса для летучих фенолов в 3–20 раз, а для 2-хлорфенола – в 2–5 раза. Для формальдегида характерно превышение допустимого сброса в 3 раза только при его поступлении в составе очищенных сточных вод, в то время как вынос этими источниками растворенной формы алюминия (III) с городской территории в р. Обь можно считать допустимым.

Таблица 4.3 – Годовой вынос и допустимый сброс загрязняющих веществ

Показатель, т/год	Вынос с городской территории			Допустимый сброс		
	дождевые воды	талые воды	Сточные воды (после очистки)	дождевые воды	талые воды	Сточные воды (после очистки)
Фенолы	1,0	0,1	0,6	0,05	0,02	0,1
2-хлорфенол	0,01	0,01	0,02	0,004	0,002	0,008
Формальдегид	2,9	1,1	22,3	4,8	2,3	8,0
Алюминий (III)	4,3	0,7	9	19,2	9,0	8
$\Sigma_{зв}$	8,2	1,9	34,0	24,0	11,3	11,2

В годовом разрезе объем стока талых вод меньше объема стока дождевых и очищенных сточных вод в 2-3 раза, что дает основание считать данный источник

загрязнения несущественным. Однако значительная часть талой воды снежного городского покрова напрямую поступает в русло реки в течение короткого периода снеготаяния, который составляет не более 10–14 дней. В это время расход воды в реке только начинает увеличиваться, поэтому поступление талых вод, содержащих загрязняющие вещества, аккумулированные в снеговом покрове за долгий зимний период, можно сравнить с залповым сбросом сточных вод. На Рисунке 4.1 в процентном отношении представлен вклад талых вод в сток изучаемых загрязняющих веществ в р. Обь (при расчете учитывались количество выпавших за прошедшую зиму осадков и расход воды в реке в период снеготаяния).

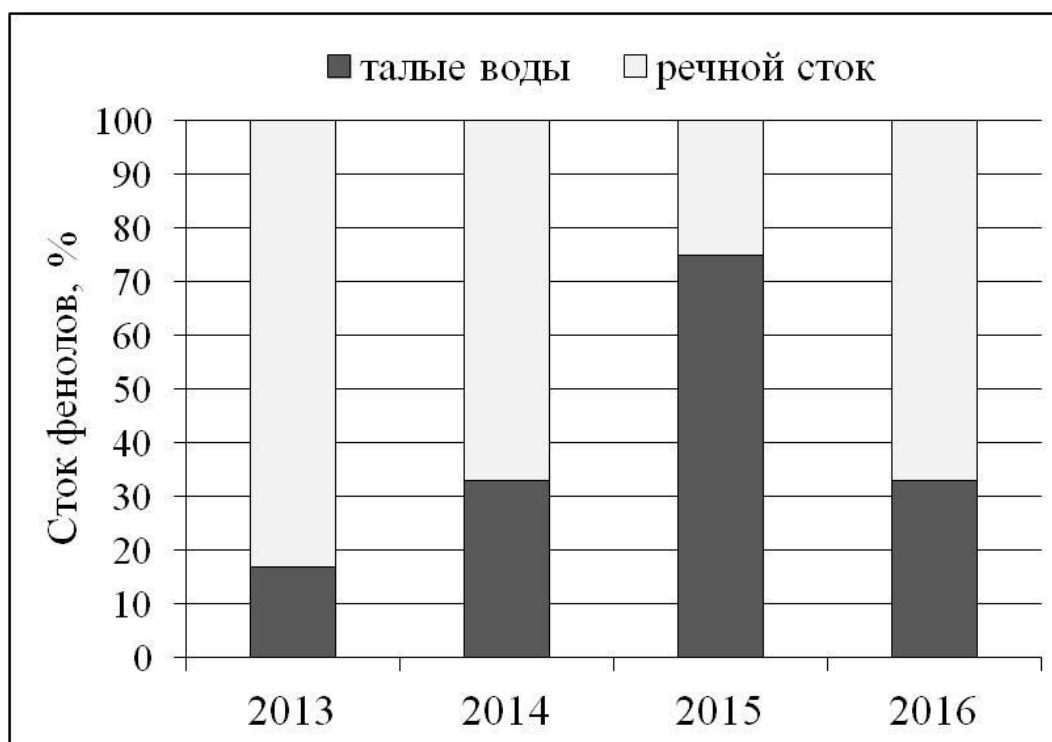


Рисунок 4.1. – Вклад талых вод в общий сток летучих фенолов в р. Обь в районе г. Барнаула в период снеготаяния в 2013–2016 гг.

Природно-климатические условия во время снеготаяния могут вносить значимые коррективы при оценке вклада талых вод в гидрохимический сток реки. Так в 2013 г. метеорологическая весна пришла в г. Барнаул позже обычного и период снеготаяния пришелся уже на высокий уровень расхода воды в реке, поэтому доля талых вод в стоке летучих фенолов в этом году составляла 17%. С

очень ранним приходом весны в 2014 г. и 2016 г. период снеготаяния пришелся на низкие расходы воды, поэтому доля талых вод в речном стоке фенольных соединений достигала уже 33%. Значительное превышение нормы осадков в зимний период 2014–2015 гг. и интенсивный процесс снеготаяния способствовали увеличению в 2015 г. доли талых вод в речном стоке фенолов до 75%.

Выполненная количественная оценка вклада точечных и диффузных источников поступления изучаемых загрязняющих веществ в р. Обь в районе г. Барнаула позволила выделить и систематизировать данные источники по уровню их значимости (Рисунок 4.2)

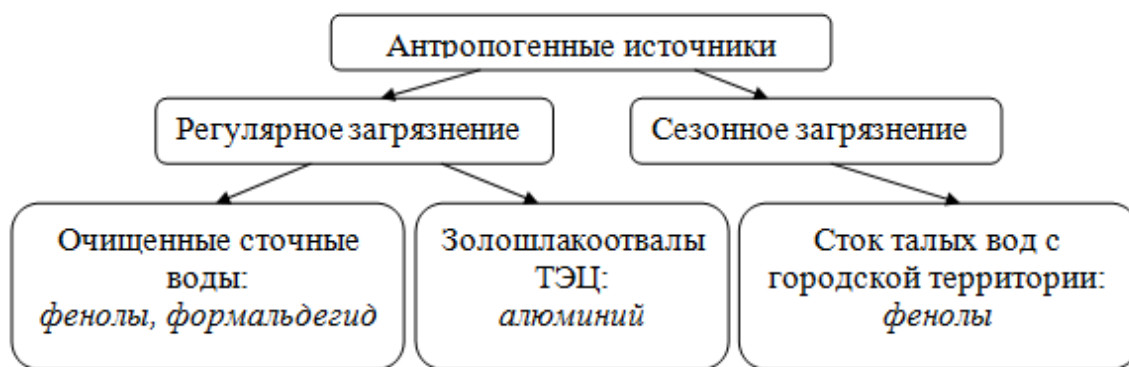


Рисунок 4.2 – Основные антропогенные источники загрязнения р. Обь в районе г. Барнаула фенолами, формальдегидом и алюминием.

Таким образом, из изучаемого списка распространенных городских загрязняющих веществ к приоритетным загрязнителям вод Верхней Оби можно отнести фенольные соединения, поступающие в речные воды как перманентно со стоком недостаточно очищенных канализационных вод, так и в период снеготаяния со стоком талых вод.

4.2. Оценка влияния точечных и диффузных источников загрязнения на качество природных вод р. Обь

4.2.1 Влияние точечных источников на качество воды р. Обь

Для оценки влияние точечных (очищенные сточные воды) источников загрязнения на качество воды р. Обь было проведено сравнение содержания

загрязняющих веществ в пробах, отобранных непосредственно в местах выпуска сточных вод, с пробами, отобранными в створах реки, расположенных 100 м выше и 150 м ниже места сброса. Наиболее высокие концентрации формальдегида, а также летучих и хлорированных фенолов, превышающие ПДК_{р.х.}, наблюдаются в непосредственной близости от выходов труб с КОС-1 и КОС-2 (Рисунок 4.3 и 4.4). При этом ниже по течению прослеживается остаточное влияние загрязнения фенолами и формальдегидом вод реки с обоих КОС.

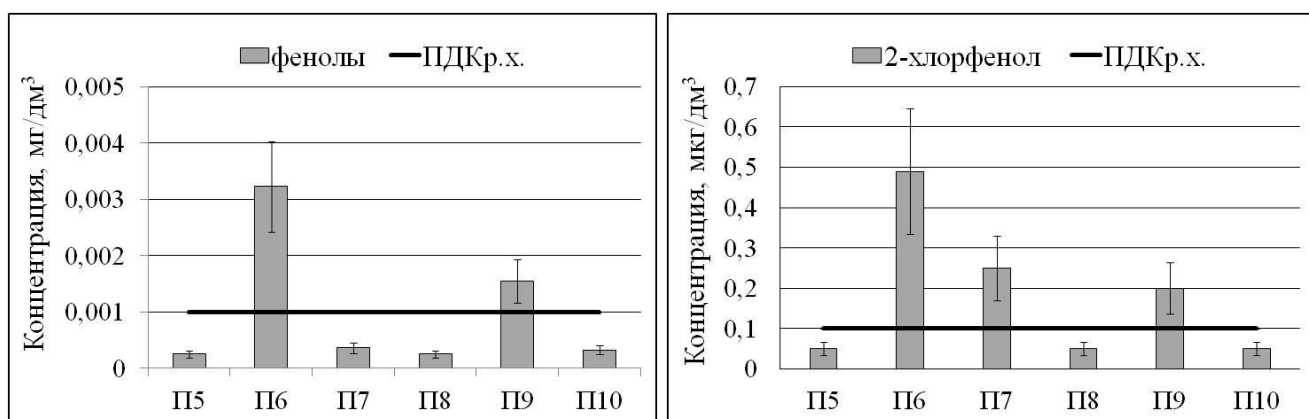


Рисунок 4.3 – Содержание летучих и хлорированных фенолов в воде р. Обь в створах выше (П₅, П₈), ниже (П₇, П₁₀) и в месте выпуска с КОС-1 и КОС-2 (П₆, П₉) (здесь и далее обозначение створов согласно Рисунку 2.1)

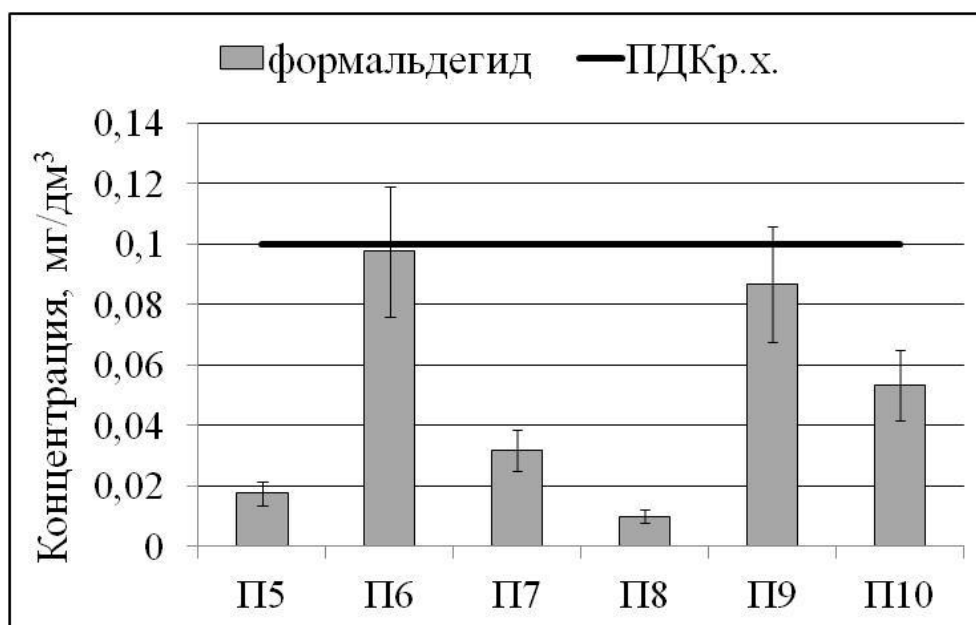


Рисунок 4.4 – Содержание формальдегида в воде р. Обь в створах выше (П₅, П₈), ниже (П₇, П₁₀) и в месте выпуска с КОС-1 и КОС-2 (П₆, П₉)

Таким образом, можно отметить наличие загрязняющего влияния сбросов очищенных сточных вод с КОС-1 и КОС-2 на качество вод р. Обь и необходимость дополнительной стадии очистки стоков перед их выпуском в реку.

