



河流水沙条件对水质评价的影响

夏星辉*, 张祎迪

北京师范大学环境学院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875

* E-mail: xiaxh@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-12-28; 接受日期: 2022-03-29; 网络版发表日期: 2023-04-07

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0605001)和国家自然科学基金(批准号: 52039001, 51325902)资助项目

摘要 世界上许多河流具有高泥沙含量特征, 我国河流的高泥沙含量特征尤为显著. 河流水沙条件包括悬浮泥沙的含量、粒径和组成以及溶解性有机质的含量和组成等参数. 河流中的许多污染物倾向于与泥沙和有机质结合, 泥沙和有机质的存在不仅影响了污染物的迁移转化过程, 同时还影响了污染物的生态环境风险. 本文归纳总结了河流水沙条件特征及其对耗氧性有机污染物和有毒有机污染物迁移转化的影响, 详细阐述了河流水沙条件对耗氧性有机物和有毒有机物污染评价的影响, 指出由于化学氧化剂能氧化泥沙中在自然条件下耗氧过程极为缓慢的天然有机质, 现有的化学需氧量可能高估水体耗氧性有机物的污染; 又由于与泥沙结合的有毒有机污染物部分具有生物有效性, 现有的基于有毒有机污染物溶解态浓度的水质评价方法可能低估水体有毒有机物的污染. 并提出怎样考虑水沙条件影响对现有水质评价方法进行改进的思路, 为完善水质评价方法提供参考, 对于“碳中和”目标的实现也具有重要的意义.

关键词 水沙条件, 耗氧性有机污染物, 有毒有机污染物, 水质评价, 碳中和

1 河流水沙条件

河流是陆地-内陆水体-海洋连续系统的重要组成部分, 不仅能将水、沙、主要离子、营养盐及污染物从陆地输送到湖泊和海洋, 而且还是营养盐和污染物发生转化作用的重要场所. 河流水沙条件包括来水来沙量, 来水来沙组成及过程, 悬浮泥沙(SPS)的含量、粒径和组成等特征. 另外, 由于河流的来水来沙过程直接影响了河水中有机质的含量和组成以及其他主要离子的组成, 因此水沙条件还包括水体有机质的含量和组成以及主要离子的含量和组成等参数^[1].

河流径流主要由降水形成, 其次是融雪(冰)水补给、地下水补给等, 具体的贡献比受各流域自然地理特征和复杂气候特性的影响而有所不同. 河流中的悬浮泥沙主要有两个来源, 一是由地表径流带入河流的土壤颗粒, 二是来源于河流沉积物的再悬浮作用. 由于河流沿程汇入河道的土壤颗粒及流速和水位等发生变化, 河道中悬浮泥沙的含量、粒径和组成也将随之发生变化. 由于水土保持和水利工程以及气候变化的影响, 世界河流的输沙量在近半个世纪以来存在减小的趋势^[2], 但许多河流的泥沙含量仍较高. 世界河流平均泥沙含量约为0.42 g/L, 其中各个地区和各条河流之

引用格式: 夏星辉, 张祎迪. 河流水沙条件对水质评价的影响. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 1807–1814

Xia X H, Zhang Y D. Impact of river water-sediment conditions on water-quality assessment (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 1807–1814, doi: 10.1360/SST-2021-0603

间的差异很大^[1,3,4]。河流平均泥沙含量最高的是大洋洲(1.557 g/L), 其次是亚洲(0.702 g/L), 最低的是欧亚北极(0.041 g/L)(表1)。整体来说, 我国河流水少沙多, 占世界5%的水量输送了30%的泥沙^[5], 我国许多河流具有高泥沙含量的特征, 其中黄河、海河、辽河、塔里木河和黑河等河流的多年平均含沙量都在1 g/L以上^[1](表2)。

河流中悬浮泥沙粒径和组成的差异也较大。长江悬浮泥沙中粒径<2 μm和2~63 μm部分的占比分别为48.1%和51.9%^[12]。美国Red河、Maple河、Sheyenne河和Wild Rice河中75%~99%的悬浮泥沙都小于62 μm^[13]。英国Humber河和Tweed河中小于63 μm的悬浮泥沙占比大于95%^[14]。意大利Po河悬浮泥沙中粒径为0~63 μm的部分为64%~99%^[15]。对于高含沙量的黄河, 不论小浪底水库调水调沙期间还是非调水调沙期间, 下游悬浮泥沙粒径与河水流速间呈显著正相关关系^[16], 表明悬浮泥沙的粒径会随河水流速的减小而减小, 且黄河下游悬浮泥沙中粒径为0~50 μm的部分约占68.0%~93.7%。因此, 综上所述, 河流中悬浮泥沙粒径多在200 μm以下, 且悬浮泥沙中粒径<50 μm的细颗粒远大于50%。

