

О.А. Ухань, В.И. Осадчий, Ю.Б. Набиванец, Н. Н. Осадчая, Д.В. Глотка

Типизация поверхностных вод бассейна Южного Буга по содержанию главных ионов, биогенных элементов, органического вещества и растворенного кислорода

Проведена типизация поверхностных вод бассейна Южного Буга по содержанию главных ионов и общей минерализации воды, соединений азота, органических веществ (по величине БПК₅), растворенного в воде кислорода. Показано влияние природных факторов на формирование и пространственное распределение указанных гидрохимических параметров. Выявлены закономерности распределения биогенных и органических веществ в воде притоков Южного Буга.

Ключевые слова: химический состав, главные ионы, кислородный режим, биогенные элементы.

O.O. Ukhan', V.I. Osadchy, Yu.B. Nabyvaniets, N.M. Osadcha, D.V. Glotka

Typing the Southern Bug water basin by the content of major ions, nutrients, organic matter and dissolved oxygen

A typing of the Southern Bug water basin by the contents of major ion, total mineralization, nitrogen compounds, organic substances and dissolved oxygen was conducted. Natural factors of formation and spatial distribution of these hydrochemical parameters were shown. Patterns of distribution of nutrients and organic matter in water tributaries of the Southern Bug were revealed.

Keywords: chemical composition, major ions, oxygen regime, nutrients.

УДК 556.114:546.19(28)

П.М. Линник¹, М.П. Скоблей²

УМІСТ АРСЕНУ ТА ЙОГО РОЗПОДІЛ МІЖ РОЗЧИННОЮ Й ЗАВИСЛОЮ ФОРМАМИ У ВОДІ ТРАНСКОРДОННОЇ ДІЛЯНКИ РІЧКИ ТИСА

Застосування методики прогнозування максимальних весняних витрат води за коефіцієнта-Розглянуто результати досліджень арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса в контрольних створах поблизу населених пунктів Вилко та Чоп. Для порівняльної оцінки вмісту арсену наведено також його концентрації у воді інших ділянок р. Тиса та її приток поза межами України. Показано, що арсен мігрує у воді досліджуваної ділянки р. Тиса переважно в розчиненій формі ($As_{розч}$). Зроблено висновок про знаходження $As_{розч}$, головним чином, у вигляді $As(V)$. Наведено також дані стосовно концентрації арсену в складі завислих речовин.

Ключові слова: арсен, концентрація, розчинна форма, зависла форма, транскордонна ділянка, р. Тиса.

Вступ

Арсен – широко розповсюджений у земній корі металоїд, що зустрічається в гірських породах, ґрунтах, природних водних об'єктах різного типу та їхніх донних відкладах. Для нього характерні чотири ступені окиснення: -3 , 0 , $+3$ і $+5$. У природних поверхневих водах ступінь окиснення арсену залежить значною мірою від концентрації розчиненого кисню, окисно-відновного потенціалу (Eh) та рН середовища. Серед неорганічних форм арсену найбільшого поширення набули арсеніти, де ступінь його окиснення $+3$, та арсенати зі ступенем окиснення $+5$. Перші домінують

у водному середовищі, де формуються анаеробні умови за дефіциту O_2 , тоді як другі переважають у воді з достатнім насиченням кисню, тобто в окиснювальних умовах.

У незабруднених поверхневих і ґрунтових водах концентрація арсену не перевищує зазвичай $1-10$ мкг/дм³ [8, 9, 40, 42]. Однак у водних об'єктах регіонів сульфідної мінералізації та гірничодобувної промисловості, що зазнають впливу стічних вод металодобувних підприємств, його вміст досягає десятків і сотень мікрограмів у 1 дм³. Особливо забруднені сполуками арсену ґрунтові води цих регіонів [9, 13, 21, 41, 42, 50].

Серед джерел надходження сполук арсену до поверхневих водних об'єктів виділяють природні та антропогенні [6]. *Природні джерела* пов'язані, головним чином, з процесами його вивітрювання та вилуговування з арсенумісних гірських порід та донних відкладів. Відомо, що арсен входить до складу більше ніж 200 мінералів, з яких майже 60 % становлять арсенати, ≈ 20 % – сульфіди й сульфатні солі, а решту 20 % – арсеніди, арсеніти та різного роду оксиди [6, 21, 27]. Найпоширеніші мінерали арсену – аурипігмент (As_2S_3), реальгар (AsS), леллінгіт (FeAs_2), арсенопірит (AsFeS), скородит ($\text{FeAsO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), нікелін (NiAs), кобальтит (AsCoS), тенантіт ($\text{As}_4\text{Cu}_{12}\text{S}_{13}$), енаргіт (AsCu_3S_4) та деякі інші [15, 28]. Найчастіше арсенумісні мінерали зустрічаються в золотоносних кварцевих жилах (арсенопірит) і поліметалічних рудах. У сульфідних золотоносних рудах, зокрема, вміст арсену досягає майже 20 % [2]. Окремі сорти вугілля також характеризуються високим його вмістом. Однак ризик забруднення поверхневих вод (річки, водосховища, озера, ставки) сполуками арсену набагато нижчий, ніж ґрунтових вод [6]. Значний вплив на вивільнення арсену з ґрунтів і донних відкладів водою та відповідне підвищення його концентрації в ґрунтових водах і порових розчинах виявляють природні органічні речовини, зокрема гумусові кислоти [47].