4.2.2 Влияние диффузных источников на качество воды р. Обь

Практически вся существующая в г. Барнауле ливневая канализация имеет выпуск в р. Барнаулка. Для того чтобы оценить влияние ливневой канализации на качество воды р. Обь было проведено сравнение содержания показателей (фенолы, формальдегид, алюминий) в створах П₂ и П₄, расположенных соответственно выше и ниже впадения р. Барнаулки в р. Обь.

В створе П₂ (р. Обь, выше впадения р. Барнаулки) превышение ПДК_{р.х.} по исследуемым показателям наблюдалось только для алюминия, величины других показателей часто были ниже пределов обнаружения метода анализа.

Содержание формальдегида и фенолов в р. Барнаулка выше, чем в р. Обь (Рисунок 4.5), тем не менее, загрязнение по этим показателям в створе ниже впадения р. Барнаулка не наблюдается. Напротив, для алюминия можно отметить более низкие концентрации в р. Барнаулка по сравнению с р. Обь.

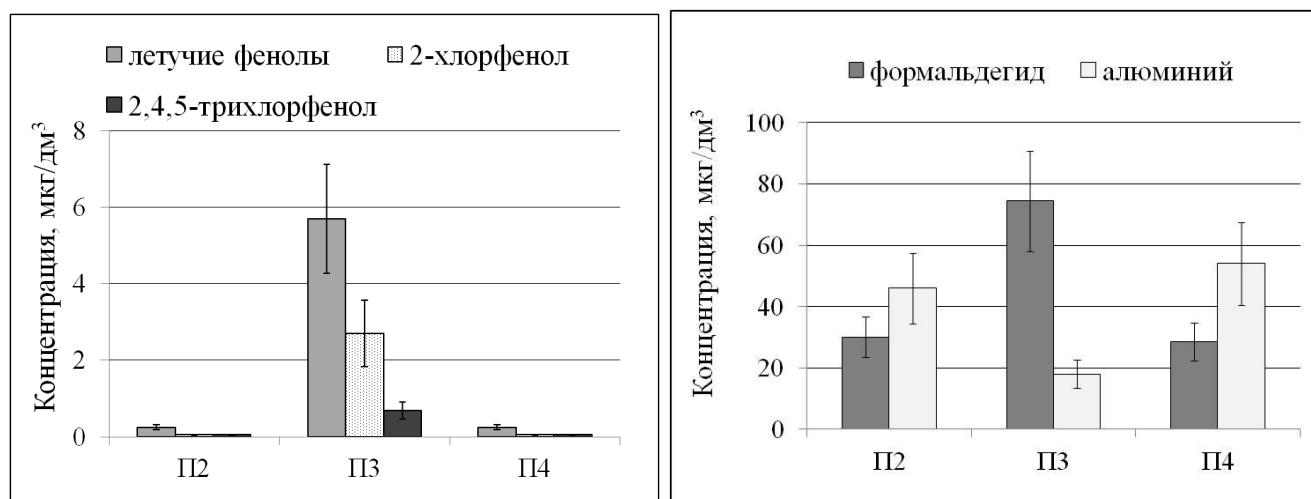


Рисунок 4.5 – Содержание загрязняющих веществ в устье р. Барнаулка (П₃), а также в р. Обь, выше (П₂) и ниже (П₄) ее впадения

Из представленных данных можно сделать вывод, что, несмотря на высокую загрязненность р. Барнаулка, вследствие стократного разбавления ее вод, при впадении в р. Обь в годовом разрезе она не оказывает существенного

влияния на качество воды р. Обь в нижерасположенных створах. Таким образом, сточные воды ливневой канализации существенно увеличивают содержание загрязняющих компонентов в р. Барнаулка, но практически не наносят вреда гидроэкологическому состоянию р. Обь (за исключением периода снеготаяния).

Выводы по Главе 4

Вынос всех исследуемых соединений как точечными, так и диффузными источниками загрязнения превышает их долю водного стока, что свидетельствует об их заметном влиянии на гидрохимический сток р. Обь. В период снеготаяния основными источниками загрязнения вод Оби фенольными соединениями являются талые воды, вносящие вклад в сток этих соединений в реку от 17 до 75%, и недостаточно очищенные сточные воды, последние также дополнительно круглогодично загрязняют реку формальдегидом. Вынос растворенной формы алюминия с городской территории в р. Обь этими источниками можно считать несущественным. На основании материалов проведенного исследования можно заключить, что для обеспечения экологической безопасности р. Обь в районе г. Барнаула необходимо проведение корректирующих мероприятий по охране водных ресурсов. А также требуется обоснование и разработка улучшенной структуры гидрохимического мониторинга формальдегида, алюминия и фенолов (включая хлорированные производные фенола) в водах Верхней Оби в районе г. Барнаула.

ГЛАВА 5 ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ И МЕРЫ ПО УЛУЧШЕНИЮ КАЧЕСТВА ВОД ВЕРХНЕЙ ОБИ В РАЙОНЕ ГОРОДА БАРНАУЛА

5.1. Гидрохимический мониторинг фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула

Исходя из материалов исследования, фенольные соединения являются одними из основных загрязнителей вод р. Обь в районе г. Барнаула. Летучие фенолы входят в обязательную программу постоянного наблюдения за состоянием поверхностных вод суши, но в практике гидрохимического мониторинга РФ практически отсутствует контроль содержания хлорированных фенолов в водных объектах (в частности, такой контроль отсутствует в г. Барнауле). Согласно нашим данным содержание хлорированных фенолов (например, 2-хлорфенола) в р. Обь может достигать величин, превышающих значения, установленные для водоемов рыбохозяйственного значения. Превышения ПДК_{р.х.} в р. Обь наблюдается и для таких показателей как формальдегид и алюминий (III), поэтому их контроль также заслуживает внимание со стороны организаций, занимающихся экологическим мониторингом.

5.1.1 Обоснование выбора створов и точек отбора проб

В основе структурной схемы мониторинга должны быть заложены систематизированные данные наблюдения качества поверхностных вод в зонах непосредственного воздействия источников загрязнения, что является важным условием для наблюдения за экологическим состоянием водоемов рыбохозяйственного значения высшей категории, каким является р. Обь в районе г. Барнаула. Поэтому отбор проб речной воды для контроля изучаемых загрязняющих веществ не следует ограничивать входным и замыкающим створами, а рекомендуется проводить также в створах отражающих влияние городских источников антропогенного загрязнения (Рисунок 5.1)



Рисунок 5.1 Карта-схема мониторинга поверхностных вод р. Обь и р. Барнаулка в районе г. Барнаула

Программа контроля включает в себя:

1. № 1 Входной створ (находится выше г Барнаула и рассматривается как створ сравнения)
2. № 2 Точка устье р. Барнаулка (отражает влияние ливневой канализации, поступающей в реку с городской территории)

3. № 3 Створ ниже выпуска КОС-1 (отражает влияние недостаточно очищенных сточных вод, поступающих с КОС-1)

4. № 5 Створ ниже выпуска КОС-2 (отражает влияние недостаточно очищенных сточных вод, поступающих с КОС-2)

5. № 6 Замыкающий створ (для интегральной оценки влияния городской территории)

Для контроля алюминия необходимо ввести дополнительный створ:

6. № 4 Створ ниже впадения протоки М. Балдин (отражает влияние золошлакоотвалов ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3)

5.1.2 Обоснование внутригодовой периодичности отбора проб

Периодичность отбора проб имеет большое значение при организации системы мониторинга. Согласно нормативному документу [182] отбор проб поверхностных вод суши необходимо проводить не менее 4-х раз в основные фазы водного режима. В соответствии с материалами данного исследования антропогенные источники поступления изучаемых веществ поделены на сезонного и регулярного типа. Поэтому частота контроля этих показателей будет зависеть от периодичности их поступления в реку.

При мониторинге формальдегида особое внимание следует уделять его содержанию в реке в период низких расходов воды, а именно, в зимнюю и летне-осеннюю межень.

Во всех створах отбора алюминий необходимо контролировать в период увеличения водности реки (половодье, паводок). Поскольку половодье в Верхней Оби имеет несколько пиков, то отбор в данную фазу водного режима следует проводить не менее трех раз – в начале, на пике и в конце половодья. В створе № 4 наблюдение за алюминием необходимо проводить каждый раз после прохождения сильных дождей и в период активного снеготаяния.

Фенольные соединения (летучие и хлорированные фенолы) являются приоритетными загрязняющими веществами вод Верхней Оби в районе г. Барнаула и поступают как постоянно (выпуски с КОС), так и в период

снеготаяния со стоком талых вод. Поэтому их контроль рекомендуется проводить более тщательно, не реже одного раза в две недели.

5.1.3 Обоснование выбора метода анализа

Хроматография на сегодняшний день является наиболее эффективным методом определения органических веществ. За один анализ, длящийся в среднем около 30 мин, может быть определено более ста показателей. Наиболее оптимальным методом контроля формальдегида, фенола и его хлорированных производных является метод ВЭЖХ, позволяющий с высокой селективностью и меньшими затратами проводить разделение и идентификацию этих классов органических соединений.

Для анализа летучих фенолов наиболее подходящим является флуориметрический метод, сочетающий в себе необходимую достоверность, экспрессность и экономичность. К тому же данный метод позволяет определять как наиболее токсичную часть (летучие фенолы) так и весь комплекс фенольных соединений (общие фенолы). Данным методом также с большой точностью и избирательностью можно определять формальдегид и алюминий.

При определении алюминия помимо флуориметрического метода возможно использование метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Данные методы имеют свои преимущества и недостатки (метод ААС является сложным и дорогостоящим, по отношению к флуориметрическому методу, но имеет большую чувствительность), при этом оба метода обладают высокой точностью и хорошей воспроизводимостью результатов.

5.1.4. Структурная схема гидрохимического мониторинга

Исходя из полученных нами закономерностей пространственного и временного распределения фенолов, формальдегида и алюминия в поверхностных водах Верхней Оби в районе г. Барнаула и расположения основных источников их поступления, предложена структурная схема гидрохимического мониторинга этих соединений (Рисунок 5.2).

Данная структурная схема контроля фенолов, формальдегида и алюминия может быть использована для проведения мониторинговых исследований поверхностных вод р. Обь в районе г. Барнаула в системе Росгидромет. Развернутая программа включает шесть створов наблюдения. Контроль содержания алюминия после прохождения дождевых осадков можно проводить по сокращенной программе включающие только створы № 1, № 4, № 6.

