

Аналіз сезонної мінливості гідрохімічного складу вод річки Косівська за період 2017-2018 рр

Василь В. Лета¹ , Ольга В. Пилипович² 

¹Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

Analysis of the seasonal variability of the hydrochemical composition of the waters of the Kosivska River for the period 2017-2018

Vasyl V. Leta¹, Olga V. Pylypovych²

¹Uzhhorod National University, 14, Universytetska str., Uzhhorod, 88000, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv, 41, Petro Doroshenko str., Lviv, 79000, Ukraine

ABSTRACT

The object of the study is a mountainous River Kosivska – the right tributary of Tisza River cross-border territory within Rakhiv district in Transcarpathian region. The river attracts attention because of its complex morphological structure, considering that it starts within the mountainous massif Svydovets and is actively used in the tourism and recreation spheres. The materials for the study are taken from the archive materials of Transcarpathian regional hydrometeorology center, the Basin department of Tisza River water resources, the results of route survey and hydrochemical analysis of River Kosivska surface water samples, which were selected in the process of hydrochemical removal in 2017-2018. The characteristic of the basic morphological features of the river basin and its hydrological regime within the period 1963-2018 is carried out in the study. On the basis of water sampling we thoroughly analyzed the hydrochemical water quality indicators of River Kosivska according to the following groups of indicators: physic and chemical features, organic matter, water mineralization, major ions, nutrients, trace elements and specific pollutants. The seasonal variability of individual chemical parameters is revealed and described, due to both natural and anthropogenic factors. We also further elaborated on the materials from previously conducted investigations of River Tisza basin within Transcarpathian region in the fields of geology, hydrochemistry and geochemistry, which allowed us to distinguish cause and effect of relationships between the natural conditions and the hydrological and hydrochemical regime of the River Kosivska. The ratio of actual and maximum allowable hydrochemical parameters are investigated, moreover we pointed out seasonality in the ratio of water consumption and concentration of individual indicators. Significant excess of regulatory values is found in concentrations of manganese, iron, zinc and copper in the River Kosivska. The role of natural and anthropogenic factors in the formation of Kosivska River water quality is pointed out. The importance of continuing and supplementing the study of the River Kosivska waters hydrochemical regime is argued, while it is one of the tributaries to Tisza River cross-border territory within Transcarpathian region.

KEYWORDS

Hydrochemical features, seasonal variability, hydrological regime, water pollution

1. Вступ

Вода бере участь в усіх процесах життєдіяльності живих організмів позаяк, вода є визначальним чинником функціонування екосистем різного рівня. Особливо цінними є гірські водні екосистеми, так як вони найбільш чутливі до різного роду антропогенного впливу.

Об'єкт даного дослідження річка Косівська – права притока Тиси в межах Рахівського району Закарпатської області. Витік річки знаходиться на гірському масиві Свидовець, водозбірна територія активно використовується у господарській діяльності, а також для туризму та рекреації. Дослідження екологічного стану поверхневих вод річки Косівська проведено на основі даних гідрохімічних аналізів проб вод річки, що відібрані нами під час проведення гідрохімічного знімання у 2017-2018 роках. В матеріалах роботи проаналізовано сезонний характер змін показників вмісту гідрохімічних показників за групами:

кисневий режим, біогенні речовини, важкі метали, специфічні забруднюючі речовини.

Аналіз попередніх наукових досліджень.

Особливості природних умов території Рахівського району Закарпатської області зумовили високий науковий інтерес, в тому числі у галузі дослідження водних об'єктів. Серед основних напрямків можемо виділити вивчення руслових процесів, умови формування стоку, руслоформування та гідроморфологічна оцінка якості вод річок басейну Тиси, еколого-геоморфологічний аналіз басейнових систем, а також гідроенергетичний потенціал та визначення якості вод за біологічними показниками у працях Башмакова, Білоконь, Габчак, Дубіс, Кирилюк, Ободовського О., Ободовського Ю., Оксик, Ляшенко, Міщенко, Почаєвець, Ярошевича (Hабchак, 2004, 2007; Dubis, 1995; Kyryliuk, 2001; Mishchenko, 2009; Obodovskyi O., 2006, 2016; Obodovskyi Yu., 2012, 2013, 2014, 2017; Oksijuk, 1995; Yaroshevych, 2008).

Впродовж 2008-2012 років вченими напрацьовано картографічну базу досліджень з

екологічної оцінки водотоків Рахівського району, проаналізовано показники витрат води та зроблено оцінку паводкової небезпеки у працях Кирилюка та Ободовського Ю. (Kyryliuk, 2001; Obodovskyi Yu., 2012, 2014), вплив кліматичних показників на водний режим у роботі Гребінь (Hrebin, 2010), геоекологічний стан басейну Тиси у дослідженнях Міщенко (Mishchenko, 2009). Зважаючи на те, що в басейні річки Косівська відсутні стаціонарні пункти моніторингу за якістю вод, а також застарілість та вузький спектр попередніх вишукувань, подані нижче аналітичні матеріали гідрохімічних досліджень є важливими для формування планів комплексного та раціонального водокористування.

2. Матеріали та методи

Гідрохімічні дослідження вод річки Косівська здійснено на основі даних гідрохімічного знімання впродовж 2017-2018 рр. на ділянці, що розташована 0,5 км вище гирла річки в межах

села Луг Рахівського району Закарпатської області. Координати місця відбору проб води: 47°57'29.0"N., 24°03'21.9"E, визначені за допомогою GPS – ProMark 2. Висота точки в СК-63 становить 312,98 м (рис. 1).

Відбір проб річкових вод було проведено за сезонами, відповідно: 1 проба – 29.04.2017; 2 проба – 29.08.2017; 3 проба – 18.11.2017; 4 проба – 27.01.2018. Хімічний аналіз здійснено у гідрохімічній лабораторії моніторингу вод та ґрунтів Басейнового управління водних ресурсів річки Тиса Державного агентства водних ресурсів України. Зокрема, визначено та проаналізовано такі гідрохімічні показники: рН, розчинений кисень, ПО, ХСК, БСК₅, мінералізація води та головні іони, NH₄, NO₂, NO₃, PO₄, Fe_{зар}, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, нафтопродукти, АПАР). Також методика даного дослідження передбачала проведення аналітичної, розрахункової, математичної та графічної обробки отриманих результатів.