До *антропогенних джерел* забруднення поверхневих вод належать, передусім, стічні води підприємств кольорової металургії, металоплавильні заводи, а також електростанції, що працюють на кам'яному вугіллі [16, 21, 42, 44]. Помітне забруднення можливе і через поверхневий змив із сільськогосподарських угідь та інших територій, де широко використовуються арсенумісні пестициди, гербіциди й консерванти деревини, що містять у своєму складі арсен [7, 16]. Використання арсену у виробництві фарб, керамічних виробів, пігментів і речовин для запобігання обростань також слід розглядати як потенційне джерело забруднення навколишнього середовища, включаючи поверхневі води. Особливо небезпечні непередбачувані аварії на підприємствах з добування золота та кольорових металів, оскільки значні кількості металів та арсену, що накопичуються у хвостосховищах, можуть потрапляти під час таких аварій до річкових вод, які неподалік протікають.

Арсен належить до небагатьох хімічних елементів, які проявляють мутагенну та канцерогенну дію на живі організми, але ступінь його токсичності, як і багатьох інших із них, залежить не від загальної концентрації у воді, а від форм знаходження [3, 6, 19, 42, 43, 47]. Токсичність ар-

сену пов'язана значною мірою зі ступенем його окиснення [6, 42, 47]. Результати численних досліджень свідчать про те, що токсичність As(III) істотно вища, ніж As(V) , що не завжди характерно для інших хімічних елементів, які можуть перебувати в різних ступенях окиснення. Для прикладу, хром в ступені окиснення +6 проявляє канцерогенні властивості, тоді як в ступені окиснення +3 він малотоксичний, до того ж активно зв'язується в комплексні сполуки з природними органічними лігандами, що сприяє практично повній його детоксикації [12].

За своєю структурою арсенат – аналог фосфату й конкурує з ним у багатьох ферментних реакціях. Він інгібує окислювальне фосфорилування та знижує енергетичне постачання клітин [26]. Висока токсичність As(III) зумовлена його спорідненістю до тіольних груп ($-\text{SH}$) протеїнів та утворенням з ними термодинамічно стійких сполук, внаслідок чого інгібується функція самих протеїнів [6, 18, 26, 46]. Через інгібування білків та більшу біодоступність арсеніту в нейтральному і кислому водному середовищі ця форма арсену токсичніша й небезпечніша для живих організмів, ніж арсенат.

Цікавим є й те, що арсенорганічні сполуки характеризуються меншою токсичністю, ніж неорганічні. Це стосується, передусім, продуктів метилування, зокрема монометиларсонової (ММА) та деметиларсинової (ДМА) кислот, а такі сполуки як арсенобетаїн (AsB), арсенохолін (AsC), арсеновуглеводи та деякі інші вважаються нетоксичними. Раніше вважалося, що неорганічні сполуки арсену в 70-100 разів токсичніші, ніж зазначені вище арсенорганічні сполуки [6, 8, 9, 22, 23, 40, 46]. Проте результати досліджень останніх років засвідчили, що токсичність останніх недооцінювалась [46, 48, 49].

Вище було зазначено, що забруднюються сполуками арсену, передусім, ґрунтові води, в яких концентрація цього хімічного елемента досягає десятків, сотень, а іноді й тисяч мікрограмів у 1 дм^3 [8, 9, 21, 41, 42]. Ця проблема набуває особливої гостроти в тих країнах, де ґрунтові води використовуються для потреб питного водопостачання населення [6, 9, 17, 21, 30, 36, 47].

Потрапляючи до людського організму, арсенати конкурують з фосфатами й негативно впливають на вироблення аденозинтрифосфату (АТФ) у процесі гліколізу, а це призводить до руйнування клітин організму [11]. Накопичення арсену в щитовидній залозі спричинює виникнення ендемічного зобу. Сполуки арсену викликають захворювання шкіри, впливають на кровоносну систему та збільшують ризик виник-

нення ракових захворювань [26]. Смертельна доза арсену для людини становить 0,1–0,3 г.

Зважаючи на високу токсичність арсену для живих організмів, зокрема й організму людини, Всесвітньою організацією охорони здоров'я рекомендовано його концентрацію в питній воді, що не перевищує 10 мг/дм³ [5, 8, 17, 47]. Таку ж концентрацію прийнято і в країнах Європейського Союзу [5].

Необхідно зазначити, що дослідження арсену в поверхневих водних об'єктах України до теперішнього часу не проводилися, тому й відсутня будь-яка інформація щодо концентрації цього хімічного елемента в них. Результати визначення концентрації арсену у воді артезіанських свердловин м. Києва показали, що вона не перевищує 0,01 мг/дм³. У багатьох випадках нижча за 1 мг/дм³ і лише іноді досягає 2–3 мг/дм³ [1].

Мета цієї роботи – узагальнити результати досліджень умісту арсену та його розподілу між розчинною й завислою формами у воді транскордонної ділянки р. Тиса, що проводились протягом 2009–2013 рр.

Матеріал і методи дослідження

Проби води з р. Тиса відбирали щомісячно з поверхневого горизонту (~ 0,5 м) протягом 2009–2013 рр. у двох транскордонних контрольних створах (смт Вилोक і м. Чоп). У разі визначення загальної концентрації арсену у воді проби в пластиковому посуді консервували додаванням концентрованої нітратної кислоти кваліфікації "х. ч." до рН 2,0. Для вилучення завислих речовин проби води пропускали крізь фільтр "синя стрічка". Консервування фільтратів природної води здійснювалось таким же чином, як і нативних (не фільтрованих) проб. Концентрацію арсену визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії з використанням спектрофотометра ContrAA700 та гідридного методу атомізації. Процес аналізу відбувається таким чином. Спочатку атоми арсену генеруються шляхом хімічного відновлення боргідридом натрію (NaBH₄) в кислому середовищі, а потім утворені гідриди арсену після генерації переносяться інертним газом у нагріту кварцеву комірку, в якій дисоціюють на атоми. Саме визначення концентрації арсену базується на вимірюванні абсорбції електромагнітного випромінювання атомною парою визначуваного елемента.