河流悬浮泥沙中有机碳含量范围很大, 高的能达到10%以上, 比较低的如黄河的悬浮泥沙, 其有机碳含量仅0.18%, 显著低于世界其他河流(亚马逊河、密西西比河和波河等)的平均水平。这是由于黄河泥沙主要来自黄土高原, 而黄土高原土壤中20~200 μm组分占75%~90%, 其有机碳含量仅为0.22%~0.58%^[17,18]。一般来说悬浮泥沙中总有机碳含量与悬浮泥沙粒径呈显著负相关关系。与悬浮泥沙中有机碳含量相对应, 世界河

流溶解性有机碳含量的差异也较大, 变化范围在几mgC/L到几十mgC/L, 一般低于10 mgC/L^[1,19]。

2 河流水沙条件对污染物迁移转化的影响

耗氧性有机污染物和有毒有机污染物是我国河流水体中的主要污染物, 是影响河流水环境质量和生态健康风险的关键水质指标。耗氧性有机污染物是指通过生物化学作用消耗水体溶解氧的化学物质, 主要包括生活污水和工业废水等人为排放的碳水化合物、蛋白质和脂肪等化合物。耗氧性有机污染物的主要危害是使水体溶解氧减少, 影响鱼类和其他水生生物的正常生活, 破坏生态平衡。水体有毒有机污染物含量一般在ng/L~μg/L之间, 比耗氧性有机污染物低3~6个数量级。虽然有毒有机污染物在水体中的含量较低, 但因其大多具有毒性大、生物富集作用强、难降解等特点, 从而成为科学界和各级生态环境管理部门研究关注的重点。

河流中的悬浮泥沙和溶解性有机质将对污染物的迁移转化产生显著影响。首先, 悬浮泥沙对耗氧性有机污染物和难降解有毒有机污染物都存在吸附作用。其次, 污染物将在水-悬浮泥沙界面发生各种转化过程, 包括生物降解作用、光降解作用、氧化还原作用、絮凝-沉淀作用等^[20,21]。有研究表明河流悬浮泥沙由于能促进微生物的生长, 显著提高了水体多环芳烃的生物降解速率^[20]。同样, 河流中的溶解性有机质可通过离子结合、氢键、电荷转移、范德华力、配位体交换、疏水分配、共价键结合、螯合作用等方式与有机污染物相结合, 因此也同样影响着有机污染物的迁移转化

表1 世界各大洲河流的输沙量及泥沙含量

Table 1 Sediment load and concentration of rivers on all continents of the world

项目	亚洲	欧洲	北美洲	欧亚北极	大洋洲	非洲	南美洲	全球	资料来源	
输沙量 (Mt/yr)	14500	290	1800	—	—	490	1100	18300	Holeman ^[6]	
	6300	230	1500	84	3100	530	1800	13500	Milliman和Meade ^[7]	
	4740	680	1910	—	2028	800	2450	12610	Syvitski等人 ^[8]	
	4800	400	1500	—	2684	1100	2400	12884	Syvitski等人 ^[9]	
	5300	850	1900	150	7100	1500	2300	19100	Milliman和Farnsworth ^[10]	
	2517	233	1486	108	6517	407	1541	12809	Li等人 ^[2]	
文献平均值	6360	447	1683	114	4286	805	1932	14867	—	
泥沙含量 (g/L)	平均值	0.702	0.199	0.280	0.041	1.557	0.238	0.177	0.420	—

表 2 我国主要河流的泥沙含量(原始数据来自《中国河流泥沙公报》^[11])**Table 2** Sediment concentrations of major rivers in China (original data are from *Bulletin of River Sediment in China* ^[11])

主要河流	2005~2018年均值 范围 (g/L)	2005~2018年多年 平均值 (g/L)	建站以来多年 平均值 (g/L)
珠江	0.041~0.16	0.093	0.233
闽江	0.010~0.13	0.051	0.105
钱塘江	0.053~0.27	0.142	0.131
长江	0.104~0.24	0.149	0.414
淮河	0.027~0.24	0.137	0.380
黄河	2.789~14.21	7.617	29.100
海河	0.008~1.35	0.527	6.669
塔里木河	0.820~3.25	2.062	3.003
辽河	0.220~1.77	0.628	4.546
松花江	0.106~0.41	0.217	0.197
黑河	0.020~1.79	0.427	1.220
青海湖	0.276~0.52	0.425	0.402