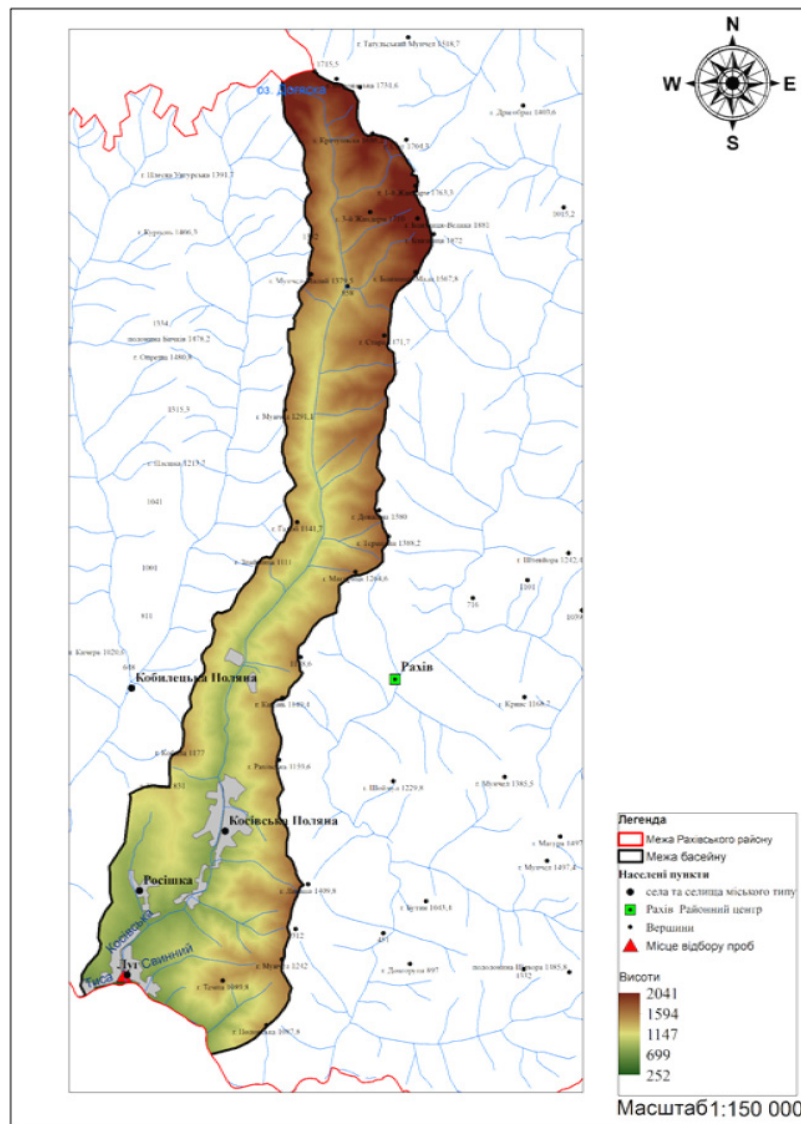


Рис. 1. Карта басейну річки Косівська.
Fig. 1. Map of the Kosivska River basin.

3. Результати

Річка Косівська (Кісва) – права притока ріки Тиса, довжиною 41 км з площею водозбору 157 км². Косівська бере початок на південно-західному схилі хребта Свидовець з озера Догяска, висота витоку 1 580 м, гирла – 338 м над рівнем моря. Загальна кількість річок в басейні, разом з Косівською становить 160, а їх загальна протяжність – 270 км, густота річкової мережі – 1,72 км/км² (Resursy, 1978). За характером водного режиму та будовою долини, Косівська є типово гірська річка. Долина слабозвивиста, V-подібна, місцями у вигляді ущелини, з дуже крутими схилами, з шириною по дну від 4 до 320 м. У підніжжях схилів зустрічаються виходи ґрунтових вод. Заплава є тільки на окремих ділянках. Русло слабозвивисте, розгалужене, порожисте шириною 7-15 м, іноді до 30 м. Острови складені суглинками та галечником, часто задерновані з чагарниками. Середня швидкість течії, як зазначено у працях Ободовського О, Ободовського Ю. та Каганера (Obodovskyi O., 2016; Obodovskyi Yu., 2017; Resursy, 1978), складає 2-4 м/с.

Варто розглянути окремі гідрологічні показники, а саме рівень та витрати вод за багаторічний період (1963-2018 рр.). За даними Закарпатського обласного центру з гідрометеорології максимальний рівень з показником 315 см було зафіксовано 05.03.2001 р., а мінімальний – -29 см 30.09.2016 р., відповідно максимальні витрати води склали – 213 м³/с (05.03.2001 р.), а мінімальні – 0,3 м³/с (18.01.1963

р.). Аналіз багаторічної бази даних по мінімальних та максимальних показниках не виявив тенденцій до змін у напрямку зростання чи спаду. Натомість дані середньорічних рівнів та витрат води вказують на зменшення вказаних показників. Річка Косівська має чітко виражений паводковий режим, а частота повторення найвищих рівнів та витрат складає 3-5 років (рис. 2). Враховуючи часті проходження катастрофічних паводків та активну руслову діяльність річки, неодноразово відбувалось перенесення гідропосту та зміна нульового рівня графіку, що і зумовило наявність від’ємних показників рівня вод у річці Косівська.

Основні гідрологічні характеристики стоку води річки Косівська за період 1963-2010 рр. такі: середній стік ($Q_{сеп}$) – 4,65 м³/с; модуль стоку ($M_{сеп}$) – 38,1 л/с з км² (Obodovskyi O., Zakarpatskyi CHM). Внутрішньорічний розподіл стоку у середні за водністю роки такий: весна – 42%, літо - 21%, осінь – 21%, зима – 16% (Zakarpatskyi CHM). Найбільші витрати вод, за даними Закарпатського ЦГМ, характерні для сніго-дощових паводків (Zakarpatskyi CHM).

Дані про гідрологічний режим річки Косівська отримані з гідропоста, який розташований в межах села Косівська Поляна за 8 км від гирла, площа водозбору, яку обслуговує гідропост – 122 км², відмітка «0» поста становить 406,77 м БС.

Результати проведених гідрохімічних досліджень відображаємо за окремими блоками досліджень, а саме: фізико-хімічними показниками, органічними речовинами, мінералізацією води, біогенними речовинами та мікроелементами.