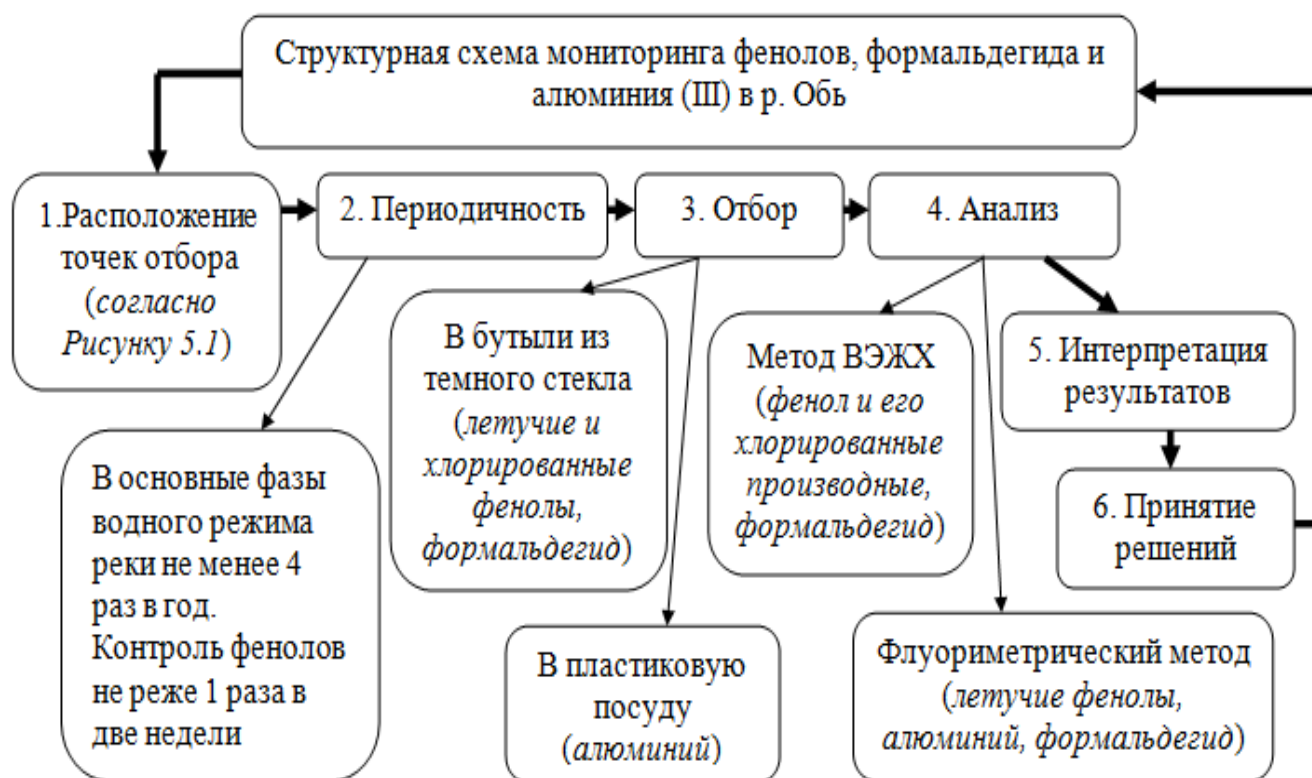


Рисунок 5.2 – Структурная схема мониторинга фенолов, формальдегида и алюминия (III) в р. Обь в районе г. Барнаула

На Рисунке 5.3 представлена блок-схема, отражающая место гидрохимического мониторинга фенолов, формальдегида и алюминия в логической структуре экологического контроля.

Конечным результатом экологического контроля является разработка управленческих мероприятий по стабилизации и регулированию экологической обстановки.



Рисунок 5.3 – Место гидрохимического мониторинга фенолов, формальдегида и алюминия (III) в экологическом контроле (по Ю. А. Израэлю [134])

5.2. Меры по улучшению качества вод Верхней Оби в районе г. Барнаула

На основании проведенных исследований для уменьшения негативного воздействия жилищно-коммунального хозяйства г. Барнаула на поверхностные речные воды был обоснован следующий комплекс водоохраных мер по улучшению качества поверхностных вод р. Обь:

1. **Реализация мероприятий по улучшению эффективности городской системы очистки сточных вод, поступающих в речную сеть.** Как было показано в материалах исследования, очистка городских сточных вод от летучих фенолов протекает с эффективностью более 70%, но это не является достаточным условием для их безопасного выпуска в реку вследствие превышения ПДК_{р.х.}. Использование газообразного хлора для дезинфекции стоков способствует образованию хлорированных соединений фенола (в частности 2-хлорфенола). Дополнительно на стадии биологической очистки происходит значительное увеличение содержания формальдегида. Вследствие этого необходима реализация мероприятий по улучшению эффективности городской системы очистки сточных вод. К примеру, применение метода обеззараживания ультрафиолетом перед выпуском очищенных стоков в речную сеть, как это было внедрено на очистных сооружениях Мосводоканала, будет препятствовать

образованию побочных продуктов хлорирования (в частности, хлорированных фенолов), негативно влияющих на окружающую среду. К тому же ультрафиолетовое излучение способствует деструкции формальдегида, фенола и других органических соединений, повышая тем самым качество очистки городских сточных вод.

2. Утилизация золы городских золошлакоотвалов ТЭЦ.

Использование ТЭЦ природного газа решает проблему образования большого количества золы, ее складирования и хранения. Однако полная газификация городских ТЭЦ в ближайшее время невозможна. К тому же на случай экстренных ситуаций (авария газопровода, сильные морозы) необходим альтернативный источник энергии, который сможет обеспечить бесперебойную работу городской отопительной системы. В настоящее время обе секции золошлакоотвалов ТЭЦ-2 переполнены золошлаками, которые энергетики «Сибирской генерирующей компании» предлагают использовать в дорожном строительстве. Помимо этого применения, золу можно утилизировать и другими способами. К примеру, использовать для получения металлов (в частности алюминия) как это делается в Китае и многих других странах [183, 184]. Строительство данного перерабатывающего завода окупится в течение 3-4 лет, и главное позволит решить проблему не только утилизации золы, но и частично трудоустройства городского населения.

3. Строительство ливневой канализации при проектировании и реконструкции городских автомобильных дорог.

К сожалению, при проектировании, строительстве или ремонте автомобильных дорог редко рассматривается обязательное наличие водоотводов поверхностного стока. В то время как строительство и развитие системы ливневой канализации позволяет улучшить санитарное состояние городских территорий и поверхностных водоемов, а также будет способствовать благоустройству городской среды.

4. Очистка стоков дождевых и талых вод.

Согласно материалам данного исследования, стоки ливневых вод содержат высокие концентрации загрязняющих веществ, особенно фенольных соединений, вследствие чего их

необходимо очищать перед выпуском в речную сеть. Для этого необходимо либо организовать их сброс в городскую систему канализации для очистки (если позволяет проектная мощность очистных сооружений), либо выполнить строительство локальных очистных сооружений для их индивидуальной очистки

5. Выполнение защитных мер по предотвращению попадания загрязняющих веществ в поверхностные воды при организации свалок бытового мусора, а также санкционированных мест снегоотвалов. Для г. Барнаула, как и для многих других городов нашей страны, остро стоит проблема несанкционированных свалок бытовых отходов на территории прибрежных зон городских рек. Данный вопрос необходимо решать не только на законодательном уровне, но также более активно внедрять программы экологического просвещения и воспитания населения.

Места складирования загрязненного снега, убираемого с городских дорог, недопустимо располагать в водоохраных зонах рек. Простым и экологически безопасным методом удаления снега является его вывоз на «сухие» снегосвалки, представляющие собой площадку с твердым водонепроницаемым покрытием и оборудованных сооружениями для сбора и очистки талой воды. Другим способом удаления снега могут служить снегоплавильные установки, хорошо зарекомендовавшие себя во многих крупных городах РФ, в том числе в Москве, Санкт-Петербурге и Новосибирске [185].

6. Обустройство и расчистка водоохраных и прибрежных зон городских рек. В рамках Генерального плана города необходимо продолжать благоустройство прибрежной полосы в водоохраных зонах городских рек и берегоукрепительные работы левобережного Обского склона.

Выводы по Главе 5

На основании полученных результатов разработана структурная схема гидрохимического мониторинга фенолов (включая хлорфенолы), формальдегида и алюминия (III) в поверхностных водах р. Обь в районе г. Барнаула. Данная схема научно обоснована и включает в себя выбор местоположения створов

отбора, периодичность, методы анализа и рекомендована для использования в системе Росгидромет для мониторинга поверхностных вод р. Обь.

Предложен комплекс водоохраных мер с целью уменьшения негативного воздействия жилищно-коммунального хозяйства г. Барнаула на речные воды. Разработанная структурная схема гидрохимического мониторинга фенолов, формальдегида и алюминия (III) может быть успешно использована для оценки эффективности их выполнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы:

1. Основными антропогенными источниками загрязнения вод р. Обь в районе г. Барнаула фенолами являются талый снеговой сток и недостаточно очищенные сточные воды, формальдегидом – недостаточно очищенные сточные воды, алюминием (III) – стоки с территорий золошлакоотвалов ТЭЦ.

2. Формальдегид и 2-хлорфенол являются побочными продуктами водоочистки, концентрация которых в очищенных сточных водах заметно увеличивается относительно исходной сточной воды. Тем самым приоритетными загрязнителями очищенных сточных вод г. Барнаула являются фенольные соединения (в первую очередь, 2-хлорфенол) и формальдегид, за содержанием которых необходимо вести постоянный контроль.

3. Сток с городской территории дождевых вод в районе г. Барнаула вносит существенный вклад в загрязнение малых рек (р. Барнаулка и ее притоки), но слабо влияет на гидрохимическое состояние р. Обь.

4. Наибольшее влияние на качество поверхностных вод бассейна Оби в районе г. Барнаула оказывает сток с городской территории в период снеготаяния. В это время вклад талых вод в загрязнение р. Обь фенолами может достигать от 17 до 75%.

5. Предложена структурная схема гидрохимического мониторинга фенолов, формальдегида, алюминия (III) и рекомендован комплекс мероприятий по охране поверхностных вод участка Верхней Оби в районе г. Барнаула.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2,4,5-ТХФ – 2,4,5-трихлорфенол

2,4,6-ТХФ – 2,4,6-трихлорфенол

2,4-ДХФ – 2,4-дихлорфенол

2,6-ДХФ – 2,6-дихлорфенол

2-ХФ – 2-хлорфенол

ALC – максимально допустимый уровень концентрации загрязняющих веществ для водных экосистем (Aquatic Life Criteria)

СМС – максимальная разовая концентрация загрязняющих веществ (Criteria Maximum Concentration)

ЕРА – агентство по охране окружающей среды США (Environmental Protection Agency)

НАР – национальный перечень воздушных токсикантов (Hazardous Air Pollutants)

MCL – максимально допустимый уровень концентрации загрязняющих веществ для питьевых вод, Maximum Contaminant Level for drinking water)

ОФС – максимальная концентрация загрязняющих веществ по органолептическим свойствам (Criteria Organoleptic Effects)

РАМС – программа мониторинга фотохимического загрязнения воздуха

ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ – газовая хроматография

ДК – допустимые концентрации

ЕС – европейский союз

ЗВ – загрязняющие вещества

КОС – канализационные очистные станции

Минприроды России – Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПДК_{к-б} – предельно допустимая концентрация для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

ПДК_{р.х.} – предельно допустимая концентрация для водоемов рыбохозяйственного значения

ПХФ – пентахлорфенол

РД – руководящий документ

Росгидромет – структурное подразделение Минприроды России
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

РФ – Российская Федерация

СОЗ – стойкие органические загрязнители

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов-Данильян, В.И. Глобальная проблема дефицита пресной воды / В.И. Данилов-Данильян // Век глобализации. – 2008. – Т. 1. – С. 45-56.
2. Никаноров, А.М. Качество воды в водных объектах юга России со стабильно высоким уровнем химического загрязнения / А.М. Никаноров, Т.А. Хоружая // География и природные ресурсы. – 2012. – № 2. – С. 40-45.
3. Курочкина, В.А. Антропогенная нагрузка на реки урбанизированных территорий / В.А. Курочкина, Т.Г. Богомолова, Б.Л. Киров // Вестник МГСУ. – 2016. – № 8. – С. 100-109.
4. Другов, Ю.С. Мониторинг органических загрязнителей природной среды / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб. : Наука, 2004. – 808 с.
5. Шугалей, И.В. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы / И.В. Шугалей, А.В. Гарабаджиу, М.А. Илюшин, А.М. Судариков // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21. – № 3. – С. 172-168.
6. Shaw, C.A. Aluminum in the central nervous system (CNS): toxicity in humans and animals, vaccine adjuvants, and autoimmunity / C.A Shaw, L. Tomljenovic // Immunol Res. – 2013. – Vol. 56. – № 2-3. – P. 304–316.
7. Богословский Б.Б. Общая гидрология (гидрология суши) / Б.Б. Богословский, А.А. Самохин, К.Е. Иванов, Д.П. Соколов. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1984. – 426 с.
8. Shiklomanov, I.A. World Water Resources, a new appraisal and assessment for the 21st century / I.A.Shiklomanov – Paris : UNESCO, 1998. – 38 p.
9. Бухарицин, П.И. Оценка современного состояния водных ресурсов континентальных регионов земного шара / П.И. Бухарицин, К.М. Куасси // Геология, география и глобальная энергия. – 2011. – № 1. – С. 121-132.
10. Айдарова, А.Б. Анализ современного состояния распределения водных ресурсов / А.Б. Айдарова, Г.Н. Бурибаева // Естественные и технические науки: опыт, проблемы, перспективы. – 2016. – № 2. – С. 39-45.