过程^[22~24]。另外, 由于水动力条件改变导致的水沙条件变异会影响污染物的迁移过程和赋存形态, 如对黄河小浪底调水调沙期间下游多环芳烃的研究表明, 由于调水期间再悬浮的沉积物和调沙期间的下泄泥沙均可以释放多环芳烃进入水相, 导致调水调沙期间下游水相多环芳烃的浓度大于调水调沙前, 其中多环芳烃的自由溶解态浓度可高达调水调沙前的2~11倍^[25]。污染物的水-悬浮泥沙界面过程及其与溶解性有机质的相互作用过程不仅直接影响了水体污染物的赋存形态和生物有效性、所产生的生态环境风险以及在水体的自净作用等, 而且同时影响了与水体污染物相关的水质评价。

3 河流水沙条件对耗氧性有机物污染评价的影响

目前各国普遍采用化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)来评价水体耗氧性有机污染物的污染程度, 其分析方法也一直是研究关注的重点^[26~28]。化学需氧量是指在一定条件下, 氧化1 L水样中还原性物质所消耗氧化剂的量, 以氧的mg/L表示。除特殊水样外, 水中还原性物质主要是耗氧性有机物, 组成有机化合物的碳、氮、硫等元素往往处于较低的氧化价态, 因此,

化学需氧量是反映耗氧性有机物相对含量的综合指标之一。化学需氧量测定过程中使用的氧化剂主要是重铬酸钾和高锰酸钾, 二者对应的测定值分别叫做化学需氧量和高锰酸盐指数。生化需氧量是指在规定的条件下, 微生物分解存在于水中的某些可氧化物质, 主要是耗氧性有机污染物的生物化学氧化过程中所消耗的溶解氧量。由于化学需氧量、高锰酸盐指数和生化需氧量都是反映耗氧性有机污染物在水体消耗溶解氧的程度, 因此, 理论上三者间应该是正相关的关系, 而且三者应该与水体的溶解氧含量呈负相关。

但已有研究发现, 对于高泥沙含量的黄河, 其浑水(未去除悬浮泥沙的水样)和清水(通过0.45 μm 滤膜去除了悬浮泥沙的水样)样品的BOD, COD与高锰酸盐指数这3个水质参数间显现不出应有的正相关性, 而且此3个参数与溶解氧之间也显现不出应有的负相关性^[29,30]。另外, 黄河浑水样品的COD数值为数十至数百mg/L, 远高于我国污染最严重的众多中小城市河流^[31]。这主要是由于在COD监测方法中所使用的强氧化剂重铬酸钾和高锰酸钾不仅能将耗氧性有机污染物氧化, 也能将泥沙中携带的以及溶于水的天然有机质氧化^[32,33], 但在正常的地表条件(低温、低压、中性pH)下, 天然有机质被氧化而耗氧的过程极为缓慢和有限, 不会对水体产生污染危害。实验研究表明, 黄河泥沙中有机质可生化降解的部分不及有机质总量的4%^[30,34]。按现有方法测得的黄河COD值由两类源物质构成: 随污水排入黄河的有机污染物和黄河泥沙中自然来源的有机质。在未受污染和轻污染河段, 特别是在泥沙含量高的丰水季节, 黄河泥沙中的天然有机质构成了COD源物质的主体, 在这一情况下, 将浑水COD实测值用于水质评价, 必然严重夸大黄河的污染程度。而且由于泥沙中的部分有机质溶于水, 导致清水的COD实测值也会夸大黄河的污染程度^[30]。

自然来源的溶解性有机质包括不稳定的DOC(labile DOC, LDOC)以及惰性难降解的DOC(refractory DOC, RDOC)。在自然水体中, LDOC能部分降解并消耗水体的溶解氧, 但RDOC不会消耗水体的溶解氧。焦念志课题组^[35]最近对多个国家水质监测数据的总结分析和实验研究结果表明, COD不适合作为反映耗氧性有机污染物的水质参数, 因为它同时氧化了LDOC和RDOC, 其中后者在高纬度森林地区贡献了高达90%的DOC。化学需氧量还被广泛用作污水处理厂的

有机污染指标, 污水处理过程中需去除大量有机物(包括易降解和难降解)以满足COD环境标准, 该过程会伴随大量温室气体的释放. 焦念志课题组^[36]收集并分析了来自全球86座市政污水处理厂的COD数据, 发现污水处理过程去除的有机物中平均有55%的有机碳来自惰性有机物, 这部分惰性碳是本应保留的碳汇, 因此遵从现行化学需氧量标准将导致污水处理过程中产生过量温室气体排放. 因此, 现行COD评价方法不仅会显著夸大耗氧性有机物的污染, 而且还忽视了难降解有机碳的碳汇功能, 不利于温室气体的减排和“碳中和”目标的实现.