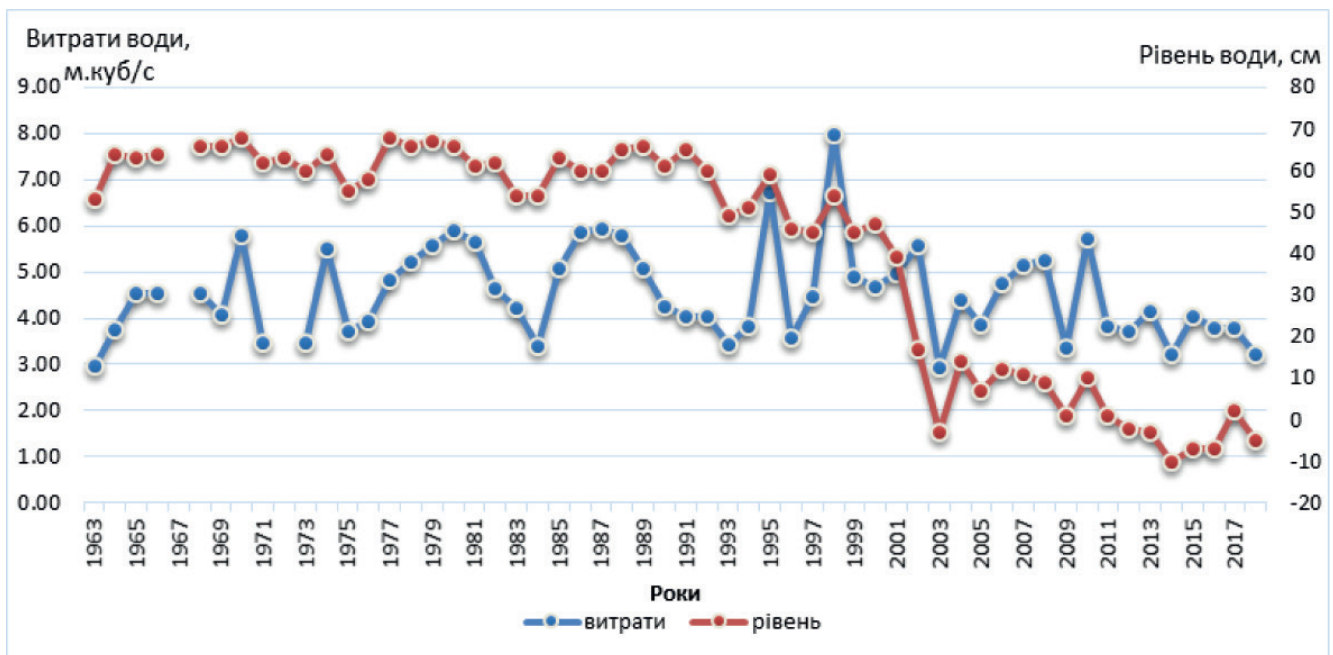


Рис. 2. Динаміка показників середньорічних витрат та рівня вод річки Косівська за період 1963 – 2017 рр. (побудовано за даними Закарпатського ЦГМ) (Zakarpatskyi CHM).

Fig. 2. Dynamics of average annual flow rates and water levels of the Kosivska River for the period 1963 - 2017 (built according to the Transcarpathian CHM) (Zakarpatskyi CHM).

Фізико-хімічні показники. Водневий показник (рН) є важливим для протікання хімічних та біологічних процесів у природних водах. Попри відносно стабільний характер, він може змінюватися внаслідок підвищення вмісту гумінових речовин, карбонатів, гідрооксидів, утворених внаслідок фотосинтезу та ряду інших сполук антропогенного походження (Tekhnichnyi zvit, 2009). За період аналізу, амплітуда коливань рН складала 0,7 одиниць. Показники не виходили за рибогосподарські нормативи 6,5 – 8,5. Концентрація іонів водню має схильність до сезонних змін: влітку 8,4, зимою – 7,7 і дозволяє віднести поверхневі води річки Косівська до категорії слабо лужних.

Показник розчиненого кисню у воді має важливе санітарне значення, адже виконує роль індикатора біологічних процесів у водотоках та водоймах. Для вод рибогосподарського призначення мінімальний вміст розчиненого у воді кисню має бути не нижчим, ніж 4 мг O_2 /дм³ у зимовий період та 6 мг O_2 /дм³ – у літній (Pravyla pryimannia stichnykh vod). У водах річки Косівська показник кисню варіює в межах від 9,5 O_2 /дм³ влітку до 11,9 мг O_2 /дм³ - зимою, що дозволяє віднести їх до категорії чистих вод. Незначні коливання мають сезонний характер та залежать від процесів абсорбції кисню з атмосфери, виділення рослинністю в процесі фотосинтезу, надходження з дощовими або талими сніговими водами, а також реакцій споживання кисню на окислювання органічних речовин (БСК5, ХСК).

Органічні речовини. Наявність органічних речовин є однією з найважливіших хімічних характеристик поверхневих вод. Органічні речовини входять до складу гідробіонтів або є продуктами життєдіяльності та розкладу організмів. Для кількісної оцінки вмісту органічних речовин у воді річки Косівська використовуємо показники хімічного споживання кисню (ХСК), біохімічного споживання кисню 5-ти добового (БСК5) та перманганатної окислюваності (ПО).

Біохімічне та хімічне споживання кисню (БСК5, ХСК) – це показники, що характеризують ступінь та динаміку самоочищення річкових вод завдяки реакціям біологічного, біохімічного та хімічного споживання кисню (Horiev, 1995). Виражаються кількістю кисню, витраченого на окиснення хімічних (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , NH_4^+ , CH_4 , H_2S) та органічних речовин, що містяться у воді. Результати вимірювань свідчать про коливання вмісту БСК₅ та ХСК у межах рибогосподарських нормативів (ГДК_{рибогосп} – 3 мг O_2 /дм³ та 15 мг O_2 /дм³), за винятком весняного періоду, що можна пояснити збільшенням водності річки та збільшенням частки поверхневого стоку з територій сільськогосподарського використання, що є одним з джерел органічного забруднення вод. Згідно наведених нижче діаграм (рис. 3), зростання показника біохімічного споживання кисню до 3,5 мг O_2 /дм³, а хімічного споживання до 9,7 мг O_2 /дм³ також може бути наслідком забруднення річки Косівська господарсько-побутовими стічними водами, що в умовах відсутності централізованої каналізації є постійно діючим негативним фактором забруднення як органічними так і неорганічними токсикантами. Значення БСК₅ у діапазоні 2 – 3,5 мг/дм³ вказують на те, що води річки Косівська належать до категорії β-мезосапробних. У таких водах можливий вміст у незначних кількостях азоту амонійного та азоту нітритного, у незначних концентраціях мають місце сліди сірководню, білки відсутні.

Перманганатна окиснюваність (ПО) – це показник вмісту легкодоступних для гідробіонтів органічних сполук. Найбільше значення (4,9 мг/дм³) ПО має весною, найменше в період літньої межени (1,9 мг/дм³), що свідчить про залежність показника від різних фаз водності. Весняний показник досягає межі ГДК_{рибогосп} – 5, що свідчить про збільшення інтенсивності біохімічних реакцій споживання кисню на окислювання.

Опосередкованими або додатковими показниками вмісту органічних речовин є

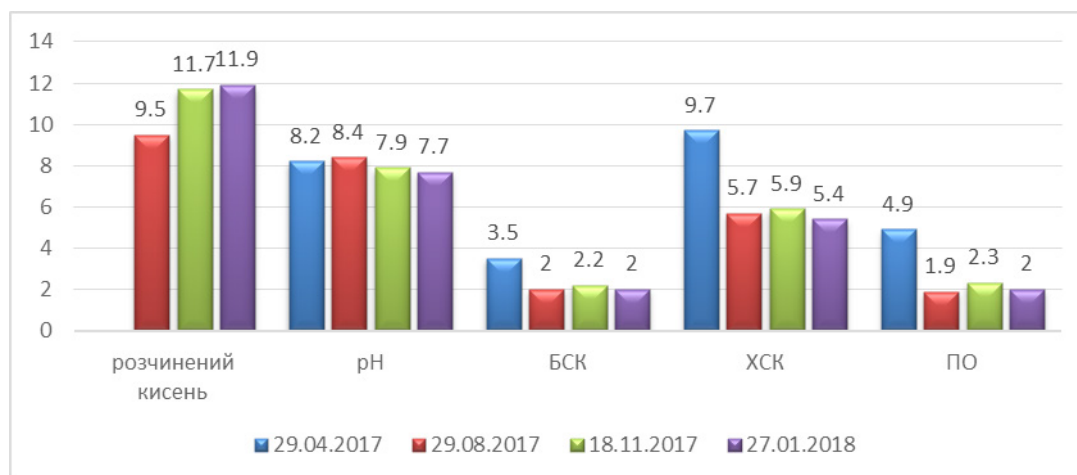


Рис. 3. Сезонна мінливість деяких гідрохімічних параметрів у воді річки Косівська за період 2017-2018 рр.