Концентрацію арсену в складі завислих речовин визначали за різницею між його вмістом у нативній воді та фільтраті.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Річка Тиса – найбільша за площею басейну та довжиною притока Дунаю і друга після р. Сави за водністю. На території України басейн Тиси повністю розташований у межах однієї області – Закарпатської. Усі річки на території Закарпаття або безпосередньо впадають у Тису, або до її приток, жодна не впадає до річок іншого басейну. Природна специфіка річкового басейну Тиси в тому, що українська його частина розташована у верхів'ях басейну, де в основному формується хімічний склад води та більша частина її стоку. Ще однією специфікою є вулканогенні відклади в межах поліметалевих родовищ і рудопроявів у Карпатах, що стали причиною підвищених концентрацій деяких важких металів (хрому, кадмію, купруму та ін.) у поверхневих та підземних водах унаслідок високої розчинності їхніх сульфатів [4].

Родовища корисних копалин, де видобувають цинк та свинець, знаходяться на території басейну поблизу населених пунктів Мужієво і Берегово. А відстійники та хвостосховища можуть розглядатися як потенційні джерела забруднення поверхневих та ґрунтових вод зазначеними металами і, можливо, сполуками арсену.

Можна пересвідчитись (рис. 1), що концентрація арсену була переважно невисокою, як це характерно для незабруднених поверхневих вод з інших регіонів [8, 9, 42, 45]. Майже до кінця 2011 р. загальний вміст арсену не перевищував 0,7–2,4 мг/дм³, а з кінця 2011 р., а також у 2012–2013 рр. його концентрація істотно зросла, причому в окремі періоди переважно в складі завислих речовин. Переконливим доказом зазначеного можуть бути усереднені величини вмісту та граничні концентрації арсену у воді р. Тиса для кожного з років досліджень (рис. 2).

Якщо брати до уваги концентрацію розчиненого арсену, то можна стверджувати, що в контрольному створі поблизу смт Вилोक перевищення допустимої в ЄС його концентрації для питної води практично не відмічено. Водночас, у воді р. Тиса поблизу контрольного створу м. Чоп концентрація As_{розч} в окремі періоди була вищою за допустиму в 1,4–1,7 рази.

Важливо було порівняти отримані нами показники концентрації арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса в межах України з аналогічними даними для інших її ділянок поза межами України (табл. 1).

Можна пересвідчитися, що різниця між знайденими нами й іншими дослідниками величинами концентрацій арсену у воді р. Тиса незначна, що свідчить про відсутність антропогенного за-

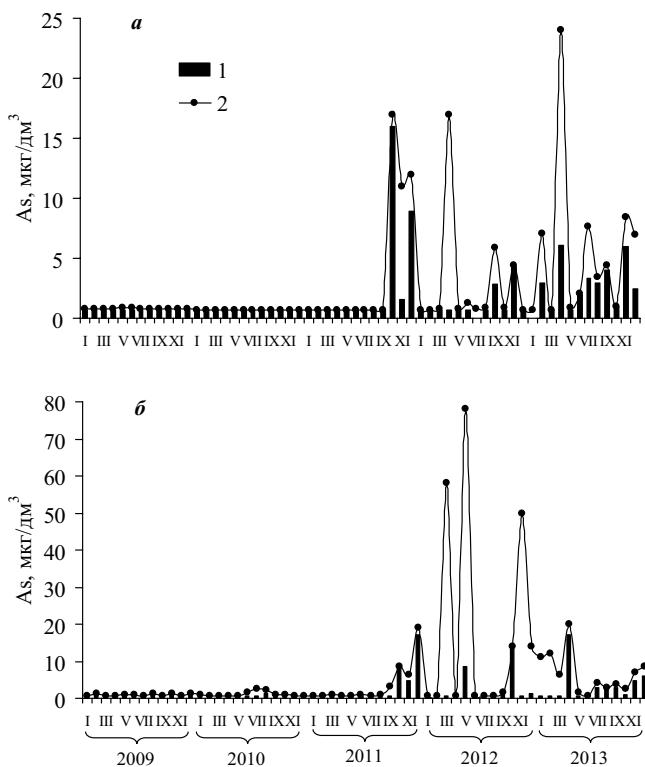


Рис. 1. Концентрації розчиненого (1) та загального (2) арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса протягом 2009–2013 рр.: а, б – відповідно контрольні створи поблизу смт. Вилोक та м. Чоп

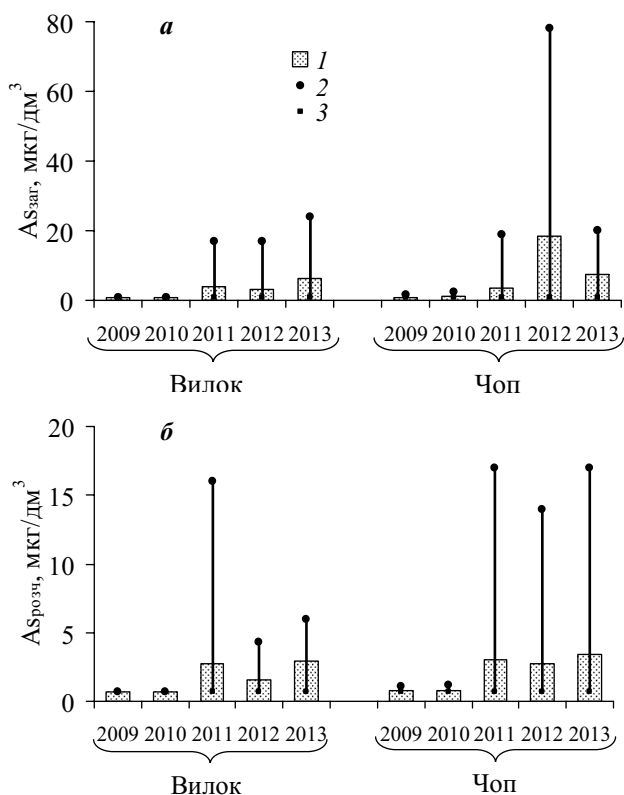


Рис. 2. Усереднені (1) та граничні концентрації арсену загального (As_{zag} , а) й арсену розчинного (As_{rozch} , б) у воді транскордонної ділянки р. Тиса, 2009–2013 рр.