五日生化需氧量(BOD₅)最能直接反映耗氧性有机物的污染程度, 即水样在20℃条件下培养5天, 培养前后水样溶解氧含量的差值. 传统测定水样溶解氧含量的方法是滴定法, 但操作程序比较繁琐, 近来有研究提出采用光电传感器分析溶解氧的含量, 实现对水样的非扰动和无损监测^[35]. 另外有研究提出利用新型光学沼气呼吸测量系统实时监测水样的吸氧速率和生化需氧量^[37]. 其中, 泥沙的存在对BOD₅的分析会产生较大的影响, 以往采用BOD₅实测值评价黄河水质时存在对污染程度低估的问题, 因为在对水样进行培养的过程中, 如不辅以搅拌, 水样中的过量泥沙常沉淀于瓶底, 妨碍微生物的耗氧作用, 导致测试结果偏低20%~50%^[38-41]. 因此, 对于泥沙含量较高的水体, 培养过程中需辅以磁力搅拌或其他搅拌, 从而有效消除试样瓶中过量泥沙的沉淀, 以获得高质量的BOD监测数据, 从而准确评价水体耗氧性有机物的污染.

4 河流水沙条件对有毒有机物污染评价的影响

水体有机污染物的赋存形态大体上可分为自由溶解态、溶解性有机质结合态和颗粒结合态. 其中, 自由溶解态(freely dissolved)是指自由溶解在水相, 而不与任何颗粒物或溶解性有机质结合的有机污染物. 总溶解态是指能通过0.45 μm滤膜的污染物, 除自由溶解态外, 还包括与溶解性有机质和胶体颗粒结合的污染物. 在自然水体中, 疏水性有毒有机物的自由溶解态浓度占其总溶解态的比例与疏水性有机物本身的性质、水体溶解性有机质的含量和组成以及粒径小于0.45 μm颗粒物的含量和性质等相关. 对黄河、海河和永定河

的研究表明, 河水中典型有毒有机污染物多环芳烃菲、芘和蒽的自由溶解态浓度与总溶解态浓度之比分别为66.8%±20.1%, 48.8%±26.4%和5.5%±3.3%, 这些比值与多环芳烃的辛醇-水分配系数呈显著负相关, 与悬浮颗粒物和溶解性有机碳含量呈负相关, 且悬浮颗粒物和溶解性有机碳的组成也是重要的影响因素^[42].

以往普遍认为, 只有自由溶解态有毒有机污染物才能被生物利用, 具有生物有效性, 因此自由溶解态也常被用来表征水体污染物的生物有效性^[43,44]. 但最近研究发现, 由于水生动物(如大型溞和鱼类等)能摄食颗粒物和溶解性有机质, 随摄食作用进入生物体内的颗粒结合态和溶解性有机质结合态污染物能在消化系统中发生解吸作用, 最后能部分被生物吸收利用, 因此与溶解性有机质和悬浮颗粒结合的污染物也部分具有生物有效性^[45-47]. 且这些结合态污染物的生物有效性受溶解性有机质的分子量以及悬浮颗粒物的粒径和组成的影响. 如当水相自由溶解态浓度相同时, 中等粒径泥沙(50~100 μm)结合态多环芳烃芘对大型溞的毒性大于0~50 μm和100~150 μm泥沙结合态芘的毒性, 而且与泥沙中无定型有机碳结合态污染物的生物有效性>黑炭结合态>矿物结合态^[46]. 同样, 与不同分子量溶解性有机质结合的多环芳烃的生物有效性也存在显著差异, 研究还发现小分子溶解性有机质(如分子量为2000 Da的胰蛋白胨)结合态芘能穿过生物膜直接进入大型溞组织^[48]. 水生生物如大型溞对溶解性有机质的摄食受溶解性有机质分子量的影响, 对悬浮颗粒物的摄食受颗粒物的粒径和组成的影响, 而且与溶解性有机质和颗粒物结合污染物的量及其在生物肠道内的解吸作用也受溶解性有机质分子量和颗粒物的粒径和组成的影响, 因此导致与不同分子量溶解性有机质和不同粒径和组成悬浮颗粒结合污染物的生物有效性存在显著差异.

传统的水质评价方法是將水样过0.45 μm滤膜得到含溶解态有毒有机污染物的滤液, 根据滤液中有毒有机污染物的总溶解态浓度进行水质评价^[49]. 该评价方法实际上是将总溶解态浓度产生的生物效应等同于相同浓度的自由溶解态有毒有机污染物所产生的生物效应, 但这样的评价会高估或低估污染物的生态风险. 一方面, 由于总溶解态中的部分污染物是与溶解性有机质或小于0.45 μm颗粒结合的污染物, 这部分结合态