Fig. 3. Seasonal variability of some hydrochemical parameters in the water of the Kosivska River for the period 2017-2018.

Таблиця 1. Сезона мінливість додаткових показників якості вод річки Косівська за період 2017-2018 рр.
Table 1. Seasonal variability of additional water quality indicators of the Kosivska River for the period 2017-2018.

Показник	Дата відбору проб води				ГДК _{рибгосп}
	29.04.2017	29.08.2017	18.11.2017	27.01.2018	
Завислі речовини (мг/дм ³)	15,8	5,7	6,2	6,8	15
Прозорість (см)	12	26	25	23	30
Кольоровість (градуси)	20	5	5	5	<20

кольоровість, прозорість та вміст завислих речовин. Ці показники є взаємообумовленими та залежать як від природних (вивітрювання гірських порід, розкладання решток організмів, підземний стік), так і антропогенних (скидання стічних вод, поверхневий стік з прибережних сільськогосподарських земель, стихійні сміттєзвалища на берегах) чинників (табл. 1).

Збільшення вмісту завислих речовин відбувається за рахунок дренажу легкорозчинних порід та сезонного збільшення концентрації органічної складової, на що вказує синхронне зростання показників ХСК та БСК₅, а також прозорості та кольоровості, які є додатковими тому підтвердженнями. Аналіз весняної проби води дає підстави говорити про загрозу органічного забруднення, так як БСК₅, завислі речовини та кольоровість перевищують ГДК_{рибгосп}, ПО дорівнює 4,9 мг/дм³ та наближена до нормативної межі у 5 мг/дм³, а також, порівняно високий показник ХСК – 9,7 мг/дм³.

Мінералізація води. Аналізуючи сезонний розподіл головних іонів у воді, потрібно враховувати умови зволоження території, значну кількість приток та вплив порід, з яких складений водозбір річки Косівська: конгломерати, пісковики, фліш, пісковиково-глинистий фліш, аргіліти, алевроліти.

Мінералізація вод річки Косівська визначалась через сухий залишок. Результати натурних досліджень свідчать про те, що максимальні значення мінералізації характерні для літньо-осінньої (168 та 157 мг/дм³ відповідно) та зимової межні (148 мг/дм³), відповідно на весняний період випадає мінімальне впродовж року значення (119 мг/дм³). Мінералізація не має перевищувати 1,0 г/дм³ у водах, придатних для водопостачання. Загальна мінералізація вод річки Косівська свідчить про низьке насичення солями. Ступінь

мінералізації невисокий, категорія мінералізації – гіпогалинні води. За Горєвим (Horiev, 1995) води Косівської належать до помірно прісних (0,1-0,6 г/дм³), а за О. А. Алекініним (Alekin, 1953) – до слабомінералізованих (100-200 мг/дм³). Тож за показником мінералізації воду з річки можна використовувати для питного водопостачання.

Основні іони, які переважають у природних водах, це аніони – HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ та катіони – Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ та K⁺. На жаль, результати лабораторних вимірювань відібраних проб дозволяють нам розглянути лише окремі іони, а саме сульфати, хлориди, кальцій та магній.

З даних, які представлені у таблиці 2 видно, що вказані іони мають незначні сезонні коливання. З огляду на те, що верхні шари ґрунту й порід котрі дренують води річки Косівська є добре промитими та бідними на легкорозчинні сульфати й хлориди, а також те, що вони не накопичуються біогенним шляхом та мають високу міграційну здатність, найбільші зміни показників протягом року стосуються гідрокарбонатних іонів. Коливання показників головних іонів зумовлені процесами вивітрювання гірських порід, часткою підземного стоку, окисненням біологічних речовин та господарською діяльністю людини.

Показники мінералізації води тісно пов'язані з показниками витрат води. Ми здійснили кореляційний аналіз цих показників, результати аналізу підтвердили, що між витратами води та величиною мінералізації води річки Косівська протягом досліджуваного періоду було встановлено обернений кореляційний зв'язок, коефіцієнт кореляції становив -0,87, що є логічним, адже більші витрати розчиняють солі і тим самим зменшують показник мінералізації.

Біогенні речовини (сполуки азоту та фосфору). Важливим комплексом показників

Таблиця 2. Концентрація головних іонів та величина мінералізації води р. Косівська.
Table 2. Concentration of main ions and water mineralization value of Kosivska river.

Показник	Номер та дата відбору проб води			
	29.04.2017	29.08.2017	18.11.2017	27.01.2018
Сухий залишок	119	168	157	148
SO ₄ ²⁻	16,2	16,9	16,5	17
Cl ⁻	3,6	3,5	3,9	4,1
Ca ²⁺	34,1	32,1	34,1	34,1
Mg ²⁺	6,1	6,1	6,1	4,9

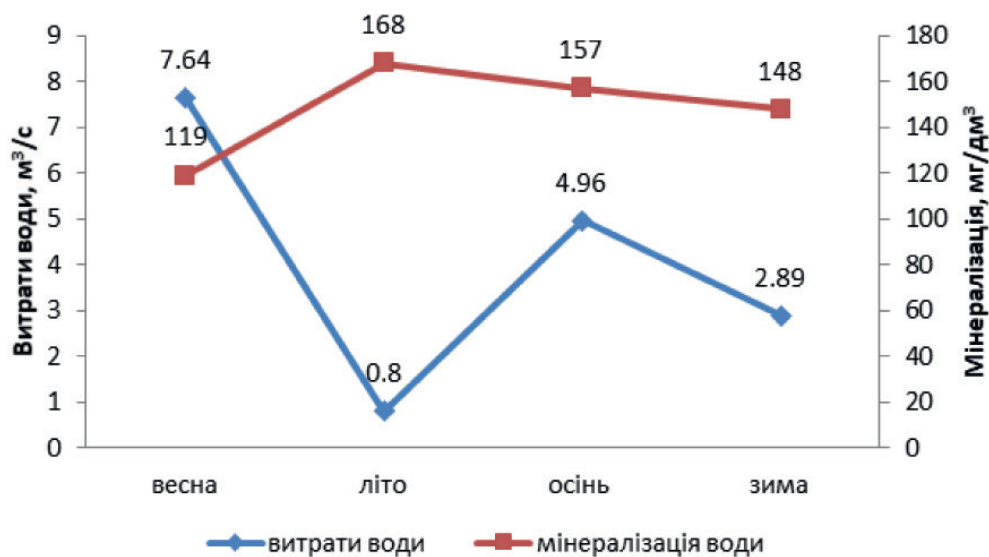


Рис. 4. Сезонна зміна величини мінералізації води (Σ , мг/дм³) та витрат води (Q, м³/с) у річці Косівська.