11. Крыжановская, Г.В. Влияние роста и развития городов на водные экосистемы / Г.В. Крыжановская, А.П. Исакаева, Е.Б. Ильманбетова // Новая наука: опыт, традиции, инновации. – 2016. – № 591-2. – С. 42-45.
12. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2016 год [Электронный ресурс]: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), 2017. – Режим доступа: http://www.meteorf.ru/upload/iblock/0f6/review2016m_27092017.pdf.
13. Коробкин, В.И. Экология / В.И. Коробкин, Л.В. Передельский. – 5-е изд., перераб. – Ростов-на-Дону : Изд-во «Феникс», 2003. – 576 с
14. Никаноров, А.М. Гидрохимия / А.М. Никаноров. – Л. : Гидрометеоздат, 1989. – 352 с.
15. Савичев, О.Г. Оценка влияния сбросов сточных вод на минерализацию и общее содержание органических веществ в водах Томи / О.Г. Савичев // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 44-47.
16. Балыкин, С.Н. Вклад сосредоточенных источников в загрязнение водных экосистем Верхней Оби / С.Н. Балыкин, А.В. Пузанов // Мир науки, культуры, образования. – 2009. – № 6. – С. 8-10.
17. Pastorok, R.A. Effects of sewage pollution on coral-reef communities / R.A. Pastorok, G.R. Bilyard // Mar. Ecol. Prog. Ser. – 1985. – Vol. 21. – P. – 175-189.
18. Perrin, C.J. Effects of treated sewage effluent on periphyton and zoobenthos in the cowichan river, British Columbia [Электронный ресурс]: C.J. Perrin, N.T. Johnston, S.C. Samis// Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences. – 1988. – No. 1591. – Режим доступа: <http://www.dfo-mpo.gc.ca/Library/104145.pdf>.
19. Tanimu, Y. Effects of Sewage Pollution on Water Quality of Samaru Stream, Zaria, Nigeria [Электронный ресурс]: Y. Tanimu, S. P. Bako, F. A. Tiseer // Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments. – 2013. – Режим доступа: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/39799.pdf>.

20. Дрюпина, Е.Ю. Влияние крупных городов на качество речных вод (на примере р. Обь в районе г. Барнаула) / Е. Ю. Дрюпина, А. Н. Эйрих, С. С. Эйрих, Т.С. Папина // Вода: химия и экология. – 2014. – № 7. – С. 3-9.
21. Шварцев, С.Л. Качество речных вод и проблемы управления водопользованием в бассейне реки Томи / С.Л. Шварцев, О.Г. Савичев // Вычислительные технологии. – 2006. – Т. 11. – № S6. – С. 67-78.
22. Кичев, Д.С. Проблемы нормирования качества поверхностных сточных вод [Электронный ресурс]: Д.С. Кичев, Т.Д. Кичева Интернет-вестник ВолгГАСУ. Политематическая сер. – 2009. – № 1. – Режим доступа: www.vestnik.vgasu.ru.
23. Волчек, А.А. Ливневый сток как источник загрязнения поверхностных вод / А.А. Волчек, И.В. Бульская // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2. – С. 41-43.
24. Мазаев, В.Т. Коммунальная гигиена, ч. 1 / В.Т. Мазаев, А.А. Королев, Т.Г. Шлепнина; под ред. В.Т. Мазаева. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. – 304 с.
25. Данилов-Данильян, В.И. Потребление воды: экологический, экономический, социальный и политический аспекты / В.И. Данилов-Данильян, К.С. Лосев. – М. : Наука, 2006. – 221 с.
26. Adamiec, E. An attempt to identify traffic related elements in snow / E. Adamiec, R. Wieszala, M. Strzebonska et.al // Geology, Geophysics & Environment. – 2013. – Vol. 39. – No. 4. – P. 317–329.
27. Prokacheva, V.G. Snow cover as an indicator of cumulative man-made pollution in the area of influence of cities and roads / V.G. Prokacheva, V.F. Usachev // Russian Meteorology and Hydrology. – 2013. – Vol. 38. – I. 3. –P. 206–215.
28. Mihailovic, M. Multivariate analysis of the contents of metals in urban snow near traffic lanes in Novi Sad, Serbia / A. Mihailovic, M. Vucinic-Vasic, J. Ninkov, S. Eric et. al. // J. Serb. Chem. Soc. –2014. –Vol. 79. – No. 2. – P. 265-276.
29. Рапута, В.Ф. Экспериментальные и численные исследования загрязнения снежного покрова г. Новосибирска в окрестностях тепловых

электростанций / В.Ф. Рапута, А.А. Леженин, Т.В. Ярославцева, А.Ю. Девятова // Известия ИГУ. – 2015. – Т. 12. – С. 77-93.

30. Kuoppamaki, K. Urban snow indicates pollution originating from road traffic / K. Kuoppamaki, H. Setala, A.-L. Rantalainen, D.J. Kotze // Environmental Pollution. – 2014. – Vol. 195. – P. 56-63.

31. Zajac, P.K. Snow contamination by heavy metals and sulphur in Cracow agglomeration (Southern Poland) / P.K. Zajac, K. Grodzinska // Water, Air, and Soil Pollution. – 1982. – Vol. 17. – I. 3. – P. 269-280.

32. Leuenberger, C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain snow and fog / C. Leuenberger, J. Czuczwa, E. Heyerdahl, W. Giger // Atmospheric Environment. – 1988. – Vol. 22. – P. 695-705.

33. Lebedev, A. Metals and organic pollutants in snow surrounding an iron factory / A. Lebedev, N. Sinikova, S. Nikolaeva, O. Poliakova, M.L. Khrushcheva, S.V. Pozdnyakov // Environmental Chemistry Letters. – 2003. – Vol. 1. – I. 1. – P. 107-112.

34. Vasilevich, M.I. Organic matter in snow cover in the influence zone of emissions from a pulp-and-paper mill / M.I. Vasilevich, D.N. Gabov, V.A. Beznosikov, B.M. Kondratenok // Water Resources. – 2009. – Vol. 36. – I. 2. – P. 170-176.

35. Бирюков, И.С. Определение уровня загрязнения снежного покрова тяжелыми металлами в границах территории города Коврова / И.С. Бирюков, Е.В. Самылина, К.И. Трифонов, А.Ф. Никифоров // Водное хозяйство России. – 2014. – № 6. – С. 69-76.

36. Носкова, Т.В. Оценка влияния городских снегоотвалов на загрязнение малых рек и прилегающих территорий / Т.В. Носкова, С.С. Эйрих, Е.А. Овчаренко, Т.Н. Усков, Т.С. Папина // Известия АО РГО. – 2015. – № 2. – С. 10-15.

37. Тарасов, О.Ю. Городские снежные свалки как источник загрязнения поверхностных вод / О.Ю. Тарасов, Р.Р. Шагидуллин, Р.Ч. Юранец-Лужаева, Н.Ю. Крапивина // Георесурсы. – 2011. – № 2. – С. 31-33.

38. Лобкина, В.А. Проблемы размещения снежных полигонов на урбанизированных территориях (на примере г. Южно-Сахалинск) / В.А. Лобкина, Ю.В. Генсиоровский // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 3. – С. 97-102.
39. Першина, Н.А. Фоновая составляющая атмосферных осадков / Н.А. Першина, М.Т. Павлова // Тр. ГГО им. Войкова. – 2013. – № 569. – С. 224-232.
40. Потапова, И.Ю. Роль атмосферных осадков в формировании химического состава поверхностных вод Карелии / И.Ю. Потапова // Труды Карельского центра РАН. – 2011. – № 4. – С. 134-137.
41. Абрамов, Н.Н. Водоснабжение / Н.Н. Абрамов. – М. : Стройиздат, 1974. – 480 с.
42. Алексеев, Л.С. Контроль качества воды: Учебник.-3-е изд., перераб и доп. / Л.С. Алексеев. – М. : ИНФРА-М, 2004. – 154 с.
43. Качество поверхностных вод Российской Федерации [Электронный ресурс]: Ежегодник 2016 Ростов-на-Дону. : Росгидромет, 2017. – Режим доступа: <http://gidrohim.com/sites/default/files/%D0%95%D0%B6%D0%B5%D0%B3%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%BA%202016.pdf>.
44. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2015 г. [Электронный ресурс]: Ежегодник. ФГБУ «ГГО» Росгидромета, 2016. – Режим доступа: http://voeikovmgo.ru/images/stories/publications/2016/ejegodnik_zagr_atm_2015.pdf
45. Алюминий. Тринадцатый элемент [Электронный ресурс]: Энциклопедия. М. : Библиотека РУСАЛа, 2007. – 240 с. – Режим доступа: http://www.rusal.ru/images/RUSAL%20Encyclopedia_full_rus_FINAL.pdf.
46. Харлампович, Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М. : Химия, 1974. – 376 с.
47. РД 52.24.488-2006. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром. – Ростов-на-Дону. : Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 2006. – 31 с.

48. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 5: Триптофан-Ятрохимия / Редкол.: Н.С. Зефирова и др. – М. : Большая Российская энцикл., 1998. – 783 с.
49. Yalkowsky, S.H. Handbook of aqueous solubility data / S.H. Yalkowsky, Y. He, P. Jain. – London : CRC Press, 2010. – 1608 p.
50. Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б.П. Никольского. – Л. : Химия, 1971 – 1168 с.
51. Мельников, Н.Н. Пестициды: Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
52. Michałowicz, J. Phenols-Sources and Toxicity / J. Michałowicz, W. Duda // Polish J. of Environ. Stud. – 2007. – Vol. 16. – № 3. – P. 347-362.
53. Igbinosa, O.E. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: the public health perspective [Электронный ресурс]: O.E. Igbinosa, E.E. Odjadjare, V.N. Chigor et.al. // The ScientificWorld Journal. – 2013. – Режим доступа: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/460215>.
54. Toxicological profile for chlorophenols [Электронный ресурс]: U.S. Department of health and human services. – 1999. – Режим доступа: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp107.pdf>.
55. Ноллет, Лео М.Л. Анализ воды: справочник: пер. с англ. яз. 2-го изд. / Лео М.Л. Ноллет ; ред. Лин С.П. де Гелдер. – СПб. : Профессия, 2012. – 920 с.
56. Toxic Pesticide Globally Banned after Unprecedented Vote at UN Chemicals Meeting [Электронный ресурс]: IPEN – Режим доступа: <http://www.ipen.org/news/toxic-pesticide-globally-banned-after-unprecedented-vote-un-chemicals-meeting>
57. Андреев, Ю.А. Методика определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом с дериватизацией / Ю.А. Андреев, В.Е. Морозова // Вода: химия и экология. – 2013. – № 6. – С. 94-99.
58. Другов, Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – 2-е изд., доп. и перераб. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 893 с.

59. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М. : Минздрав России, 2003. – 152 с.
60. EPA 816-F-03-016. National primary drinking water standards. – U.S. : Environmental Protection Agency, Office of water, 2003. – 6 p.
61. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс]: Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552. – Режим доступа: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006>.
62. EPA 822-R-02-047. National recommended water quality criteria. – U.S. : Environmental Protection Agency, Office of water, 2002. – 33 p.
63. Сурякова, В.В. Новые подходы к выявлению источников поступления фенолов в поверхностные водоемы / В.В. Сурякова, Л.Г. Бондарева, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 441. – № 6. – С. 767.
64. РД 52.24.480-2006. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки / Росгидромет, ГУ «ГХИ». – Ростов-на-Дону, 2006. – 36 с.
65. Omotayo Ayeni. A Preliminary Assessment of Phenol Contamination of Isebo River in South-western Nigeria / Omotayo Ayeni // Greener Journal of Physical Sciences. – 2014. – Vol. 4 (2). – P. 30-37.
66. Arbneshi, T. The level concentration of lead, cadmium, copper, zinc and phenols in the water river of Sitnica / T. Arbneshi, M. Rugova, L. Berisha // J. Int. Environmental Application & Science. – 2008. – Vol. 3 (2). – P. 66-73.
67. Dewani, V.K. Total phenols as pollution indicator of sewage and sewage contaminated canal / V.K. Dewani, I.A. Ansari, M.Y. Khuhawar // Jour. Chem. Soc. Pak. – 2003. – Vol. 25. – № 3. – P. 206-209.

68. Lydakis-Simantiris, N. Determination of Phenols in River Waters: A Case Study for Keritis River at Northwestern Crete [Электронный ресурс]: N. Lydakis – Simantiris, M. Anastopoulos, E. Terzis, K. Vozinakis. – Режим доступа: <http://wseas.us/e-library/conferences/2005athens/ee/papers/507-098.pdf>.
69. Уварова, В.И. Оценка химического состава воды и донных отложений р. Надым / В.И. Уварова // Вестник экологии, лесоведение и ландшафтоведения. – 2011. – № 11. – С. 143-153.
70. Долматова, Л.А. Летучие фенолы в объектах экосистемы р. Барнаулка / Л.А. Долматова, Л.С. Егорова, М.А. Михайленко // Известия АлтГУ. – 2004. – № 3. – С. 10-14.
71. Анкинович, И.В. Влияние стоков с городской территории на гидрохимический режим реки (на примере Вязьма) / И.В. Анкинович, В.А. Шкаликов // Псковский регионологический журнал. – 2011. – № 12. – С. 76-85.
72. Drevenkar, V. Persistent organochlorine compounds in water and soil environments / V. Drevenkar, S. Fingler, Z. Frobe, Z. Vasilic // Environmental Management and Health. – 1996. – Vol. 7. – I. 4. – P. 5-8.
73. Батоев, В.Б. Оценка загрязненности хлорированными фенолами бассейна реки Селенги / В.Б. Батоев, Г.Г. Нимацыренова, Г.С. Дабалаева, С.С. Палицына // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 1. – С. 31-35.
74. Хатмуллина, Р.М. Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием / Р.М. Хатмуллина, В.И. Сафарова, А.Т. Магасумова, И.М. Китаева, Ф.Х. Кудашева, Е.М. Черных // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – № 3. – С. 48-52.
75. Gryniewicz, M. Determination of Phenols in Runoff / M. Gryniewicz, Z. Polkowska, A. Kot-Wasik, J Namiesnik // Polish Journal of Environmental Studies. – 2002. – Vol. 11. – No. 1. – P. 85-89.
76. Ильин, Ю.П. Состояние загрязнения атмосферных осадков г. Севастополя / Ю.П. Ильин, А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко и др. // Сборник:

Труды украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. – 2006. – Т. 255. – С. 165-183.

77. Paramonov, M. Below cloud scavenging of aerosol particles by snow at an urban site in Finland / M. Paramonov, T. Gronholm, A. Virkkula // *Boreal environment research*. – 2011. – Vol. 16. – P. 304-320.

78. Воробьева, Т.В. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / Т.В. Воробьева, А.В. Терелецкая, Н.Ф. Кущевская // *Химия и технология воды*. – 2007. – Т. 29. – № 4. – С. 370-390.

79. Thomas, O. *UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* / O. Thomas, C. Burgess. Elsevier, 2007. – 372 p.

80. Kochana, J. A critical view on the phenol index as a measure of phenol compounds content in waters. Application of a biosensor / J. Kochana, J. Adamaski, A. Parczewski // *Ecol chem. Eng S*. – 2012. – Vol. 19. – I. 3. – P. 383-391.

81. Антонова, Т.В. К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов / Т.В. Антонова, В.И. Вершинин, В.А. Иванова, П.В. Шилигин // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16. – № 4. – С. 343-349.

82. Абдуллаев, М.Ш. Высокочувствительный метод определения фенолов / М.Ш. Абдуллаев, М.И. Ахмедов // *Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН*. – 2007. – № 51. – С. 92-94.

83. Кириченко, В.Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения / В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, К.И. Пашкевич // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLVI. – № 4. – С. 18-27.

84. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Изд. 2-е, испр. и доп. Л. : «Химия», 1978. – 392 с.

85. Крылов, Ю.Ф. Фармакология: учебник по фармакологии для студентов стоматологических факультетов / Ю.Ф. Крылов, В.М. Бобырев. – М. : ВУНМЦ МЗ РФ, 1999. – 352 с.

86. Дорогова, В.Б. Формальдегид в окружающей среде и его влияние на организм (обзор) / В.Б. Дорогова, Н.А. Тараненко, О.А. Рычагова // *Acta biomedica scientifica*. – 2010. – Т. 71. – № 1. – С. 32-35.
87. Какарека, С.В. Формальдегид в атмосферном воздухе городов / С.В. Какарека // *Известия РАН. Серия географическая*. – 2012. – № 5. – С. 82-89.
88. Скубневская, Г.И. Загрязнение атмосферы формальдегидом / Г.И. Скубневская, Г.Г. Дульцева // *Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы*. – 1994. – № 31. – С. 1-59.
89. Безуглая, Э.Ю. Возможность оценки высоких концентраций формальдегида при изменении температуры воздуха / Э.Ю. Безуглая, М.С. Загайнова, Т.П. Ивлева // *Тр. ГГО им. А.И. Воейкова*. – 2012. – № 565. – С. 89-102.
90. Безуглая, Э.Ю. Пятьдесят лет наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха / Э.Ю. Безуглая, Т.П. Ивлева, И.В. Смирнова // *Метеорология и гидрология*. – 2013. – № 9. – С. 88-98.
91. Какарека, С.В. Формальдегид в атмосферных осадках и снежном покрове на территории Минска / С.В. Какарека, Ю.Г. Кокош // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. – 2013. – Т. 57. – № 5. – С. 88-91.
92. Final Report on Carcinogens Background Document for Formaldehyde [Электронный ресурс]: U.S. Department of Health and Human Services. – Режим доступа: https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/2009/november/formaldehyde_bd_final.pdf.
93. Лысенко, М.С. Сезонные содержания формальдегида в атмосфере г. Барнаула / М.С. Лысенко, Т.В. Носкова, О.М. Лабузова, Е.Г. Ильина, Т.С. Папина // В сборнике: Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы X Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – 2017. – С. 138-139.
94. Лабузова, О. М. Снежный покров городской территории как источник техногенного загрязнения поверхностных вод в период снеготаяния / О.М. Лабузова, Т.В. Носкова, М.С. Лысенко, Е.А. Овчаренко, Т.С. Папина // *Принципы экологии*. – 2016. – № 4. – С. 81-85.

95. Baez, A.P. Formaldehyde levels in air and wet precipitation at Mexico City, Mexico / A.P. Baez, R.D. Belmont, O.G. González et.al // Environmental Pollution. –1989 – Vol. 62. – I. 2-3. – P. 153-169.
96. Xu, G Seasonal variations of HCOOH and HCHO in precipitation in Guiyang / G.Xu, X.Q. Li, R.S. Huang et.al. // Huan Jing Ke Xue. – 2008. – N. 7. – P. 1780-1784.
97. Третьяков, В.Ф. Методы анализа формальдегида / В.Ф.Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, И.А. Голубева, Н.И. Ковалева, Н.А. Французова, М.С. Якимова // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – 2008. – Т. 3. – № 6. – С. 3-13.
98. Новиков, Ю.В Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина: под ред. А.П. Шицковой. – М. : Медицина, 1990. – 400 с.
99. Огородников, С.К. Формальдегид / С.К. Огородников. – Л. : Химия, 1984. – 120 с.
100. Лурье, Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю.Ю. Лурье – М. : Химия, 1973. – 376 с.
101. ПНД Ф 14.1:2.97-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с ацетилацетоном. – Москва, 1997. – 21 с.
102. ГОСТ Р 55227-2012 Вода. Методы определения содержания формальдегида. – М. : Стандартинформ, 2013. – 24 с.
103. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов. – М. : Наука, 1971. – 266 с.
104. Беккерт, М. Мир металла / М. Беккерт. пер. с нем. М.Я. Аркина / под ред. В.Г. Лютцау. – М. : Мир, 1980. – 152 с.
105. Silva, S. Aluminium Toxicity Targets in Plants [Электронный ресурс]: S. Silva // Journal of Botany. – 2012. – Режим доступа: <https://www.hindawi.com/journals/jb/2012/219462>.

106. Roy, A.K. Some aspects of aluminum toxicity in plants / A.K Roy, A. Sharma, G. Talukder // *The Botanical Review*. – 1988. – Vol. 54. – № 2. – P. 145-178.
107. Ambient Water Quality Criteria for Aluminum [Электронный ресурс]: U.S. Environmental protection agency office of research and development environmental research laboratory Duluth, Minnesota. – 1988. – Режим доступа: <http://www.epa.gov/npdes/pubs/owm587.pdf>.
108. Baker, J.P. Aluminum toxicity to fish in acidic waters / J.P. Baker, C.C. Schofield // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1982. – Vol. 18. – I. 1-3. – № 2. – P. 289-309.
109. Мартынова, М.О. К вопросу современных представлений влияния алюминия на живые организмы / М.О. Мартынова, К.М. Козырев, Ж.К. Албегова // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 2. – С. 302.
110. Nayak, P. Aluminum: Impact and disease / P. Nayak // *Environ. Res. Section*. – 2002. – № 89. – P. 101-115.
111. Виноградова, А.А. Загрязнение воздушной среды в Центральной Карелии при дальнем переносе антропогенных примесей в атмосфере / А.А. Виноградова, Ю.А. Иванова // *Известия РАН. Серия географическая*. – 2013. – № 5. – С. 98-108.
112. Чудаева, В.А. Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока / В.А. Чудаева, О.В. Чудаев, С.Г. Юрченко // *Водные ресурсы*. – 2008. – Т. 35. – № 1. – С. 60-71.
113. Rutherford, G.K. A preliminary study of the composition of precipitation in S.E. Ontario / G.K. Rutherford // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 1967. – Vol. 4(6). – P. 1151-1160.
114. Kauppi, P. Acidification in Finland / P. Kauppi, P. Anttila, K. Kenttamies, 2012. – Springer Science & Business Media, – 1237 с.
115. Туваанжав, Г. Химический состав атмосферных осадков в окрестностях г. Улаанбаатора / Г. Туваанжав, Ж. Халзанхуу // *Acta biomedica scientifica*. – 2005. – № 8. – С. 76-79.

116. Андрухова, Т.В. Изучение элементного состава аэрозольных загрязнений снежного покрова г. Барнаула за 2002-2005 гг. / Т.В. Андрухова, А.П. Бочкар, И.П. Чефранов // Известия АлтГУ. – 2006. – № 1. – С. 91-95.

117. Носкова, Т.В. Исследование качества снежного покрова г. Барнаула / Т.В. Носкова, А.Н. Эйрих, Е.Ю. Дрюпина, Т.Г. Серых, Е.А. Овчаренко, Т.С. Папина // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 208-212.

118. Коробка, О.В. Химический состав атмосферных осадков города Барнаула / О.В. Коробка, Е.А. Овчаренко, А.Н. Эйрих, Т.Г. Серых, Е.Ю. Дрюпина, Т.С. Папина // Ползуновский вестник. – 2014. – № 4-2. – С. 80-83.

119. Даувальтер, В.А. Влияние выбросов горно-металлургического комбината на химический состав атмосферных выпадений (Мончегорский полигон) / В.А. Даувальтер, М.В. Даувальтер, Н.В. Салтан и др. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 3. – С. 228-240.