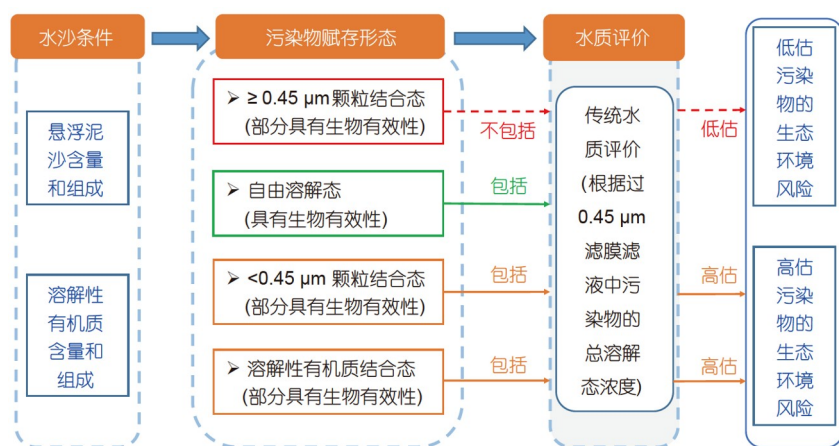


图 1 (网络版彩图)水沙条件对有毒有机物污染评价的影响

Figure 1 (Color online) Impact of river water-sediment conditions on pollution assessment of toxic organic compounds.

污染物的生物有效性要低于自由溶解态的污染物, 因此, 采用总溶解态浓度来评估污染物的生态风险可能存在高估的现象. 另一方面, 由于与大于 $0.45\ \mu\text{m}$ 颗粒结合的污染物也部分具有生物有效性, 如果不考虑这部分污染物可能低估污染物的生态风险(图1). 对于不同的水体, 由于其溶解性有机质和悬浮颗粒物的含量和组成均存在差异, 采用总溶解态有毒有机污染物来评价可能导致不同的误差^[50,51].

以芘和大型溞分别为模式污染物和模式生物, 发现在模拟水样中(溶解性有机质含量为 $5\ \text{mg C/L}$), 当悬浮颗粒物浓度小于 $0.4\ \text{g/L}$ 时, 由于溶解性有机质结合态芘的影响, 传统水质评价法将高估芘的生物有效性; 但当悬浮颗粒物浓度大于 $0.4\ \text{g/L}$ 时, 传统水质评价法将低估芘的生物有效性; 当悬浮颗粒物浓度大于 $0.6\ \text{g/L}$ 时, 芘的生物有效性将被传统水质评价法低估20%以上, 此时悬浮颗粒物对水质评价的影响不容忽视. 以黄河和长江的悬浮泥沙进行模拟实验研究表明, 当水相污染物自由溶解态浓度不变时, 悬浮泥沙结合态污染物的存在能提高水体污染物对大型溞的毒性作用, 如当泥沙含量为 $1\ \text{g/L}$ 时, 泥沙相多环芳烃所引起的毒性效应能占水体多环芳烃总毒性效应的50%~70%^[50], 因此, 如果忽视泥沙结合态多环芳烃的影响, 将显著低估污染物的生态环境风险. 对德国河流的研究结果表明, 当河流中悬浮颗粒物含量仅为 $1\ \text{mg/L}$ 时, 与悬浮颗粒物结合的有机污染物对水体污染物总毒性的贡献能高达46%^[52]. 由此说明与泥沙结合的各种有机污染物在水质评价中不容忽视, 如果只考虑溶解态

的污染物可能严重低估污染物的生态环境风险.

5 结论与展望

由于河流中的许多有毒有机污染物倾向于与泥沙和有机质结合, 泥沙和有机质的存在不仅影响了污染物的迁移转化过程, 同时还影响了污染物的生态环境风险和相关水质评价. 由于与泥沙结合的有毒有机污染物部分具有生物有效性, 能被生物吸收利用并产生毒性效应, 因此现有的基于有毒有机污染物溶解态浓度的水质评价方法可能低估水体有毒有机物的污染. 未来需要考虑泥沙结合态污染物的生物有效性, 以完善水体有毒有机物污染的评价方法.

河流中泥沙相和水相的天然有机质能被化学氧化剂氧化, 但在自然条件下耗氧过程极为缓慢, 因此现有的化学需氧量高估了自然水体耗氧性有机物的污染. 而且由于市政污水中也包括易降解和难降解的有机物, 因此遵循现行污水处理厂出水的化学需氧量标准将导致污水处理过程中产生过量温室气体排放. 为了准确评价自然水体和污水中耗氧性有机物的污染, 减少温室气体的排放, 亟需改进现有的化学需氧量评价方法, 优化水质指标. 生化需氧量最能直接反映耗氧性有机物的污染, 但在测定生化需氧量时需减少泥沙或颗粒物沉降的干扰, 同时需要开发快速、简便的方法用于常规水质监测. 水体耗氧性有机物污染评价方法的改进不仅有利于水质管理, 还能促进碳减排, 有利于“碳中和”战略目标的实现.