Fig. 4. Seasonal change in the amount of water mineralization (Σ , mg/dm³) and water flow (Q, m³/s) in the Kosivka River.

якості поверхневих вод є біогенні речовини, основними з яких є сполуки азоту: амоній-іони (NH₄⁺), нітрит-іони (NO₂⁻), нітрат-іони (NO₃⁻) та фосфору – фосфат-іони (PO₄³⁻). Низький вміст сполук азоту та фосфатів у воді річки Косівська свідчить про відсутність скиду (або незначний скид) миючих засобів, залишків добрив та органічного забруднення у річку (див. табл. 3). Протягом досліджуваного періоду не спостерігалось перевищення норм ГДК_{рибгосп}, а сезонна мінливість вмісту біогенних речовин у річці Косівська залежить від витрат води, частки ґрунтового-поверхневого стоку, метеоумов, а також від надходження побутових стічних вод.

Мікроелементи. Мікроелементами є сполуки хімічних елементів, концентрація яких у воді вимірюється десятками мікрограм в 1 дм³ (Horiev, 1995) В нашому випадку це залізо загальне (Fe_{заг}), марганець (Mn), мідь (Cu), цинк (Zn), хром (Cr), свинець (Pb). У роботах, які присвячені дослідженню екологічного стану довкілля, зокрема природних вод перераховані елементи відносять до категорії важких металів. При високих концентраціях ці елементи можуть бути токсичними для живих організмів, тому важливо моніторити їх вміст у поверхневих водах рибогосподарського або господарсько-питного використання.

Концентрація заліза (Fe_{заг}) у воді річки Косівська перевищує ГДК_{рибгосп} (0,05 мг/дм³) від 3 разів у період літньої межени і до 10 разів – весною, а також перевищує ГДК_{госп.-пит.} (0,3 мг/дм³) (рис. 5). За умов відсутності промислових об'єктів у басейні Косівської значний вміст заліза можна пояснити процесами хімічного вивітрювання гірських порід, що супроводжуються їх механічним руйнуванням і розчиненням. Концентрація заліза має чітку сезонну мінливість і залежить також від хімічного складу вод та рН. Дослідження Линник (Lynnyk, 2018), показують, що вміст цього металу може зростати за рахунок домінування у складі завислих речовин неорганічного походження.

Вміст марганцю (Mn) у воді річки Косівська у всіх чотирьох випадках гідрохімічних вимірювань перевищував ГДК_{рибгосп} (0,01 мг/дм³) у 6-10 разів (рис. 5). У весняній пробі концентрації Mn досягли ГДК для джерел господарсько-питного водопостачання – 0,1 мг/дм³. Марганець у природі не зустрічається у вільному вигляді, його високі концентрації у природних водах можуть бути зумовлені вилуговування марганцевмісних руд та мінералів, процесами розкладання водних тваринних і рослинних організмів, розмноженням синьо-зелених, діатомових водоростей, а також вищих водних рослин, промисловим

Таблиця 3. Сезонна мінливість показників біогенних речовин у воді річки Косівська за період 2017-2018 рр.

Table 3. Seasonal variability of indicators of biogenic substances in the water of the Kosivka River for the period 2017-2018.

Показник, мг/дм ³	Сезон			
	Весна	Літо	Осінь	Зима
NH ₄ ⁺	0,18	0,1	0,12	0,1
NO ₂ ⁻	0,05	0,05	0,03	0,04
NO ₃ ⁻	3,2	1,8	1,9	2,7
PO ₄ ³⁻	0,05	0,05	0,05	0,04

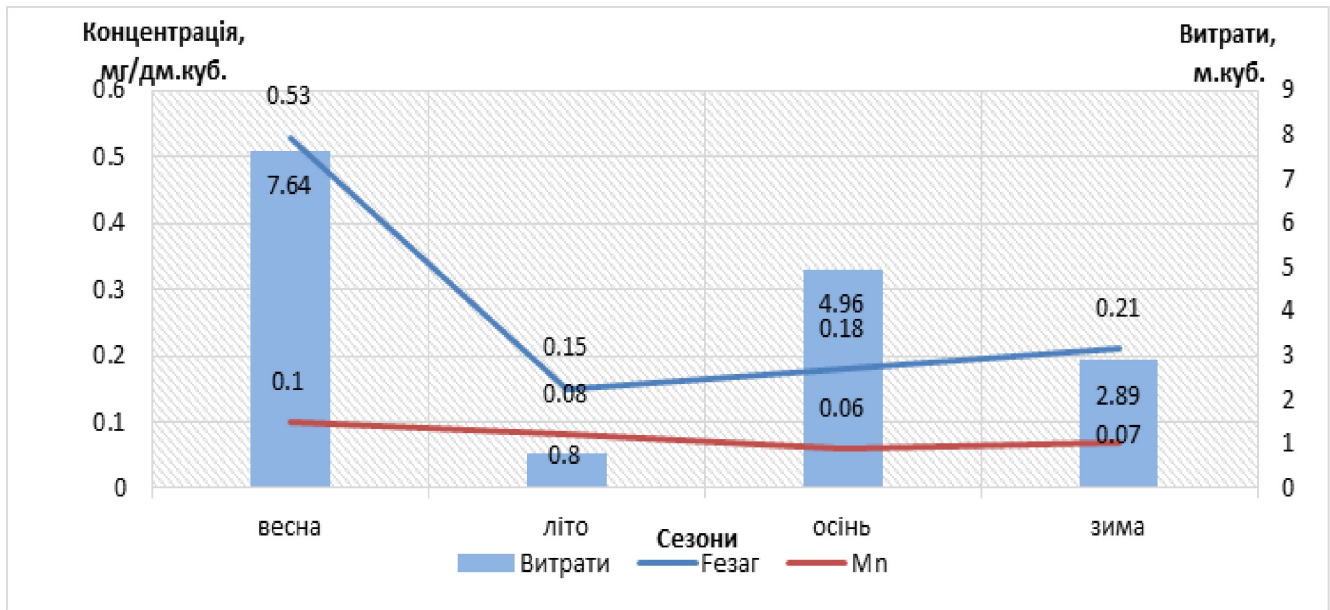


Рис. 5. Сезонна зміна вмісту Фезаг та Mn (мг/дм³) та витрат води (Q, м³/с) у річці Косівська (2017-2018 рр.).
 Fig. 5. Seasonal change in Fe and Mn content (mg / dm³) and water flow (Q, m³ / s) in the Kosivska River (2017-2018).