120. Баранов, А.Н. Состав атмосферных выпадений в районе города Братска / А.Н. Баранов, Н.И. Янченко // Системы. Методы. Технологии. – 2010. – № 6. – С. 128-132.

121. Потапова, И.Ю. Роль атмосферных осадков в формировании химического состава поверхностных вод Карелии / И.Ю. Потапова // Труды Карельского научного центра РАН. – 2011. – № 4. – С. 134-137.

122. Каюкова, Е.П. Гидрохимические особенности атмосферных осадков на полигоне крымской геологической практики СПбГУ / Е.П. Каюкова // Вестник СПбГУ. Сер. 7. – 2011. – № 3. – С. 26-42.

123. Давыдова, Н.Д. Химический состав водных объектов фона Южно-Минусинской котловины / Н.Д. Давыдова // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 8. – С. 64-69.

124. Toxicological profile for aluminum / U.S. Department Health and Human Services. Public Health Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – Atlanta, 1998. – 426 p.

125. Driscoll, T. Aluminum in Acidic Surface Waters: Chemistry, Transport, and Effects / T. Driscoll // Environmental Health Perspectives. – 1985 – .Vol. 63. – P. 93-104.

126. Courtijn, E. Speciation of aluminium in surface water / E. Courtijn, C. Vandecasteele, R. Dams // *Science of The Total Environment*. – 1990. – Vol. 90. – P. 191-202.

127. Линник, П.Н. Алюминий в природных водах: содержание, формы миграции, токсичность / П.Н. Линник // *Гидробиологический журнал*. – 2007. – № 2. – С. 80-102.

128. Моисеенко, Т.И. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава / Т.И. Моисеенко, М.И. Динц, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // *Водные ресурсы*. – 2013. – Т. 40. – №4. – С. 375-385.

129. Никаноров, А.М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах / А.М. Никаноров. – Л. : Гидрометеиздат, 1991. – 312 с.

130. Харитонов, Н.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования / Н.А. Харитонов, Е.А. Вах // *Вестник ТГУ*. – 2015. – № 396. – С. 232-244.

131. Меринова, О.М. Алюминий в природных водах Верхней Оби / О.М. Меринова, Т.В. Носкова, Е.Г. Ильина // *Известия АлтГУ*. – 2014. – Т. 2. – № 3. – С. 171-175.

132. Меринова О.М. Способ снижения фона при флуориметрическом определении алюминия / О.М. Меринова, Т.В. Носкова // *Современные наукоемкие технологии*. – 2014. – № 11. – С. 59.

133. Crompton, T.R. *Analysis of Seawater* / T.R. Crompton. Berlin.: Springer, 2006. – 510 p.

134. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль. – М. : Гидрометеиздат, 1984. – 560 с.

135. Об охране окружающей среды [Электронный ресурс]: федеральный закон от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ ред. от 11.08.2017. – Режим доступа: <http://base.garant.ru/12125350>.

136. Веницианов, Е.В. Экологический мониторинг: шаг за шагом / Е.В. Веницианов и др., под ред. Е.А. Заика. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 252 с.

137. Черногаева, Г.М. Мониторинг загрязнения окружающей среды в Российской Федерации: организация наблюдений, обобщение и распространение информации / Г.М. Черногаева, Ю.А. Малеванов, Л.Р. Журавлева / Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 2015. – Т. XXVI. – № 2. – С. 128-138.

138. Мачулина, Н.Ю. Экологический мониторинг: учеб. пособие / Н.Ю. Мачулина. – Ухта : УГТУ, 2016. – 168 с.

139. Папина, Т.С. Отбор проб, как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем / Т.С. Папина // Экологическая химия. – 2004. – Т. 13. – № 4. – С. 229-235.

140. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – М. : Минприроды России; НИА-Природа. – 2016. – 639 с.

141. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: Учебно-методическое пособие / сост. О.В. Гагарина / Ижевск : Издательство «Удмуртский университет », 2012. – 199 с.

142. Дрюпина, Е.Ю. Методические основы расчета допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах предприятий при организации городских систем водоотведения (на примере г. Барнаула): дис. ... канд. техн. наук: 25.00.27 / Е.Ю. Дрюпина. – Барнаул, 2014. – 128 с.

143. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды городского округа - города Барнаула Алтайского края в 2016 году». – Барнаул, 2017. – 100 с.

144. Барнаул: научно-справочный атлас / В.Б. Бородаев, В.И. Булатов, В.Г. Ведухина и др. – Новосибирск : ФГУП «ПО Инжгеодезия», 2007. – 112 с.

145. Вода России. Речные бассейны: под науч. ред. А.М.Черняева. – М. : ФГУП, 2002. – 572 с.

146. Плащев, А.В. Гидрография СССР / А.В. Плащев, В.А. Чекмарев. – Л. : Гидрометеиздат, 1967. – 287 с.

147. Ревякин, В.С. География Алтайского края / В.С. Ревякин, В.М. Пушкарев, Н.В. Ревякина. – Барнаул. : Алт. кн. изд-во, 1989. – 128 с.

148. Горгуленко, В.В. Пространственная неоднородность и сезонная динамика токсичности воды р. Обь в окрестностях г. Барнаула / В.В. Горгуленко // Вода: химия и экология. – 2012. – № 11 (53). – С. 16-21.

149. Нормативы допустимого сброса веществ и микроорганизмов в р. Обь для общества с ограниченной ответственностью «Барнаульский водоканал». – Барнаул, 2010 – 35 с.

150. Яценко, Е.С. Техногенное загрязнение экосистемы реки Оби в районе города Барнаула / Е.С. Яценко, В.П. Васильев // География и природные ресурсы. – 2006. – № 2. – С. 48-51.

151. Кириллов, В.В. Факторы и показатели самоочищения реки Оби / В.В. Кириллов, Д.М. Безматерных, Л.В. Яныгина и др. // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов: мат. третьей всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул : Изд-во АРТ, 2010. – С. 137-140.

152. Пузанов, А.В. Современное экологическое состояние Обь-Иртышского бассейна / А. В. Пузанов, Д.М. Безматерных, Б.И. Винокуров и др. // в сборнике научных трудов: Водные ресурсы: новые вызовы и пути решения. – 2017. – С. 105-110.

153. Река Барнаулка: экология, флора и фауна бассейна / под ред. М.М. Силантьевой. – Барнаул, 2000. – 224 с.

154. Ротанова, И.Н. Малые реки городской территории как природоохранные объекты урбанизированной среды (опыт исследований на примере Барнаула) / И.Н. Ротанова, В.В. Пупкова // География и природопользование Сибири. – 2013. – № 15. – С. 171-181.

155. Влияние крупных промышленных центров на формирование гидрохимического режима рек с продолжительным ледовым периодом и ярко выраженным весенним паводком. Отчет НИР (ИВЭП СО РАН). – Барнаул, 2001. – 78 с.

156. Бычков, Д.А. Некоторые проблемы обеспечения чистой водой жителей г. Барнаула и пути их решения с помощью геоинформационных систем (ГИС) / Д.А. Бычков, В.М. Иванов, Т.Ю. Родивилина и др. // Ползуновский альманах. – 2004. – № 1. – С. 64-73.

157. Полетаева, М.А. Очистка поверхностного стока Центрального района г. Барнаула / М.А. Полетаева, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2. – С. 146-150.

158. Horvat, M. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: Baeyens, W., Ebbinghaus, R., Vasiliev, O.(Eds.), Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. Kluwer Academic publishers Dordrecht, 1996. – p. 1-31.

159. Папина Т.С. Организация эко-аналитического контроля речных экосистем / Т.С. Папина // В сборнике: Экологический мониторинг окружающей среды: материалы международной школы молодых ученых. Новосибирский государственный аграрный университет. – 2016. – С.111-122.

160. ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. – М. : Стандартиформ, 2013. – 36 с.

161. Фомин Г.С. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам / Г.С. Фомин. – М. : «Протектор», 1995. – 624 с.

162. ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 15 с.

163. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.

164. ПНД Ф 14.1:2:4.249-08 Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М, 2008. – 20 с.

165. Руководство для предприятий фармацевтической промышленности / методические рекомендации. М.: — Издательство «Спорт и Культура - 2000», 2007. – 192 с.

166. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02 Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах природных, питьевых и сточных вод

флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М., 2002 (издание 2010). – 25 с.

167. ПНД Ф 14.1:2:4.187-02 Методика измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М, 2002 (издание 2010). – 26 с.

168. ПНД Ф 14.1:2:4.181-02 Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М, 2002 (издание 2010). – 26 с.

169. Vela, G.R. The Effect of Temperature on Phenol Degradation in Wastewater / G.R. Vela, J.R. Ralston // Can. J. Microbiol. – 1978. – Vol. 24. – P. 1366-1370.

170. Савичев, О.Г. Атмосферные выпадения в бассейне Средней Оби и их влияние на гидрохимический сток реки / О.Г. Савичев, А.О. Иванов // Известия РАН. Серия географическая. –2010. – № 1. – С. 63-70.

171. Догановский, А.М Гидросфера Земли / А.М. Догановский, В.Н. Малинин. – СПб. : Гидрометеиздат. – 2004. – 618 с.

172. Узлов, В.А. Основные физические параметры снежного покрова / В.А. Узлов, Г.И. Шишков, В.В. Щербаков // Тр. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. –2014. – № 1. – С. 119-129

173. Селегей, Т.С. Формирование уровня загрязнения атмосферного воздуха в городах Сибири / Т.С. Селегей. – Новосибирск : Наука, 2005. –348 с.

174. Усков, Т.Н. Содержание и пространственно-временное распределение фталатов в компонентах водных экосистем Верхней Оби: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.27 / Т.Н. Усков. – Барнаул, 2015. – 164 с.

175. Kahan, T.F. Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Water and Ice Surfaces / T.F. Kahan, D.J. Donaldson // J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111. – № 7. – P. 1277-1285.

176. Об утверждении перечня и допустимых концентраций загрязняющих веществ, принимаемых в системы канализации г. Барнаула [Электронный ресурс]: Постановлением администрации г. Барнаула от 22 июня 2016 г. N 1236.– Режим доступа: <http://barnaul.org/pravoportal/portal/mpa/city/ob-utverzhdeniiperechnya-i-dopustimyk-kontsentratsiy-zagryaznyayushchikh-veshchestv-prinimaemykh-v>.

177. Рекомендации по расчету систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока с селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты. – Москва : ОАО «НИИ ВОДГЕО», 2014. – 88 с.

178. СП 131.13330.2012 Строительная климатология. М., 2012. – 109 с.

179. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды городского округа - города Барнаула Алтайского края в 2015 году». - Барнаул, 2016. – 110 с.

180. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды городского округа - города Барнаула Алтайского края в 2014 году». - Барнаул, 2015. – 110 с.

181. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды городского округа – города Барнаула Алтайского края в 2013 году». – Барнаул, 2014. – с.118.

182. Р 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. – Ростов-на-Дону, 2002. – 36 с.

183. Li, S. An Efficient Approach for Lithium and Aluminum Recovery from Coal Fly Ash by Pre-Desilication and Intensified Acid Leaching Processes / S. Li, S. Qin, L. Kang et.al [Электронный ресурс]: *Metals*. – 2017. – Vol. 7 – I. 7. – Режим доступа: <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/7/272>.

184. Sahoo, P.K. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management / P.K. Sahoo, K. Kim, M.A. Powell et.al / *Int J Coal Sci Technol*. – 2016. – Vol. 3(3). – P. 267-283.