参考文献

- 1 Xia X H. Water-Sediment Interface Processes of River Pollutants and Their Environmental Effects (in Chinese). Beijing: Science Press, 2021 [夏星辉. 河流污染物的水-沙界面过程及环境效应. 北京: 科学出版社, 2021]
- 2 Li L, Ni J, Chang F, et al. Global trends in water and sediment fluxes of the world's large rivers. *Sci Bull*, 2020, 65: 62–69
- 3 Meade R H, Moody J A. Causes for the decline of suspended-sediment discharge in the Mississippi River system, 1940–2007. *Hydrol Process*, 2009, 24: 35–49
- 4 Neal C, Neal M, Leeks G J L, et al. Suspended sediment and particulate phosphorus in surface waters of the upper Thames Basin, UK. *J Hydrol*, 2006, 330: 142–154
- 5 Fang H W, He G J, Huang L, et al. Progresses and challenges in the study of eco-fluvial dynamics (in Chinese). *J Hydraul Eng*, 2019, 43: 571–579 [方红卫, 何国建, 黄磊, 等. 生态河流动力学研究的进展与挑战. 水利学报, 2019, 43: 571–579]
- 6 Holeman J N. The sediment yield of major rivers of the world. *Water Resour Res*, 1968, 4: 737–747
- 7 Milliman J D, Meade R H. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J Geol*, 1983, 91: 1–21
- 8 Syvitski J P M, Vorosmarty C J, Kettner A J, et al. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science*, 2005, 308: 376–380
- 9 Syvitski J P M, Kettner A. Sediment flux and the Anthropocene. *Phil Trans R Soc A*, 2011, 369: 957–975
- 10 Milliman J D, Farnsworth K L. River Discharge to The Coastal Ocean: A Global Synthesis. New York: Cambridge University Press, 2011
- 11 Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. Bulletin of River Sediment in China (in Chinese). 2005–2018 [中华人民共和国水利部. 中国河流泥沙公报. 2005–2018]
- 12 Yu H, Wu Y, Zhang J, et al. Impact of extreme drought and the Three Gorges Dam on transport of particulate terrestrial organic carbon in the Changjiang (Yangtze) River. *J Geophys Res*, 2011, 116: F04029
- 13 Blanchard R A, Ellison C A, Galloway J M, et al. Sediment concentrations, loads, and particle-size distributions in the Red River of the North and selected tributaries near Fargo, North Dakota, during the 2010 spring high-flow event. Technical Report. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011-5064. 2011
- 14 Walling D E, Owens P N, Waterfall B D, et al. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchments, UK. *Sci Total Environ*, 2000, 251-252: 205–222
- 15 Davide V, Pardos M, Diserens J, et al. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res*, 2003, 37: 2847–2864
- 16 Xia X H, Dong J W, Wang M H, et al. Effect of water-sediment regulation of the Xiaolangdi reservoir on the concentrations, characteristics, and fluxes of suspended sediment and organic carbon in the Yellow River. *Sci Total Environ*, 2016, 571: 487–497
- 17 Zhang X Z. Study on the composition of soil particles and texture zoning of the Loess Plateau (in Chinese). *Soil Water Conserv China*, 2002, 3: 11–13 [张孝中. 黄土高原土壤颗粒组成及质地分区研究. 中国水土保持, 2002, 3: 11–13]
- 18 Ren G Q, Jia X X, Jia Y H, et al. Spatial variation of soil organic carbon content and its driving factors along south-north transect in the Loess Plateau of China (in Chinese). *Arid Zone Res*, 2018, 35: 524–531 [任广琦, 贾小旭, 贾玉华, 等. 黄土高原南北样带土壤有机碳空间变异及其影响因素. 干旱区研究, 2018, 35: 524–531]
- 19 van Hoek W J, Wang J J, Vilmin L, et al. Exploring spatially explicit changes in carbon budgets of global river basins during the 20th century. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 16757–16769
- 20 Xia X H, Zhou Z, Zhou C H, et al. Effects of suspended sediment on the biodegradation and mineralization of phenanthrene in river water. *J Environ Qual*, 2011, 40: 118–125
- 21 Appiani E, McNeill K. Photochemical production of singlet oxygen from particulate organic matter. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 3514–3522
- 22 Xia X H, Rabearisoa A H, Jiang X M, et al. Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water with different types and concentrations of protein. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10955–10963
- 23 Bai L L, Zhang Q, Wang C H, et al. Effects of natural dissolved organic matter on the complexation and biodegradation of 17 α -ethinylestradiol in freshwater lakes. *Environ Pollut*, 2019, 246: 782–789
- 24 Sun Y, Lu G H, Zhang P, et al. Influence of organic colloids on the uptake, accumulation and effects of benzophenone-3 in aquatic animals. *Environ Sci-Nano*, 2021, 8: 3590–3602