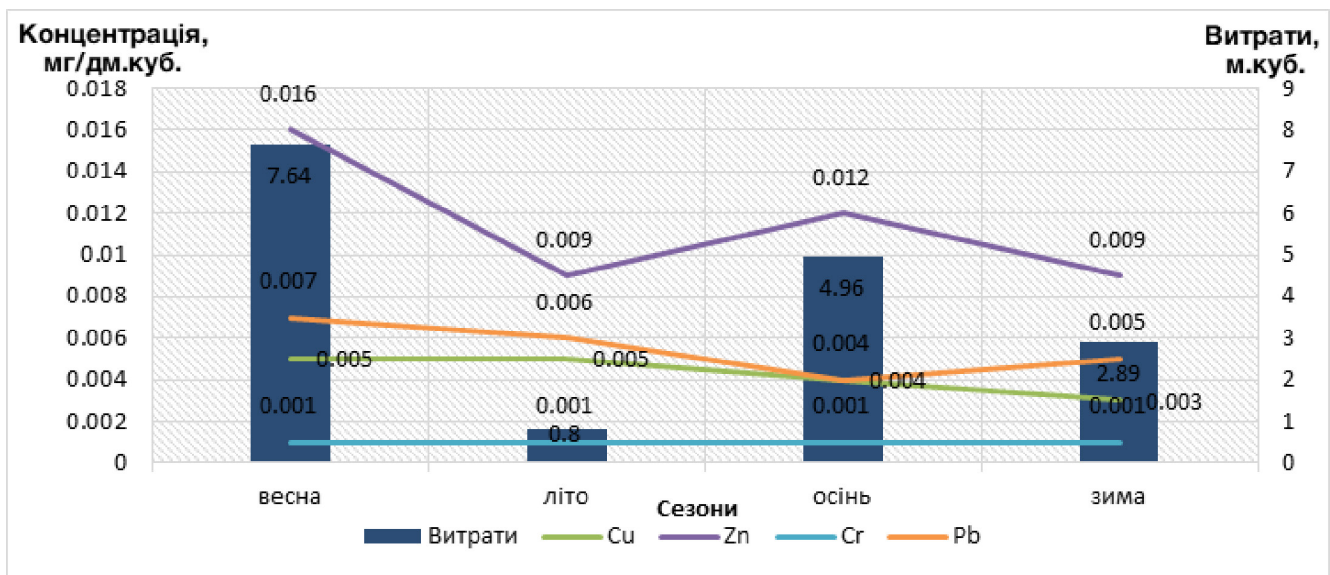


Рис. 6. Сезонна зміна вмісту Cu, Zn, Cr, Pb (мг/дм³) та витрат води (Q, м³/с) у річці Косівська (2017-2018 рр.).
 Fig. 6. Seasonal change of Cu, Zn, Cr, Pb (mg / dm³) and water flow (Q, m³ / s) content in the Kosivska River (2017-2018).

скидом тощо. З огляду на те, що у басейні річки Косівська відсутні великі промислові об'єкти, а також не спостерігають процеси евтрофікації, високі показники вмісту марганцю можуть бути пов'язані з його вилугуванням із гірських порід. Зазначимо, що високі показники вмісту марганцю характерні і для інших допливів Тиси в межах Рахівського району (Leta, 2016, 2017; Khilchevskiy, 2016, 2017).

Мідь (Cu), згідно досліджень Забокритської (Zabokrytska, 2006), є малопоширеним елементом, вона присутня у земній корі переважно у сполуках із сіркою, карбонатами, оксидами, силікатами, а також може перебувати в іонній формі у сполуках з органічними та мінеральними речовинами. Нами

зафіксовано перевищення ГДК_{рибгосп} Cu 0,001 мг/дм³ у три рази під час зимової межени, коли сильно зменшилась частка поверхневого стоку (рис. 6).

Цинк (Zn) досить поширений у природі елемент і добре розчиняється у воді. Вміст цинку дещо перевищував допустиму норму (Zn 0,01 мг/дм³) лише у період збільшення водності річки (29.04.2017 р. 0,016 мг/дм³ та 18.11.2017 р. – 0,012 мг/дм³) (рис. 6).

Хром (Cr) потрапляє у поверхневі води в процесі хімічного вилугування його сполук з гірських порід і мінералів (Tekhnichnyi zvit, 2009). Згідно матеріалів Технічного звіту зареєстровано також високий вміст хрому у ґрунтах Рахівського району, в межах якого знаходиться водозбірна

територія річки Косівська. Результати чотирьох гідрохімічних вимірювань проб води за 2017-2018 роки показали вміст хрому на рівні нормованого значення $GDK_{\text{рибгосп}} = 0,001 \text{ мг/дм}^3$, що дозволяє за цим показником віднести води до категорії чистих (див. рис. 6).

За результатами досліджень, проведених в період з 1950 по 2007 рр. Закарпатською геологорозвідувальною експедицією підвищений вміст цинку (Zn), міді (Cu) та свинцю (Pb) пов'язаний з природними проявами рудної мінералізації (вмиванням з порід). Результати гідрохімічних вимірювань, проведених Басейновим управлінням водних ресурсів річки Тиса (Baseinove), поданих у Технічному звіті (Tekhnichnyi zvit, 2009), дали аномально високі значення вмісту окремих важких металів у річках Рахівського району, в тому числі й у водах річки Косівська: цинк – 5,5-50,0 мкг/дм³, по окремих ділянках до 400-500 мкг/дм³; свинець – 2,0-19,2 мкг/дм³, мідь – 2,0-5,0 мкг/дм³, в окремих пробах – до 10 мкг/дм³.

Що стосується концентрації свинцю (Pb) у водах річки Косівська, то вона не досягає допустимої норми $GDK_{\text{рибгосп}} \text{ Pb } 0,1 \text{ мг/дм}^3$, а знаходиться в межах 0,004-0,007 мг/дм³, що дозволяє говорити про безпечність вод для потреб рибного господарства (рис. 6). У межах досліджуваної території, за винятком природних джерел, та в умовах відсутності промисловості, єдиним антропогенним джерелом свинцю може бути моторне паливо, при перенесенні з поверхневим стоком із територій населених пунктів басейну річки Косівська.

Специфічні забруднюючі речовини.

Нафтопродукти належать до найпоширеніших небезпечних речовин, що забруднюють поверхневі води. Згідно з Забокрицькою (Zabokrytska, 2006), нафтопродукти, у гідрохімічних дослідженнях поверхневих вод умовно обмежені вуглеводневою фракцією. У річкових водах вони зустрічаються тільки за рахунок потрапляння з промисловими, господарсько-побутовими стоками чи поверхневим стоком із забруднених паливно-мастильними речовинами ґрунтів чи автомобільних доріг. Впродовж періоду відбору проб значення вмісту нафтопродуктів (неполярних вуглеводнів) не перевищувало нормативного значення 0,05 мг/дм³.