185. Рымарь, М.А. Совершенствование способов утилизации снега в г. Барнауле / М.А. Рымарь // *Вестник Барнаульского юридического института МВД России*. – 2017. – № 1 – С. 97-98.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К₁ в различное время суток (усреднено по всем датам отбора)

Показатель	Время отбора				ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК _{р.х.}
	9 ⁰⁰	14 ⁰⁰	18 ⁰⁰	21 ⁰⁰	Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	Приказ № 552 от 13.12.2016
Al (III), мг/дм ³	$\frac{0,11 - 0,19}{0,14}$	$\frac{0,15 - 0,30}{0,21}$	$\frac{0,03 - 0,21}{0,12}$	$\frac{0,14 - 0,24}{0,20}$	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	$\frac{0,03 - 0,60}{0,23}$	$\frac{<0,02 - 0,70}{0,30}$	$\frac{<0,02 - 0,90}{0,32}$	$\frac{<0,02 - 0,80}{0,29}$	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	$\frac{0,11-0,14}{0,13}$	$\frac{0,12 - 0,32}{0,19}$	$\frac{0,04 - 0,11}{0,06}$	$\frac{0,02 - 0,06}{0,03}$	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	$\frac{3,9 - 6,7}{5,5}$	$\frac{4,9 - 13,8}{8,9}$	$\frac{5,2 - 7,7}{2,5}$	$\frac{2,5 - 9,0}{5,2}$	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	$\frac{0,2 - 3,3}{1,9}$	$\frac{<0,1 - 0,4}{0,2}$	$\frac{1,3 - 2,6}{2,0}$	$\frac{1,1 - 3,2}{2,0}$	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	$\frac{0,2 - 4,7}{1,9}$	$\frac{<0,1 - 1,0}{0,5}$	$\frac{<0,1 - 12,0}{4,4}$	$\frac{0,4 - 2,5}{1,2}$	н.н.	н.н.	н.н
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	$\frac{0,7 - 12,0}{5,6}$	$\frac{<0,1 - 2,3}{0,8}$	$\frac{<0,1 - 5,2}{2,8}$	$\frac{<0,1 - 11,0}{3,7}$	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	$\frac{<0,1 - 0,9}{0,5}$	$\frac{<0,1 - 0,8}{0,5}$	$\frac{<0,1 - 1,4}{0,8}$	$\frac{<0,1 - 3,2}{1,8}$	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	$\frac{<0,1 - 3,1}{1,2}$	$\frac{1,0 - 1,6}{1,4}$	$\frac{<0,1 - 3,9}{2,5}$	$\frac{<0,1 - 4,2}{2,2}$	н.н.	н.н.	н.н
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	$\frac{<0,1 - 1,3}{0,5}$	$\frac{<0,1 - 1,3}{0,5}$	$\frac{<0,1 - 2}{0,7}$	<0,1	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К₂ в различное время суток (усреднено по всем датам отбора)

Показатель	Время отбора				ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК _{р.х.} Приказ № 552 от 13.12.2016
	9 ⁰⁰	14 ⁰⁰	18 ⁰⁰	21 ⁰⁰	Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,06 – 0,15</u> 0,11	<u>0,06 – 0,18</u> 0,10	<u>0,03 – 0,23</u> 0,14	<u>0,19 – 0,53</u> 0,36	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u><0,02 – 0,70</u> 0,24	<u><0,02 – 0,20</u> 0,07	<u><0,02 – 0,30</u> 0,11	<u><0,02 – 0,50</u> 0,17	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,01-0,10</u> 0,05	<u>0,02 – 0,13</u> 0,06	<u>0,02 – 0,28</u> 0,12	<u>0,04 – 0,09</u> 0,06	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>2,7 – 12,4</u> 6,9	<u>3,3 – 7,4</u> 5,3	<u>5,7 – 6,8</u> 6,1	<u>3,9 – 9,1</u> 5,8	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u>0,4 – 3,0</u> 1,7	1,6	<u>1,0 – 2,2</u> 1,7	<u>1,3 – 2,2</u> 1,7	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 16,9</u> 6,3	<u>2,3 – 3,5</u> 2,9	<u><0,1 – 15,0</u> 5,8	<u>0,6 – 5,9</u> 2,4	н.н.	н.н.	н.н.
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>1,0– 1,3</u> 1,1	<u>0,6 – 1,3</u> 0,9	<u>0,6 – 2,9</u> 1,6	<u><0,1 – 1,9</u> 1,0	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,1</u> 0,6	<u>1,2 – 1,5</u> 1,3	<u><0,1 – 1,0</u> 0,7	<u><0,1 – 1,8</u> 0,9	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 2,8</u> 1,2	<u><0,1 – 3,3</u> 1,7	<u><0,1 – 3,2</u> 1,5	<u><0,1 – 2,9</u> 1,6	н.н.	н.н.	н.н.
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,1</u> 0,4	<u><0,1 – 0,7</u> 0,4	<u><0,1 – 0,8</u> 0,5	<u><0,1 – 0,9</u> 0,4	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К₃ в различное время суток (усреднено по всем датам отбора)

Показатель	Время отбора				ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК _{р.х.} Приказ № 552 от 13.12.2016
	9 ⁰⁰	14 ⁰⁰	18 ⁰⁰	21 ⁰⁰	Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,03 – 0,31</u> 0,20	<u>0,08 – 0,19</u> 0,12	<u>0,21 – 0,63</u> 0,36	<u>0,08 – 0,31</u> 0,18	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u><0,02 – 0,30</u> 0,13	<u>0,03 – 0,60</u> 0,24	<u>0,03 – 0,90</u> 0,33	<u>0,02 – 0,70</u> 0,26	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,01-0,03</u> 0,02	<u>0,01 – 0,16</u> 0,08	<u>0,01 – 0,23</u> 0,09	<u>0,01 – 0,10</u> 0,06	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>2,9 – 8,4</u> 5,5	<u>3,6 – 6,9</u> 4,9	<u>4,0 – 11,5</u> 7,8	<u>5,7 – 7,7</u> 6,7	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,6</u> 0,4	<u><0,1 – 0,6</u> 0,4	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>1,3 – 4,5</u> 2,9	<u>2,9 – 10,3</u> 6,8	<u>0,5 – 9,5</u> 6,3	<u>3,1 – 11,2</u> 7,1	н.н.	н.н.	н.н
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,7</u> 0,3	<u><0,1 – 0,6</u> 0,2	<u><0,1 – 1,0</u> 0,4	<u><0,1 – 1,1</u> 0,6	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,9</u> 0,4	<u><0,1 – 0,5</u> 0,2	<u><0,1 – 0,2</u> 0,1	<u><0,1 – 0,7</u> 0,4	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,7</u> 0,6	<u><0,1 – 1,4</u> 0,9	<0,1	<0,1	н.н.	н.н.	н.н
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,8</u> 0,3	<0,1	<u><0,1 – 0,3</u> 0,2	<0,1	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Среднее содержание и интервал варьирования концентраций ЗВ в колодце К₄ в различное время суток (усреднено по всем датам отбора)

Показатель	Время отбора				ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК _{р.х.}
	9 ⁰⁰	14 ⁰⁰	18 ⁰⁰	21 ⁰⁰	Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	Приказ № 552 от 13.12.2016
Al (III), мг/дм ³	<u>0,07 – 0,41</u> 0,20	<u>0,08 – 0,65</u> 0,35	<u>0,06 – 0,23</u> 0,16	<u>0,16 – 0,34</u> 0,25	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u><0,02 – 0,60</u> 0,21	<u>0,02 – 0,60</u> 0,21	<u><0,02 – 0,50</u> 0,18	<u><0,02 – 0,40</u> 0,15	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,04-0,19</u> 0,09	<u>0,03 – 0,53</u> 0,20	<u>0,03 – 0,08</u> 0,05	<u>0,02 – 0,10</u> 0,07	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>5,1 – 9,6</u> 7,3	<u>4,6 – 9,6</u> 7,1	<u>7,6 – 11,7</u> 9,1	<u>6,8 – 7,2</u> 7,0	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,3</u> 0,2	<0,1	<u>0,4 – 22,6</u> 7,9	<u>0,4 – 0,6</u> 0,5	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>1,3 – 36,6</u> 13,9	<u><0,1 – 5,5</u> 2,8	<u><0,1 – 45,5</u> 17,4	<u><0,1 – 2,7</u> 1,4	н.н.	н.н.	н.н
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<u><0,1 – 1,4</u> 0,8	<u><0,1 – 1,7</u> 0,9	<u><0,1 – 2,7</u> 1,4	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,4	<u><0,1 – 0,6</u> 0,3	<u><0,1 – 0,9</u> 0,4	<u><0,1 – 0,4</u> 0,2	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,3	<0,1	<u><0,1 – 1,9</u> 0,7	<0,1	н.н.	н.н.	н.н
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,4	<u><0,1 – 2,4</u> 0,5	<u><0,1 – 0,7</u> 0,3	<u><0,1 – 2,2</u> 1,1	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К₁ в различные сезоны

Показатель	Дата отбора			мин-макс средн	ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК _{р.х.} Приказ № 552 от 13.12.2016
	Декабрь 2011	Февраль 2012	Май 2012		Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,12 – 0,30</u> 0,19	<u>0,03 – 0,24</u> 0,15	<u>0,11 – 0,22</u> 0,17	<u>0,03 – 0,30</u> 0,17	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u>0,05 – 0,19</u> 0,09	<u>0,60 – 0,90</u> 0,75	<u><0,02 – 0,03</u> 0,02	<u><0,02 – 0,90</u> 0,29	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,06-0,14</u> 0,11	<u>0,02 – 0,32</u> 0,13	<u>0,02 – 0,14</u> 0,08	<u>0,02 – 0,32</u> 0,10	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>2,5 – 8,0</u> 6,2	<u>5,8 – 13,8</u> 8,8	<u>3,9 – 5,2</u> 4,5	<u>2,5 – 13,8</u> 6,5	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u>0,4 – 2,2</u> 1,6	<u><0,1 – 3,3</u> 2,0	<u><0,1 – 2,6</u> 1,0	<u><0,1 – 3,3</u> 1,5	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>0,3 – 1,0</u> 0,6	<u>1,0 – 12,0</u> 5,0	<u><0,1 – 0,9</u> 0,3	<u><0,1 – 12,0</u> 1,8	н.н.	н.н.	н.н
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 12,0</u> 3,8	<u>2,3 – 11,0</u> 5,7	<u><0,1 – 0,7</u> 0,3	<u><0,1 – 12,0</u> 3,3	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 3,2</u> 1,4	<u>0,5 – 2,1</u> 1,1	<u><0,1 – 0,5</u> 0,2	<u><0,1 – 3,2</u> 0,9	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u>0,3 – 4,2</u> 2,5	<u>1,6 – 3,4</u> 2,6	<u><0,1 – 1,0</u> 0,3	<u><0,1 – 4,2</u> 1,8	н.н.	н.н.	н.н
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<u><0,1 – 1,9</u> 1,2	<0,1	<u><0,1 – 1,9</u> 0,5	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К₂ в различные сезоны

Показатель	Дата отбора			мин-макс средн	ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК р.х. Приказ № 552 от 13.12.2016
	Декабрь 2011	Февраль 2012	Май 2012		Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,07 – 0,19</u> 0,14	<u>0,03 – 0,36</u> 0,15	<u>0,06 – 0,53</u> 0,25	<u>0,03 – 0,53</u> 0,18	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<0,02	<u>0,20 – 0,70</u> 0,43	<0,02	<u><0,02 – 0,70</u> 0,15	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,09-0,28</u> 0,15	<u>0,03 – 0,05</u> 0,04	<u>0,01 – 0,04</u> 0,02	<u>0,01 – 0,28</u> 0,07	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>2,7 – 6,8</u> 4,5	<u>3,3 – 9,1</u> 5,9	<u>4,5 – 12,4</u> 7,5	<u>2,7 – 12,4</u> 6,0	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u>1,8 – 2,2</u> 1,9	<u>1,0 – 3,0</u> 1,8	<u>0,4 – 2,2</u> 1,4	<u>0,4 – 2,2</u> 1,7	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>0,6 – 2,2</u> 1,6	<u>3,5 – 16,9</u> 10,3	<u><0,1 – 2,3</u> 0,8	<u><0,1 – 16,9</u> 4,2	н.н.	н.н.	н.н.
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,0</u> 0,6	<u>0,6 – 1,5</u> 1,1	<u>1,3 – 2,9</u> 1,8	<u><0,1 – 2,9</u> 3,3	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,0</u> 0,6	<u>0,9 – 1,8</u> 1,3	<u><0,1 – 1,2</u> 0,6	<u><0,1 – 1,8</u> 0,8	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u>0,7 – 1,9</u> 1,3	<u>2,8 – 3,3</u> 3,0	<0,1	<u><0,1 – 3,3</u> 1,5	н.н.	н.н.	н.н.
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,8</u> 0,3	<u>0,7 – 1,1</u> 0,8	<0,1	<u><0,1 – 1,1</u> 0,4	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К₃ в различные сезоны