- 25 Dong J W, Xia X H, Wang M H, et al. Effect of water-sediment regulation of the Xiaolangdi Reservoir on the concentrations, bioavailability, and fluxes of PAHs in the middle and lower reaches of the Yellow River. *J Hydrol*, 2015, 527: 101–112
- 26 Zheng Q, Han H B, Zhou B X, et al. Progress in new methods for rapid determination of chemical oxygen demand (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2009, 54: 3241–3250 [郑青, 韩海波, 周保学, 等. 化学需氧量(COD)快速测定新方法研究进展. 科学通报, 2009, 54: 3241–3250]
- 27 Liu C Y, Dong S J. Research progress on the rapid, real time, on line, *in situ* monitoring water quality biochemical oxygen demand (in Chinese). *Sci Sin Chem*, 2018, 48: 956–963 [刘长宇, 董绍俊. 水质生化需氧量快速检测新方法研究进展——现场、实时和就地监测. 中国科学: 化学, 2018, 48: 956–963]
- 28 Sun X Y, Fu L W, Liu Y L, et al. Analysis method and monitoring technology for chemical oxygen demand in seawater (in Chinese). *Sci Sin Chem*, 2021, 51: 71–88 [孙西艳, 付龙文, 刘永亮, 等. 海水化学需氧量的分析方法与监测技术. 中国科学: 化学, 2021, 51: 71–88]
- 29 Xia X H, Wang R, Meng L H. Contamination characteristics of oxygen-consuming organics in the Yellow River and the effects of suspended solids on its monitoring (in Chinese). *Acta Sci Circumstantiae*, 2004, 24: 969–974 [夏星辉, 王然, 孟丽红. 黄河耗氧性有机物污染特征及泥沙对其参数测定的影响. 环境科学学报, 2004, 24: 969–974]
- 30 Xia X H, Yang Z F, Wang R, et al. Contamination of oxygen-consuming organics in the Yellow River of China. *Environ Monit Assess*, 2005, 110: 185–202
- 31 Chen J S, He D W, Zhang Y. Is COD a suitable parameter to evaluate the water pollution in the yellow river (in Chinese)? *Environ Chem*, 2003, 22: 611–614 [陈静生, 何大伟, 张宇. 黄河水的COD值能够真实反映其污染状况吗? 环境化学, 2003, 22: 611–614]
- 32 Meng L H, Xia X H. Influence of humic substance in solids on COD_{Mn} of the Yellow River (in Chinese). *Environ Sci*, 2004, 25: 132–135 [孟丽红, 夏星辉. 黄河泥沙中的腐殖质对高锰酸盐指数测定的影响. 环境科学, 2004, 25: 132–135]
- 33 Chen J S, Yu T. Effects of the suspended sediment on the water quality in the Yellow River (in Chinese). *Acta Sci Nat Univ Peking*, 2005, 41: 950–956 [陈静生, 于涛. 对黄河泥沙与水质关系的研究——回顾及展望. 北京大学学报(自然科学版), 2005, 41: 950–956]
- 34 Xia X H, Meng L H, Yang Z F. Influence of humic substance in solids on the measurement of oxygen-consuming organics of the Yellow River. *J Env Inform*, 2005, 6: 51–57
- 35 Jiao N Z, Liu J H, Edwards B, et al. Correcting a major error in assessing organic carbon pollution in natural waters. *Sci Adv*, 2021, 7: eabc7318
- 36 Lv Z Q, Shan X Y, Xiao X L, et al. Excessive greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants by using the chemical oxygen demand standard. *Sci China Earth Sci*, 2022, 65: 87–95
- 37 Hussain F, Yu H W, Chon K, et al. Real-time biomonitoring of oxygen uptake rate and biochemical oxygen demand using a novel optical biogas respirometric system. *J Environ Manage*, 2021, 277: 111467
- 38 Chen J S, Zhang Y, Yu T, et al. Influences of the suspended matter on the water quality parameters including COD, potassium permanganate index and BOD5 in the Yellow River, China (in Chinese). *Acta Sci Circumstantiae*, 2004, 24: 369–375 [陈静生, 张宇, 于涛, 等. 泥沙对黄河水质参数COD、高锰酸钾指数和BOD5的影响——三论黄河的COD值与高锰酸钾指数不能真实反映其污染状况. 环境科学学报, 2004, 24: 369–375]
- 39 Chen J S, Zhang Y, Yu T, et al. A study on dissolution and bio-degradation of organic matter in sediments from the Yellow River (in Chinese). *Acta Sci Circumstantiae*, 2004, 24: 1–5 [陈静生, 张宇, 于涛, 等. 对黄河泥沙有机质的溶解特性和降解特性的研究——再论黄河水的COD值不能真实反映其污染状况. 环境科学学报, 2004, 24: 1–5]
- 40 Chen J S, Zhang Y, Yu T, et al. Problem and solution in assessing the oxygen-demanding organic matters of the Yellow River, China (in Chinese). *Acta Sci Circumstantiae*, 2005, 25: 279–284 [陈静生, 张宇, 于涛, 等. 解决黄河耗氧有机物评价中存在问题的方法探讨——四论黄河耗氧有机物污染评价问题. 环境科学学报, 2005, 25: 279–284]
- 41 Wang Y. Analysis on the effect of sediment concentration on the monitoring results of river water quality (in Chinese). *Shaanxi Water Resour*, 2020, 12: 114–116 [王燕. 泥沙含量对河道水质监测结果的影响分析. 陕西水利, 2020, 12: 114–116]
- 42 Xia X H, Zhai Y W, Dong J W. Contribution ratio of freely to total dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural river waters. *Chemosphere*, 2013, 90: 1785–1793
- 43 Delgado-Moreno L, Wu L S, Gan J. Application of isotope dilution method for measuring bioavailability of organic contaminants sorbed to dissolved organic matter (DOM). *Aquat Toxicol*, 2015, 165: 129–135
- 44 Yao Y, Huang C L, Wang J Z, et al. Significance of anthropogenic factors to freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater of China. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8304–8312
- 45 Zhang X T, Xia X H, Dong J W, et al. Enhancement of toxic effects of phenanthrene to *Daphnia magna* due to the presence of suspended