АПАР є одним з трьох типів синтетичних поверхнево-активних речовин, які належать до категорії небезпечних специфічних забруднювачів. Значення показника АПАР не перевищували рівень 0,01 мг/дм³ при $GDK_{\text{рибгосп}} < 0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Щоб проаналізувати вплив антропогенних чинників на якість води річки Косівська, нами було здійснено маршрутне обстеження вздовж течії від гирла в межах села Луг до села Косівська Поляна. Результати натурних досліджень дають можливість виділити наступні чинники антропогенного впливу:

- автомобільний шлях простягається вздовж досліджуваної ділянки річки;
- берег річки активно використовується у сільському господарстві;
- вздовж всієї ділянки річки виявлено побутово-каналізаційні стоки;
- в межах села Луг знаходиться літній табір для утримання сільськогосподарських тварин та гноєсховище;
- виявлено несанкціоновані сміттєзвалища на правому березі річки за межами села Луг та в межах села Косівська Поляна;
- скидання вод з фореельного господарства в селі Косівська Поляна (каскад з трьох ставків);
- виявлено у річці зруйновану залізобетонну конструкцію та залізну трубу непрацюючої мікро-ГЕС «Вікторія», вище села Косівська Поляна;
- стоки з рекреаційно-туристичних об'єктів: агротуристичний комплекс «Банський» та відпочинковий комплекс «Рай у Фірцака».

4. Висновки

Підсумовуючи результати наших досліджень можемо стверджувати, що основними гідрохімічними показниками котрі перевищують GDK є мікроелементи: залізо, мідь, цинк та марганець. Деякі з них перевищують нормативні значення більше ніж у 10 разів. В період проходження паводків збільшується вміст завислих речовин, Fe, Mn, Zn, БСК₅, ХСК та ПО; під час межени (літня та зимова) – показники мінералізації та рН, вміст Pb, Cu та розчиненого кисню. Наші результати співпадають з висновками Закарпатської геологорозвідувальної експедиції, котрі також неодноразово засвідчили підвищений вміст цинку (Zn), міді (Cu) та свинцю (Pb) і пояснили це з природними проявами рудної мінералізації (вмиванням з порід).

Виходячи з наведених вище антропогенних чинників, можемо виокремити такі види навантаження на річку Косівська як: селитебне, сільськогосподарське, транспортне (опосередковано через поверхневий стік з автошляху), рекреаційне та побутове. Вузька річкова долина зумовлює складний характер забудови та освоєння берегів, що в свою чергу веде до недотримання водоохоронних заходів, зокрема щодо розорювання, будівництва споруд, влаштування звалищ сміття, забруднення добривами та пестицидами, скидання господарсько-побутових стоків.

Вздовж досліджуваної ділянки річки Косівська можна спостерігати недостатню кількість заліснених прибережних захисних смуг, які б запобігали забрудненню вод поверхневим стоком, неочищеним зливовим стоком, стоком з сільськогосподарських угідь та місць утримання тварин і гноєсховищ.

Враховуючи гірський характер водотоку та сезонність впливу ряду антропогенних чинників, спостерігаємо чіткі зміни гідрохімічного режиму річки Косівська за вмістом органічних речовин (ПО, ХСК, БСК₅) та мінералізацією. Зростання показників ХСК, БСК₅ та вмісту завислих речовин при відносно стабільних концентраціях сполук азоту зумовлено збільшенням вмісту органічних речовин у воді річки, що в свою чергу є наслідком дії чинників як природного так і антропогенного походження. За умови відсутності високих витрат води й постійному скиданні побутових стоків та ставкових вод (насичених органічними речовинами) в річці не можуть у повному обсязі проходити процеси самоочищення. На останні також впливає перевищення гранично допустимих концентрації міді та цинку.

Поєднання природних та антропогенних чинників призводить до сезонних змін гідрохімічного режиму річки Косівська, як наслідок погіршення якості вод, особливо у весняний період. Попри те, для більш повної оцінки екологічного стану вод потрібно провести додаткові вимірювання вмісту органічних та завислих речовин, концентрації важких металів, не зв'язаних з розчиненими речовинами та доповнити матеріалами гідробіологічних досліджень.

ORCID iD

Vasyl Leta  <https://orcid.org/0000-0001-9111-7121>

Olga Pylypovych  <https://orcid.org/0000-0002-7972-9202>

Список посилань

- Alekin, O.A. (1953). *Osnovy gidrokhimii*. [Basics of hydrochemistry]. L.: Gidrometeoizdat (in Russian).
- Basinove upravlinnia vodnykh resursiv richky Tysa [Basin management of water resources of the Tisza river] URL: <http://buvrTisza.gov.ua/newsite/> (in Ukrainian)22. Zakarpatskyi oblasnyi tsentr z hidrometeorologii [Transcarpathian regional center of hydrometeorology] URL: <http://gmc.uzhgorod.ua/contacts.php> (in Ukrainian).
- Dubis, L. F. (1995). Structural organization and functioning of river systems of the mountain part of the Tisza basin. (Candidate of Sciences' thesis). Ivan Franko National University of Lviv, Lviv (in Ukrainian).
- Habchak, N.F. (2004). *Ekoloho-heomorfolohichni ta hidroekolohichni problemy richkovykh system Zakarpattia* [Ecologo-geomorphological and hydroecological problems of the river systems in the Transcarpathia] // *Visnyk Lvivskoho nats. un-tu im. I. Franka. Seriya heohrafichna*, 30, 40-46 (in Ukrainian).
- Habchak, N. (2007). *Morfometrychnyi analiz basinovykh system Zakarpatskoi oblasti* [Morphometric analysis of basin systems of Transcarpathian region] [Tekst] / N. Habchak // *Naukovi zapysky Ternopilskoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu imeni Volodymyra Hnatiuka. Ser. Heohrafiia*, 1, 30-36 (in Ukrainian).
- Horiev, L.M., Peleshenko V.I., Khilchevskiy V.K. (1995). *Hidrokhimiia Ukrainy*. [Hydrochemistry of Ukraine]. K.: Vyshcha shkola (in Ukrainian).
- Hrebin, V.V. (2010). *Suchasnyi vodnyi rezhym richok Ukrainy (landshaftno-hidrolohichni analiz)* [Modern streamflow regime of rivers in Ukraine (landscape-hydrology analysis)]. K. : Nika-Tsentr (in Ukrainian).
- Kaganer, M.S. (Eds.) (1978). *Resources of surface waters of the USSR. Volume 6. Ukraine and Moldova. Issue 1. Western Ukraine and Moldova*. L.: Gidrometeoizdat (in Russian).
- Khilchevskiy, V.K., Leta, V.V. (2016). *Kompleksna otsinka yakosti vody r. Chorna Tysa. Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia*, 3, 50-56 (in Ukrainian).
- Khilchevskiy, V.K., Leta, V.V. *Otsinka yakosti vody richky Bila Tysa. Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia*, 4, 57-66 (in Ukrainian).
- Kyryliuk, M.I. (2001). *Rezhym formuvannia istorychnykh pavodkiv v Ukrainykh Karpatakh* [The mode of formation of historical floods in the Ukrainian Carpathians]. *Nauk. zbirnyk KNU "Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia"*. 2, 146-156 (in Ukrainian).
- Leta, V.V. (2016). *Hidroekolohichni stan richky Shopurka Rakhivskoho raionu Zakarpatskoi oblasti. Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia*, 2, 91-96 (in Ukrainian).
- Leta, V.V. (2017). *Hidrokhimichni stan richky Tysa na diliansi ukraïnsko-rumunskoho kordonu. Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia*, 1, 95-104 (in Ukrainian).
- Lynnyk, P.M., Skoblei, M.P., Zhezheria, V.A. (2018). *Kontsentratsiia ta osoblyvosti rozpodilu vazhkykh metaliv mizh riznymi fraktsiiami zavyslykh rehovyn u richkakh baseinu Tysy zalezno vid sposobu yikhnoho vyluchennia* [Concentration and features of heavy metal distribution among various fractions of suspended solids in the rivers of the Tisza River basin depending on the method of their extraction]. *Nauk. zbirnyk KNU "Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia"*. 3 (50), 23-31 (in Ukrainian).
- Mishchenko, L.V. (2009). *Heoekolohichni stan komponentiv dovkillia u baseini r. Tysa (Zakarpattia)*. [Geo-ecological status of environmental components in the Tisza basin (Transcarpathian)]. *Ekolohichna bezpeka*. 2/6, 58-63 (in Ukrainian).
- Obodovskiy, O.H., Yaroshevych, O.Ye. (2006). *Hidromorfolohichna otsinka yakosti richok baseinu Verkhnoi Tysy*. [Hydromorphological assessment of the quality of the rivers of the Upper Tisza basin]. K.: Intertekhnodruk (in Ukrainian).
- Obodovskiy, O.H. (2016). *Otsinka zv'iazkiv minimalnoho ta serednoho stoku vody richok*