бруднення різних ділянок річки в зазначені періоди досліджень.

У воді досліджуваної ділянки р. Тиси арсен перебуває переважно в розчиненому стані (див. рис. 1). У цьому переконують також усереднені величини частки його розчинної форми (As_{rozch}) у загальній масі (рис. 3).

Протягом періоду 2009–2013 рр. частка As_{rozch} становила в середньому 66,2 та 58,4 % As_{zag} відповідно для контрольних створів поблизу смт. Виллок та м. Чоп. У 2009–2011 рр. вона була значно вищою – 70,0–82,5 та 66,0–83,9 % As_{zag} , чого не можна сказати про 2012–2013 рр. У цей період, навпаки, переважав арсен у складі завислих речовин (As_{zav}). Його частка досягала 48,0–52,0 % As_{zag} для контрольного створу поблизу смт Виллок та 55,4–85,2 % As_{zag} для контрольного створу поблизу м. Чоп.

Причому таке співвідношення As_{rozch} та As_{zav} не вдається поєднати з вмістом завислих речовин у воді досліджуваної ділянки р. Тиси (рис. 4), за винятком 2012 р. (контрольний створ поблизу смт Виллок). Це означає, що збільшення маси завислих речовин не завжди супроводжується зростанням концентрації та частки As_{zav} . Цілком очевидно, що важливе значення має природа завислих речовин та їхній гранулометричний склад. Однак у цій роботі такі дослідження не велися, тому й однозначної відповіді не може бути.

Між масою завислих речовин і вмістом у їхньому складі арсену не виявлено позитивного кореляційного зв'язку. Це зумовлено, напевно, тим, що арсен у вигляді негативно зарядженого гідроарсенату ($HAsO_4^{2-}$) слабо адсорбується завислими речовинами. Саме в цій формі, найвірогідніше, знаходиться розчинений арсен у воді р. Тиса. Підставою так вважати є те, що вода добре насичена киснем. Протягом досліджуваного періоду ступінь насичення становив 68,0–120,2 (у середньому 94,5) % та 69,9–170,1 (у середньому 96,2) % у контрольних створах поблизу смт Виллок і м. Чоп відповідно. Величина рН води у зазначених створах змінювалася в межах 7,2–8,3 та 7,2–8,7 (у середньому в обох створах рН води 8,0). За таких умов домінує арсен в ступені окиснення +5, а основна його форма – $HAsO_4^{2-}$ [42].

Про переважне знаходження арсену в природному водному середовищі в розчиненому стані йдеться також у низці публікацій інших дослідників. Наприклад, у воді угорської ділянки р. Тиса поблизу впадіння притоки Самош та вниз за течією частка As_{rozch} досягала 63,0–98,0 % As_{zag} (див. табл. 1) [35]. В оз. Мойра (провінція Онтаріо, Канада) частка розчинених сполук арсену становить майже 92 % As_{zag} [10, 52]. В озерах

Таблиця 1

Концентрація арсену у воді р. Тиси на різних її ділянках поза межами України

Ділянка річки	Роки	Загальна концентрація, мг/дм ³	As _{розч} / % As _{заг}	Літературні джерела
Р. Тиса поблизу р. Самош та вниз за течією після 2000 р. (Угорщина)	Не зазначено	1,74±0,26– 7,96±0,27	63,0–98,0	[35]
Там же, біоплівка, мкг/г	Не зазначено	7,3±0,3– 33,8±4,6	×	[35]
Верхня ділянка р. Тиса, зокрема укр. та угор. частини басейну	1992, 1995	< 1,0	×	[25]
р. Тиса	2007	2,0	×	[39]
р. Тиса на кордоні Угорщини й Сербії	Не зазначено	2,4		[14]
Уся ділянка річки, Угорщина	2001	0,4–9,6 0,2–2,5*	×	[24]
Притоки р. Тиса, Угорщина	2001	3,0–17,8 1,8–6,7*	×	[24]
р. Тиса, Угорщина	2003, 2005	< 1,1	×	[51]
р. Самош, притока р. Тиса, гирло, Угорщина	2003, 2005	4,46 <2,7*	×	[51]
р. Самош на кордоні Румунії й Угорщини	Не зазначено	5,7	×	[14]

Примітка: * – розчинна форма; × – не зазначено.

Фінляндії As_{розч} становить 25-100 % (у середньому 60,5 %) [13]. Висока частка As_{розч} характерна і для річкових вод, незважаючи на ту обставину, що в них маса зависі зазвичай значно більша, ніж в озерних водах. Так, у річках східної частини Великобританії вміст As_{розч} знаходиться в межах 49,4-93,6 % (у середньому 74,3 %) As_{заг} [31, 32]. У воді р. По (Італія) частка розчиненого арсену становить 40-97 % (у середньому 60,9 %) As_{заг} [37]. Річками Центрального Сибіру арсен також переноситься, головним чином, у розчиненому стані (майже 92 % As_{ар}) [38]. Можна навести низку інших прикладів, де показано, що розчинена форма арсену переважає над завислою. Саме через це в більшості робіт, що присвячені дослідженню цього хімічного елемента, йдеться в основному про розчинні сполуки арсену.