Показатель	Дата отбора			мин-макс средн	ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК р.х. Приказ № 552 от 13.12.2016
	Декабрь 2011	Февраль 2012	Май 2012		Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,03 – 0,20</u> 0,11	<u>0,08 – 0,63</u> 0,28	<u>0,19 – 0,31</u> 0,26	<u>0,03 – 0,33</u> 0,22	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u><0,02 – 0,03</u> 0,02	<u>0,30 – 0,90</u> 0,63	<u>0,07 – 0,09</u> 0,08	<u><0,02 – 0,9</u> 0,24	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,03-0,23</u> 0,13	<u>0,03 – 0,07</u> 0,05	<u>0,005 – 0,009</u> 0,007	<u>0,005 – 0,23</u> 0,06	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>6,9 – 11,5</u> 8,9	<u>2,9 – 7,7</u> 5,2	<u>3,6 – 7,9</u> 5,2	<u>2,9 – 11,5</u> 6,4	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1– 0,6</u> 0,3	<u><0,1– 0,6</u> 0,3	<0,1	<u><0,1– 0,6</u> 0,2	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>2,9 – 9,5</u> 5,6	<u>0,5 – 10,3</u> 3,8	<u>2,8 – 11,2</u> 6,5	<u>0,5 – 11,2</u> 5,3	н.н.	н.н.	н.н
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,3	<u>0,3 – 1,1</u> 0,8	<0,1	<u><0,1 – 1,1</u> 0,4	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,2	<u><0,1 – 0,9</u> 0,5	<u><0,1 – 0,6</u> 0,2	<u><0,1 – 0,9</u> 0,3	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<u><0,1 – 1,7</u> 0,7	<u><0,1 – 1,4</u> 0,4	<u><0,1 – 1,7</u> 0,4	н.н.	н.н.	н.н
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,8</u> 0,3	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,8</u> 0,1	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Среднесуточные концентрации ЗВ и интервалы их варьирования в канализационном колодце К₄ в различные сезоны

Показатель	Дата отбора			мин-макс средн	ДК сточных вод г. Барнаула		ПДК _{р.х.} Приказ № 552 от 13.12.2016
	Декабрь 2011	Февраль 2012	Май 2012		Пост. № 2557 от 30.08.2010	Пост. № 1236 от 22.06.2016	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,06 – 0,25</u> 0,12	<u>0,12 – 0,34</u> 0,24	<u>0,16 – 0,65</u> 0,36	<u>0,06 – 0,65</u> 0,24	0,2	1,4	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u><0,02 – 0,05</u> 0,03	<u>0,40 – 0,60</u> 0,53	< 0,02	<u><0,02 – 0,60</u> 0,19	0,4	н.н.	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,06-0,53</u> 0,22	<u>0,03 – 0,10</u> 0,06	<u>0,02 – 0,05</u> 0,03	<u>0,02 – 0,53</u> 0,10	0,01	0,04.	0,001
Фенол, мкг/дм ³	<u>5,1 – 11,7</u> 7,7	<u>4,6 – 7,6</u> 6,5	<u>7,2 – 9,6</u> 8,6	<u>4,6 – 11,7</u> 7,6	н.н.	н.н.	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1– 0,6</u> 0,3	<u><0,1– 0,4</u> 0,2	<u><0,1– 22,6</u> 5,9	<u><0,1 – 22,6</u> 2,1	н.н.	н.н.	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1– 3,9</u> 1,4	<u>2,7 – 45,5</u> 22,6	<u><0,1– 6,7</u> 2,1	<u><0,1 – 45,5</u> 8,7	н.н.	н.н.	н.н.
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,0</u> 0,4	<u><0,1– 2,7</u> 1,5	<0,1	<u><0,1 – 2,7</u> 0,7	н.н.	н.н.	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,4	<u><0,1 – 0,9</u> 0,5	<0,1	<u><0,1 – 0,9</u> 0,3	н.н.	н.н.	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<u><0,1 – 1,9</u> 0,7	<0,1	<u><0,1 – 1,9</u> 0,3	н.н.	н.н.	н.н.
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 2,4</u> 1,0	<u><0,1 – 2,2</u> 0,8	<0,1	<u><0,1 – 2,4</u> 0,6	н.н.	н.н.	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Содержание ЗВ на очистных сооружениях г. Барнаула (КОС-1) в различные периоды времени

Показатель	Вход КОС-1				Выход с КОС-1			ПДК _{р.х.}
	Декабрь 2011	Март 2012	Май 2012	мин-макс средн	Март 2012	Май 2012	мин-макс средн	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,09 – 0,15</u> 0,11	<u>0,04 – 0,10</u> 0,06	<u>0,19 – 0,28</u> 0,23	<u>0,04 – 0,28</u> 0,17	<u>0,02 – 0,04</u> 0,03	<u>0,10 – 0,20</u> 0,15	<u>0,02 – 0,20</u> 0,09	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u>0,03 – 0,11</u> 0,07	<u>0,07 – 0,28</u> 0,16	<0,02	<u><0,02 – 0,28</u> 0,08	<u><0,02 – 0,03</u> 0,03	<u>0,40 – 0,80</u> 0,50	<u><0,02 – 0,8</u> 0,27	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,04 – 0,12</u> 0,08	<u>0,04-0,07</u> 0,05	<u>0,01 – 0,31</u> 0,11	<u>0,01 – 0,31</u> 0,08	<0,0005	<0,0005	<0,0005	н.н.
Фенол, мкг/дм ³	<u>2,9 – 5,0</u> 4,0	<u>3,7 – 6,9</u> 5,8	<u>4,2 – 5,0</u> 4,3	<u>2,9 – 6,9</u> 4,7	<u>0,2 – 0,7</u> 0,4	<0,1	<u><0,1 – 0,7</u> 0,2	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,5</u> 0,7	<u><0,1 – 2,7</u> 1,7	<u>1,5 – 2,2</u> 1,8	<u><0,1 – 2,7</u> 1,4	<u><0,1 – 0,5</u> 0,3	<u><0,1 – 0,3</u> 0,2	<u><0,1 – 0,5</u> 0,3	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u>1,5 – 19,4</u> 8,8	<u>2,6 – 8,2</u> 3,4	<u><0,1 – 3,5</u> 2,0	<u><0,1 – 19,4</u> 4,7	<u><0,1 – 1,0</u> 0,5	<u>0,8 – 2,4</u> 1,4	<u><0,1 – 2,4</u> 1,0	н.н.
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,6</u> 0,3	<u><0,1 – 0,4</u> 0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,6</u> 0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<u><0,1 – 2,1</u> 1,5	<0,1	<u><0,1 – 2,1</u> 0,5	<u><0,1 – 0,3</u> 0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,3</u> 0,1	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<0,1	<u><0,1 – 0,4</u> 0,2	<0,1	<u><0,1 – 0,4</u> 0,1	<u><0,1 – 0,3</u> 0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,3</u> 0,1	н.н.
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,3</u> 0,1	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,3</u> 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ К

Содержание ЗВ на очистных сооружениях г. Барнаула (КОС-2) в различные периоды времени

Показатель	Вход КОС-2				Выход с КОС-2			ПДК _{р.х}
	Декабрь 2011	Март 2012	Май 2012	<u>мин-макс</u> средн	Март 2012	Май 2012	<u>мин-макс</u> средн	
Al (III), мг/дм ³	<u>0,04 – 0,18</u> 0,12	<u>0,04 – 0,07</u> 0,06	<u>0,09 – 0,14</u> 0,14	<u>0,04 – 0,18</u> 0,11	<u>0,03 – 0,10</u> 0,07	<u>0,10 – 0,20</u> 0,13	<u>0,03 – 0,20</u> 0,10	0,04
Формальдегид, мг/дм ³	<u>0,03 – 0,07</u> 0,05	<u>0,09 – 0,22</u> 0,16	<0,02	<u><0,02 – 0,22</u> 0,07	<u><0,02 – 0,10</u> 0,07	<u>0,40 – 0,80</u> 0,60	<u><0,02 – 0,80</u> 0,34	0,1
Летучие фенолы, мг/дм ³	<u>0,04 – 0,52</u> 0,21	<u>0,07 – 0,15</u> 0,12	<u>0,01 – 0,02</u> 0,02	<u>0,01 – 0,52</u> 0,12	<u>0,002 – 0,009</u> 0,007	<u><0,0005 – 0,009</u> 0,009	<u><0,0005 – 0,009</u> 0,008	н.н.
Фенол, мкг/дм ³	<u>3,2 – 5,1</u> 4,1	<u>3,4 – 6,0</u> 4,7	<u>2,9 – 4,2</u> 4,0	<u>2,9 – 6,0</u> 4,3	<u><0,1 – 0,2</u> 0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,2</u> 0,1	1
2-хлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 1,7</u> 0,6	<u><0,1 – 0,6</u> 0,3	<u><0,1 – 2,2</u> 1,4	<u><0,1 – 2,2</u> 0,8	<u><0,1 – 0,4</u> 0,3	<u><0,1 – 0,4</u> 0,2	<u><0,1 – 0,4</u> 0,3	0,1
2,6-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 3,6</u> 1,8	<u><0,1 – 1,5</u> 1,0	<u><0,1 – 3,5</u> 2,0	<u><0,1 – 3,6</u> 1,3	<0,1	<u>0,8 – 2,4</u> 1,4	<u><0,1 – 2,4</u> 0,7	н.н.
2,4-дихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,8</u> 0,2	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,8</u> 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
2,4,6-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,7</u> 0,3	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,7</u> 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
2,4,5-трихлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,5</u> 0,2	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,5</u> 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	н.н.
Пентахлорфенол, мкг/дм ³	<u><0,1 – 0,8</u> 0,3	<0,1	<0,1	<u><0,1 – 0,8</u> 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Л
Акт (справка об использовании)

«УТВЕРЖДАЮ»

Люцигер Александр Оскарович
начальник Алтайского
ЦГМС-филиала ФГБУ «Западно-
Сибирское УГМС»

(подпись)

2017 г.



СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Носковой Татьяны Витальевны «Оценка влияния городской территории на загрязнение фенолами, формальдегидом и алюминием (III) поверхностных вод на участке бассейна Верхней Оби в районе г. Барнаула», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.27 «Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия». Работа выполнена в Химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН, г. Барнаул.

В настоящее время предложенная в диссертационной работе схема мониторинга токсичных органических веществ (в первую очередь хлорфенолов) и алюминия, прошла апробацию и планируется при финансовой возможности в дальнейшем использоваться в практике проведения гидрохимического мониторинга р. Обь в районе г. Барнаула.

ПРИЛОЖЕНИЕ М
Акт (справка о внедрении)



АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Заведующий кафедрой
физической и неорганической химии
Алтайского государственного
университета,
д.ф.-м.н., профессор Безносюк С. А.

 (подпись)

«05» декабря 2017 г.

СПРАВКА

**О внедрении результатов диссертационной работы
Носковой Татьяны Витальевны
«Оценка влияния городской территории на загрязнение фенолами,
формальдегидом и алюминием (III) поверхностных вод на участке бассейна
Верхней Оби в районе г. Барнаула».**

Результаты диссертационной работы Носковой Татьяны Витальевны «Оценка влияния городской территории на загрязнение фенолами, формальдегидом и алюминием (III) поверхностных вод на участке бассейна Верхней Оби в районе г. Барнаула» обладают высокой актуальностью, представляют большой практический интерес и внедрены в практику подготовки студентов, обучающихся на химическом факультете Алтайского государственного университета по дисциплинам «Экология», «Мониторинг среды обитания», «Химия окружающей среды».