- sediment. *Chemosphere*, 2014, 104: 162–169
- 46 Zhang X T, Xia X H, Li H S, et al. Bioavailability of pyrene associated with suspended sediment of different grain sizes to *Daphnia magna* as investigated by passive dosing devices. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 10127–10135
- 47 Lin H, Xia X H, Bi S Q, et al. Quantifying bioavailability of pyrene associated with dissolved organic matter of various molecular weights to *Daphnia magna*. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 644–653
- 48 Lin H, Xia X H, Jiang X M, et al. Bioavailability of pyrene associated with different types of protein compounds: Direct evidence for its uptake by *Daphnia magna*. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 9851–9860
- 49 Organization for Economic Co-operation and Development. Water quality monitoring: A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programs. 1996
- 50 Xia X H, Zhang X T, Zhou D, et al. Importance of suspended sediment (SPS) composition and grain size in the bioavailability of SPS-associated pyrene to *Daphnia magna*. *Environ Pollut*, 2016, 214: 440–448
- 51 Lin H, Xia X H, Zhang Q R, et al. Can the hydrophobic organic contaminants in the filtrate passing through 0.45 μm filter membranes reflect the water quality? *Sci Total Environ*, 2021, 752: 141916
- 52 Niu L L, Ahlheim J, Glaser C, et al. Suspended particulate matter—A source or sink for chemical mixtures of organic micropollutants in a small river under baseflow conditions? *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 5106–5116

Impact of river water-sediment conditions on water-quality assessment

XIA XingHui & ZHANG YiDi

Key Laboratory for Water and Sediment Science, Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Many rivers around the world, particularly in China, have high sediment contents. The water-sediment conditions include various contents, grain sizes, and compositions of suspended sediment, as well as various contents and compositions of dissolved organic matter. Many pollutants in rivers are usually associated with sediment and organic matter. Sediment and organic matter affect not only pollutant transportation and transformation but also their ecological and environmental risks. Here, the conditions of river-water-sediment and their effects on the transportation and transformation of oxygen-consuming organic pollutants and toxic organic pollutants are summarized. The effects of river water-sediment conditions on the pollution assessment of oxygen-consuming organic compounds and toxic organic pollutants are summarized and discussed in detail. It has been emphasized that the chemical oxygen demand test may overestimate the amount of oxygen-consuming organic pollutants in water bodies because chemical oxidants can oxidize natural organic matter, which is slowly oxidized under natural conditions. Since toxic organic pollutants linked to sediment are only partially available to organisms, the current water-quality assessment methods based on dissolved concentrations of toxic organic pollutants may underestimate the amount of toxic organic pollutants. Additionally, the idea of enhancing the current water-quality assessment method by considering the influence of water and sediment conditions is proposed because it provides a basis for improving the water-quality assessment method and is critical for achieving “carbon neutrality”.

water-sediment conditions, oxygen-consuming organic pollutants, toxic organic pollutants, water-quality assessment, carbon neutrality

doi: [10.1360/SST-2021-0603](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0603)