Розраховано також концентрацію арсену в складі завислих речовин, а результати розрахунків наведено нижче (рис. 5). Такі розрахунки актуальні з погляду оцінки забруднення сполуками арсену як самих завислих речовин, так і донних відкладів водотоків, оскільки завись седиментує в разі сповільнення течії. Можна пересвідчитись, що концентрація арсену в складі завислих речовин знаходиться доволі в широких межах – від 2,7 до 45,2 мг/г та від 2,4 до 88,4 мг/г сухої маси відповідно в контрольних створах поблизу смт Вилोक і м. Чоп.

Такі широкі інтервали важко пояснити без проведення поглиблених досліджень. Важко зрозуміти також, чому так відбувається, оскільки не існує позитивного кореляційного зв'язку між масою зависі та вмістом у її складі арсену, про

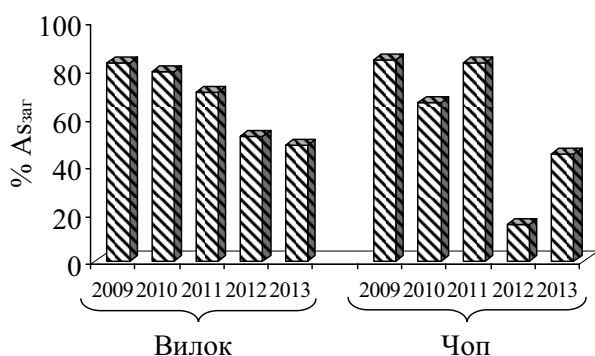


Рис. 3. Частка розчинної форми арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса протягом 2009-2013 рр.

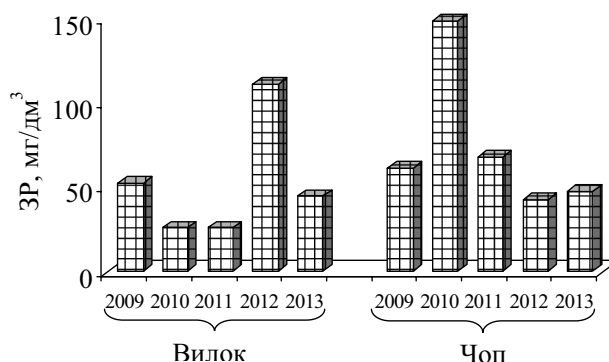


Рис. 4. Уміст завислих речовин (ЗР) у воді досліджуваної ділянки р. Тиса протягом 2009-2013 рр.

що вже йшлося вище. З іншого боку, це, найвірогідніше, може бути зумовлено саме природою завислих речовин та їхнім гранулометричним складом. Не виключено, що в окремі періоди завись, що міститься у воді, може бути збагачена відповідними арсеновмісними мінералами більшою мірою, ніж зазвичай. Але це припущення потребує проведення додаткових досліджень.

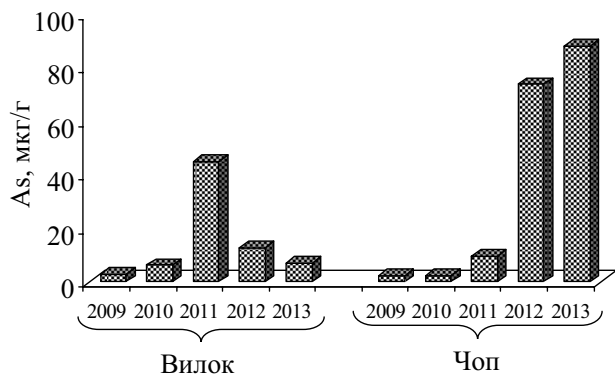


Рис. 5. Середні величини концентрації арсену в складі завислих речовин у воді досліджуваної ділянки р. Тиса, 2009-2013 рр.

Ми порівняли отримані результати з аналогічними даними для інших ділянок р. Тиси та її приток, наведеними в табл. 2. Виявилось, що концентрація арсену в складі завислих речовин як самої р. Тиса на території Угорщини, так і її приток знаходиться приблизно в такому ж інтервалі, як і на досліджуваній ділянці зазначеної річки. Лише на ділянці поблизу м. Чоп завислі речовини містили в своєму складі арсену дещо більше (рис. 5).

Характерно, що й у складі донних відкладів р. Тиса концентрація арсену була приблизно в таких же межах (табл. 2). Водночас, для р. Самош, що протікає територією Румунії і є притокою р. Тиса, результати визначення концентрації арсену в донних відкладах, отримані різними авторами [34, 51], істотно відрізняються (табл. 2). Це ж характерно і для р. Тиса поблизу м. Вашарошнамень (Угорщина), де вміст арсену в самому верхньому (0-3 см) шарі донних відкладів досягав 9280 мкг/г [51]. З одного боку, зазначені високі концентрації арсену в донних відкладах р. Самош та й р. Тиса зумовлені, найвірогідніше, "свіжим" антропогенним забрудненням.

Передусім це стосується р. Самош, до якої потрапляють стічні води з хвостосховищ золотодобувних підприємств під час непередбачуваних аварій, як це трапилось у січні та березні 2000 р. З іншого боку, не виключено, що в роботі [51] допущено помилку під час вираження концентрації арсену в донних відкладах річок Самош і Тиса (замість мг/кг записано г/кг сухої маси донних відкладів).