- Ukrainskykh Karpat [Estimation Relation between low flow and average water flow of the Ukrainian Carpathians rivers]. Nauk. zbirnyk KNU "Hidrolohiia, hidrokimiia i hidroekolohiia". 1(40), 60–69 (in Ukrainian).
- Obodovskyi, Yu.O. (2012). Hidrolohichnyi rezhym richok baseinu Verkhnoi Tysy v umovakh pavodkovoї nebezpeky [Hydrological regime of the rivers of the Upper Tisza basin in flood conditions] / Yu.O. Obodovskyi // zb. Molodi naukovtsi - heohrafichnii nautsi. 8, 259-261 (in Ukrainian).
- Obodovskyi, Yu.O. (2013). Ruslovi protsesy richok verkhnoi chastyny baseinu Tysy (v mezhakh Ukrainy) [The river-bed processes of the upper part of the Tisza basin (within Ukraine)]. Nauk. zbirnyk KNU "Hidrolohiia, hidrokimiia i hidroekolohiia". 4, 25-36 (in Ukrainian).
- Obodovskyi, Yu.O. (2014). Statystychni kharakterystyky riadiv serednikh richnykh, maksimalnykh ta minimalnykh vytrat vody richok verkhnoi chastyny baseinu Tysy (v mezhakh Ukrainy) [Statistical characteristics of the series of average annual, maximum and minimum water flows of the rivers of the upper part of the Tisza basin (within Ukraine)]. V zb.: Shevchenkivska vesna. 2, 109-111 (in Ukrainian).
- Obodovskyi, Yu.O. (2017). Vidpovidnist zahalnoho hidroenerhetychnoho potentsialu typam rusel richok verkhnoi chastyny baseinu Tysy (v mezhakh Ukrainy) [Conformity of the total hydropower potential with the types of beds of the rivers in upper basin of Tisza river (within Ukraine)]. Nauk. zbirnyk KNU "Hidrolohiia, hidrokimiia i hidroekolohiia". 1 (44), 49-61 (in Ukrainian).
- Oksijuk, O.P., Ljashenko, A.V., Belokon', V.N., Bashmakova, I.H. (1995). Harakteristika kachestva vody r. Tysy i ee pritokov [Water quality characteristics of the Tisza River and its tributaries]. Gidrobiol. zhurn. 31, 5, 46–58 (in Russian).
- Pravyla pryimannia stichnykh vod pidpriemstv u komunalni ta vidomchi systemy kanalizatsii naselenykh punktiv Ukrainy URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0403-02> (in Ukrainian)
- Tekhnichniy zvit (2009). Technical report "Environmental assessment and monitoring of water quality in the Upper Tisza basin at the Ukrainian-Romanian border in accordance with EU WFD regulations and the requirements of the International Commission for the Protection of the Danube River. Uzhhorod: BUVR r. Tysa (in Ukrainian)
- Yaroshevych, O. Ye. (2008). Hydromorphological assessment of the ecological status of the Tisza River basins within Ukraine. (Candidate of Sciences' thesis). Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv (in Ukrainian)
- Zabokrytska, M.R., Khilchevskyi V.K., Manchenko A.P. (2006). Hidroekolohichnyi stan baseinu Zakhidnoho Buhu na terytorii Ukrainy. [Hydroecological status of Zakhidnyj' Buh Basin in the territory of Ukraine]. K.: Nika Tsentri (in Ukrainian).
- Лета В. В., Пилипович О. В. **Аналіз сезонної мінливості гідрохімічного складу вод річки Косівська за період 2017-2018 рр. Фізична географія та геоморфологія**, 95 (3): 26–35.
- Ужгородський національний університет, вул. Університетська, 14, Ужгород, 88000, Україна
Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Дорошенка, 41, Львів, 79000, Україна
- Об'єктом досліджень є гірська річка Косівська – права притока транскордонної ділянки Тиси в межах Рахівського району Закарпатської області. Річка цікава тим, що має складну морфологічну будову, адже бере початок в межах високогірного масиву Свидовець і активно використовується у туризмі та рекреації. Матеріалами досліджень слугували фондові матеріали Закарпатського обласного центру з гідрометеорології, Басейнового управління водних ресурсів річки Тиса, результати маршрутного обстеження та гідрохімічних аналізів проб поверхневих вод річки Косівська, що відібрані під час проведення гідрохімічного знімання у 2017-2018 роках. Подано характеристику основних морфологічних показників басейну річки та її гідрологічного режиму за період 1963-2018 роки. На основі відборів проб води проаналізовано гідрохімічні показники якості вод річки Косівська за наступними групами показників: фізико-хімічні показники, органічні речовини, мінералізація води та головні іони, біогенні речовини, мікроелементи, специфічні забруднюючі речовини. Виявлено та описано сезонну мінливість окремих хімічних показників, що зумовлено як природними, так і антропогенними факторами. Додатково опрацьовано матеріали попередніх досліджень басейну річки Тиса в межах Закарпатської області в галузі гідрології, гідрохімії та геохімії, які дозволили виокремити причинно-наслідкові зв'язки між природними умовами та гідролого-гідрохімічним режимом річки Косівська. Проаналізовано співвідношення фактичних та гранично-допустимих гідрохімічних показників, вказано на сезонний характер у співвідношеннях витрат води та концентраціях окремих показників. Виявлено значне перевищення нормативних значень у концентраціях марганцю, заліза, цинку та міді у р. Косівська. Вказано на роль природних та антропогенних чинників у формуванні якості вод річки Косівська. Аргументовано важливість продовження та доповнення дослідження гідрохімічного режиму вод річки Косівська, як однієї з приток транскордонної ділянки Тиси в межах Закарпатської області.
- Ключові слова:** гідрохімічні показники, сезонна мінливість, гідрологічний режим, забруднення вод.