Висновки

У результаті проведених у 2009-2013 рр. досліджень установлено, що концентрація загального арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса в межах України змінюється в широких межах – від 0,7 до 24,0 (у середньому від 0,7 до 6,1) та від 0,7 до 78,0 (у середньому від 0,9 до 18,6) мкг/дм³ у контрольних створах поблизу населених пунктів Вилок і Чоп відповідно. Наведені дані значною мірою зіставлені з аналогічними показниками вмісту арсену на інших ділянках р. Тиса поза

Таблиця 2
Концентрація арсену в складі завислих речовин й донних відкладів р. Тиса та її приток

Річки	Роки	Концентрація, мкг/г	Літературні джерела
Р. Тиса, Угорщина (ДВ)	2000	29,0	[20]
	н. з.	<7–150	[33]
р. Тиса, Угорщина (ЗР)	2001	15,5–50,0	[24]
притоки р. Тиса, Угорщина (ЗР)	2001	8,5–46,0	[24]
р. Тиса, Угорщина (ДВ)	2001	12,5–23,0	[24]
притоки р. Тиса, Угорщина (ДВ)	2001	13,0–46,8	[24]
верхня ділянка р. Тиса, Угорщина (ДВ)	2000–2003	<6,8–148,0	[34]
р. Самош, притока р. Тиса (ДВ)	2001–2003	16,7–52,5	[34]
р. Тур, притока р. Тиси (ДВ)	2001–2003	<7,9–<26,2	[34]
р. Самош, гирло, притока р. Тиса (ДВ, верхній шар, 0-3 см)	2003, 2005	34100	[51]
р. Тиса, поблизу м. Вашарошнамень (ДВ, верхній шар, 0-3 см), Угорщина	2003, 2005	9280	[51]
р. Дунай в р-ні Джердапського водосх., Сербія і Чорногорія (ДВ)	2002	0,99–14,73	[29]

Примітка: ДВ – донні відклади; ЗР – завислі речовини; н.з. – не зазначено.

межами України, що свідчить про відсутність помітного антропогенного забруднення сполуками цього хімічного елемента в період проведення досліджень. Отже, можна стверджувати, що зазначені вище концентрації арсену у воді р. Тиса зумовлені впливом природних чинників.

Міграція арсену у воді досліджуваної ділянки р. Тиса відбувається переважно в розчиненому стані, що узгоджується з результатами численних досліджень, виконаних на інших поверхневих водних об'єктах. Частка розчинної форми арсену протягом періоду досліджень становила в середньому 66,2 та 58,4 % від його загального вмісту у воді контрольних створів Вилоч і Чоп відповідно. У 2009-2011 рр. вона досягала 70,0-82,5 та 66,0-83,9 % $As_{\text{розч}}$. Збільшення вмісту завислих речовин у воді зазвичай не супроводжується зростанням концентрації арсену. Це дає підстави вважати, що важливішого значення набуває природа самої зависі та її гранулометричний склад. Ураховуючи, що вода р. Тиса достатньо мірою насичена киснем (у середньому 94,5 та 96,2 % протягом усього періоду досліджень), а величина її рН становить у середньому 8,0, можна стверджувати, що розчинений арсен знаходився переважно у вигляді гідроарсенату ($HAsO_4^{2-}$), тобто $As(V)$. У поверхневих природних водах за аеробних умов домінує саме ця форма $As_{\text{розч}}$.

Концентрація арсену в складі завислих речовин у воді транскордонної ділянки р. Тиса змінюється в широкому інтервалі величин, складаючи в середньому 2,7-45,2 та 2,4-88,4 мкг/г сухої маси зависі в контрольних створах поблизу смт. Вилоч та м. Чоп відповідно. Приблизно такого ж порядку величини вмісту арсену в зависі та донних відкладах на інших ділянках р. Тиса та її приток поза межами України.

* *

1. *Бювети Києва. Якість артезіанської води / За ред. Гончарука В.В. — К.: Геопринт, 2003. — 110 с.*
2. *Коваленко К.А. Сорбционная очистка сточных вод горно-перерабатывающих предприятий от мышьяка с использованием природных минералов // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Пермь, 2013. — 23 с.*
3. *Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 271 с.*
4. *Національний план управління басейном р. Тиса. Варіант 2 / Розробники: С. Афанасьєв, І. Байсарович, В. Дуркот та інші (всього 17). — Черв. 2012 р. — 217 с.*
5. *Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Протектор, 2000. — 848 с.*
6. *Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems // Rev. Environ. Contam. Toxicol. — 2005. — Vol. 184. — P. 97-149.*
7. *Ali I., Jain C.K. Advances in arsenic speciation techniques // Intern. J. Environ. Anal. Chem. — 2004. — Vol. 84, N 12. — P. 947-964.*
8. *Arsenic and arsenic compounds (Environmental Health Criteria 224), 2nd ed. — Geneva: World Health Organization. — 2001. — 521 p.*
9. *Arsenic in drinking-water // IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. — Lyon, 2004. — Vol. 84. — P. 41-267.*
10. *Azcue J.M., Nriagu J.O. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario // J. Geochem. Exploration. — 1995. — Vol. 52. — P. 81-89.*
11. *B'Hymer C., Caruso J.A. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Chromatography. A. — 2004. — Vol. 1045. — P. 1-13.*
12. *Bielicka A., Bojanowska I., Wiśniewski A. Two faces of chromium — pollutant and bioelement // Polish Journal of Environmental Studies. — 2005. — Vol. 14, N. 1. — P. 5-10.*
13. *Bilaletdin Ä., Kaipainen H., Parviainen A. et al. A transport model of arsenic for surface waters — an application in Finland // Project "Risk assessment and risk management procedure for arsenic in the Tampere Region". — Geological Survey of Finland, Espoo, 2007. — 36 p.*
14. *Bird G., Brewer P.A., Macklin M.G. Management of the Danube drainage basin: implications of contaminant-metal dispersal for the implementation of the EU Water Framework Directive // International Journal of River Basin Management. — 2010. — Vol. 8, N 1. — P. 63-78.*
15. *Bissen M., Frimmel F.H. Arsenic — a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility // Acta hydrochim. hydrobiol. — 2003. — Vol. 31, N 1. — P. 9-18.*
16. *Butcher D.J. Environmental applications of arsenic speciation using atomic spectrometry detection // Applied Spectroscopy Reviews. — 2007. — Vol. 42. — P. 1-22.*
17. *Caussy D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic // Ecotoxicology and Environmental Safety. — 2003. — Vol. 56. — P. 164-173.*
18. *Dhar R.K., Biswas B.K., Samanta G. et al. Groundwater arsenic calamity in Bangladesh // Curr. Sci. — 1997. — Vol. 73. — P. 48-59.*
19. *Ferguson J.F., J. Gavis. A review of the arsenic cycle in natural waters // Water Research. — 1972. — Vol. 6. — P. 1259-1274.*
20. *Fleit E., Lakatos G. Accumulative heavy metal patterns in the sediment and biotic compartments of the Tisza watershed // Toxicology Letters. — 2003. — Vol. 140-141. — P. 323-332.*
21. *Garelick H., Jones H., Dybowska A., Valsami-Jones E. Arsenic pollution sources // Reviews Environ. Contamin. — 2008. — Vol. 197. — P. 17-60.*
22. *Guerin T., Molenat N., Astruc A., Pinel R. Arsenic speciation in some environmental samples: a comparative study of HG-GC-QFAAS and HPLC-ICP-MS methods // Appl. Organometal. Chem. — 2000. — Vol. 14. — P. 401-410.*
23. *Jain C.K., Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and spe-*

- ciation techniques // *Wat. Res.* – 2000. – Vol. 34, N 17. – P. 4304-4312.
24. *Joint Danube Survey: Investigation of the Tisza River and its tributaries / International commission for the protection of the Danube River // Final Report, VI-TUKI.* – Budapest, May 2002. – 118 p.
 25. *Kocsis G.* Chemical water quality of the upper section of River Tisa (the Ukrainian and NE Hungarian part of the catchment area) // *The Upper Tisa Valley: preparatory proposal for Ramsar site designation and an ecological background. Hungarian, Romanian, Slovakian and Ukrainian cooperation / A. Sárkány-Kiss and J. Hamar (eds.). – Tiscia Monograph Series.* – Szeged, Hungary, 1999. – P. 339-348.
 26. *Kruger M.C., Bertin P.N., Heipieper H.J., Arsène-Ploetze F.* Bacterial metabolism of environmental arsenic – mechanisms and biotechnological applications // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2013. – Vol. 97. – P. 3827-3841.
 27. *Mandal B.K., Suzuki K.T.* Arsenic round the world: a review // *Talanta.* – 2002. – Vol. 58. – P. 201-235.
 28. *Matschullat J.* Arsenic in the geosphere – a review // *Sci. Total Environ.* – 2000. – Vol. 249. – P. 297-312.
 29. *Milenkovic N., Damjanovic M., Ristic M.* Study of Heavy Metal Pollution in sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro // *Polish Journal of Environmental Studies.* – 2005. – Vol. 14, N 6. – P. 781-787.
 30. *Mukherjee A., Sengupta M.K., Hossain M.A. et al.* Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the Asian scenario // *J. Health Popul. Nutr.* – 2006. – Vol. 24, N 2. – P.142-163.
 31. *Neal C., Davies H.* Water quality fluxes for eastern UK rivers entering the North Sea: a summary of information from the Land Ocean Interaction Study (LOIS) // *Sci. Total Environ.* – 2003. – Vol. 314–316. – P. 821-882.
 32. *Neal C., Robson A.J.* A summary of river water quality data collected within the Land-Ocean Interaction Study: core data for eastern UK rivers draining the North Sea // *Sci. Total Environ.* – 2000. – Vol. 251 (252). – P. 585-665.
 33. *Osán J., Kurunzi S., Török S., Van Grieken R.* X-Ray analysis of riverbank sediment of the Tisza (Hungary): identification of particles from a mine pollution event // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – P. 413-422.
 34. *Osán J., Török S., Alföldy B., Alsecc A., Falkenberg G., Baik S.Y., Van Grieken R.* Comparison of sediment pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques // *Spectrochim. Acta. Part B.* – 2007. – Vol. 62. – P. 123-136.
 35. *Óvári M., Mages M., Woelfl S., von Tuempling W., Kröpfel K., Záray Gy.* Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of element inlets from mining activities at the upper Tisza catchment area, Hungary // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2004. – Vol. 59. – P. 1173-1181.
 36. *Petrusevski B., Sharma S., Schippers J.C., Shordt K.* Arsenic in drinking water // *Thematic overview paper 17 / Reviewed by Christine van Wijk.* – IRC International Water and Sanitation Centre. – March 2007. – 57 p.
 37. *Pettine M., Camusso M., Martinotti W.* Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River, Italy // *Sci. Tot. Environ.* – 1992. – Vol. 119. – P. 253-280.
 38. *Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B.* Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. – Vol. 70. – P. 3239-3260.
 39. *Poleksic V., Lenhardt M., Jaric I., Djordjevic D., Gacic Z., Cvijanovic G., Raskovic B.* Liver, gills, and skin histopathology and heavy metal content of the Danube starlet (*Acipenser ruthenus Linnaeus, 1758*) // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2010. – Vol. 29, N 3. – P. 515-521.
 40. *Rakhunde R., Jasudkar D., Deshpande L. et al.* Health effects and significance of arsenic speciation in water // *Intern. J. Environ. Sci. Res.* – 2012. – Vol. 1, N 4. – P. 92-96.
 41. *Richner P., Seguel R., Ahumada I. et al.* Arsenic speciation in environmental samples of a mining impacted sector of central Chile // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 49, N 4. – P. 333-339.
 42. *Smedley P.L., Kinniburgh D.G.* A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // *Applied Geochemistry.* – 2002. – Vol. 17. – P. 517-568.
 43. *Smith A.H., Hopenhayn-Rich C., Bates M.N. et al.* Cancer risks from arsenic in drinking water // *Environmental Health Perspectives.* – 1992. – Vol. 97. – P. 259-267.
 44. *Sultan K., Dowling K.* Seasonal changes in arsenic concentrations and hydrogeochemistry of Canadian Creek, Ballarat (Victoria, Australia) // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2006. – Vol. 169. – P. 355-374.
 45. *Terlecka E.* Arsenic speciation analysis in water samples: a review of the hyphenated techniques // *Environ. Monitor. Assessment.* – 2005. – Vol. 107. – P. 259-284.
 46. *Villaescusa I., Bollinger J.-C.* Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review) // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* – 2008. – Vol. 7. – P. 307-323.
 47. *Wang S., Mulligan C.N.* Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater // *Environmental Geochemistry and Health.* – 2006. – Vol. 28. – P. 197-214.
 48. *Wang S., Mulligan C.N.* Occurrence of arsenic contamination in Canada: 3127 sources, behavior and distribution // *Sci. Total Environ.* – 2006. – Vol. 366. – P. 701-721.
 49. *Wanibuchi H., Salim E.I., Kinoshita A. et al.* Understanding arsenic carcinogenicity by the use of animal models // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2004. – Vol. 198. – P. 366-376.
 50. *Welch A.H., Lico M.S., Hughes J.L.* Arsenic in ground water of the Western United States // *Ground water.* – 1988. – Vol. 26, N 3. – P. 333-347.
 51. *Woelfl S., Mages M., Óvári M., Geller W.* Determination of heavy metals in macrozoobenthos from the rivers Tisza and Szamos by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2006. – Vol. 61. – P. 1153-1157.
 52. *Zheng J., Hintelmann H., Dimock B., Dzurko M.S.* Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – Vol. 377. – P. 14-24.

¹Інститут гідробіології НАН України, Київ

²Державна екологічна інспекція в Закарпатській області, м. Ужгород

Линник П.Н., Скоблей М.П.

Содержание мышьяка и его распределение среди растворенной и взвешенной форм в воде трансграничного участка реки Тисы

Рассмотрены результаты исследований мышьяка в воде трансграничного участка р. Тиса в контрольных створах вблизи населенных пунктов Вилок и Чоп. Для сравнительной оценки содержания мышьяка приведены также его концентрации в воде других участков р. Тиса и ее притоков за пределами Украины. Показано, что мышьяк мигрирует в воде исследованного участка р. Тиса преимущественно в растворенной форме ($As_{\text{раств}}$). Сделан вывод о нахождении $As_{\text{раств}}$ главным образом в виде $As(V)$. Приведены также данные о содержании мышьяка в составе взвешенных веществ.

Ключевые слова: мышьяк, концентрация, растворенная форма, взвешенная форма, трансграничный участок, р. Тиса.

Linnik P.N., Skobley M.P.

Arsenic concentration and its distribution among the dissolved and suspended forms in water of transboundary section of the Tisza River

The results of studies of arsenic in the water of transboundary section of the Tisza River in the control points near the settlements Vyllok and Chop are considered. For comparative evaluation of arsenic concentration in water of Tisza River and its tributaries outside of Ukraine the data about its concentration on other sections are also given. It is shown that arsenic migrates in sections studied of the Tisza River mainly in dissolved form (As_{dissolv}). Based on the results of determining the oxygen concentration and water pH can be assumed that As_{dissolv} was mainly in the form of $As(V)$. The data about arsenic concentration in the composition of suspended substances are given also.

Keywords: arsenic, concentration, dissolved form, suspended form, transboundary section, Tisza River.

УДК 556.551:556.114(282.247.32:285.3)

В.А. Жежеря, С.В. Батог, П.М. Линник, Т.П. Жежеря

ГІДРОЛОГО-ГІДРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА КИТАЇВСЬКИХ СТАВКІВ (М. КИЇВ)

Проведено еколого-гідрологічні та гідрохімічні дослідження Китаївських ставків. Вивчено гідрологічні умови функціонування екосистем ставків, зокрема зовнішній водообмін, динаміку водних мас, а також оцінено гідрфізичні та гідрохімічні властивості водного середовища за низкою показників. Виявлено, що гідрологічні умови значно впливають на вміст, розподіл та форми знаходження алюмінію, феруму, титану, купруму й силіцію в Китаївських ставках.

Ключові слова: зовнішній водообмін, внутрішньоводоймові динамічні процеси, метали, силіцій, форми знаходження, Китаївські ставки.

Вступ

На території м. Києва зосереджено понад 400 різнотипних за походженням водних об'єктів. До них належать штучні водойми – Китаївські ставки. Вони розміщені в східній частині Голосіївського лісу (рис. 1), територія якого входить до Національного природного парку “Голосіївський”. Для Голосіївського лісу характерна горбисто-хвиляста місцевість з яружно-балковим типом рельєфу. Абсолютні відмітки поверхні цієї

місцевості досягають 140-190 м Балтійської системи висот (БСВ). Такий рельєф зумовлює можливість існування в сучасних умовах водойм, які створені в результаті штучного загачування річкових або струмкових долин [5].

Одним із таких водотоків Голосіївського лісу є Китаївський струмок (інша назва р. Мишоловка), що бере свій початок у центральній його частині та протікає поблизу житлових масивів Самбурки та Китаїв. Він живиться підземними