



Doctoral Thesis

## **The Role of In-Sewer Transformation on Illicit Target Drug Residues to Estimate Community Drug Abuse Through Wastewater Analysis**

**Author(s):**

McCall, Ann-Kathrin

**Publication Date:**

2017

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000216042> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 24260

THE ROLE OF IN-SEWER TRANSFORMATION ON ILLICIT TARGET DRUG RESIDUES  
TO ESTIMATE COMMUNITY DRUG ABUSE THROUGH WASTEWATER ANALYSIS

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

**ANN-KATHRIN MCCALL**

MSc in Environmental Engineering, San Diego State University, USA

born on 06.01.1987

citizen of Neustadt am Rübenberge, Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Eberhard Morgenroth, examiner

Dr. Christoph Ort, co-examiner

Prof. Dr. Kevin Thomas, co-examiner

2017

---

## ***ABSTRACT***

The accuracy and high sensitivity of advanced, modern analytical methods make it possible to quantify concentrations of trace organic chemicals in environmental matrices. Wastewater is one such matrix, presenting relevant epidemiological information about a population's lifestyle habits, health, and wellbeing. The urban sewer system unintentionally collects and aggregates this information in wastewater streams arriving at each treatment plant, where samples may be analyzed for biomarkers to measure various human activities, such as illicit drug consumption trends. This specialized field is termed wastewater-based epidemiology.

Between excretion and sampling at a wastewater treatment plant, human biomarkers may undergo biological and chemical transformation processes (losses) along their flow path in sewer networks. The overall objective of this thesis was to quantify such biomarker transformation losses, while accounting for spatio-temporal variability in i) biomarker-specific transformation rates and ii) hydraulic water and mass transport.

Existing literature was systematically evaluated, finding that the current level of investigation of in-sewer biomarker stability was severely limited. In response, a highly controlled and comparable experiment setup was proposed, and systematic laboratory batch experiments were conducted. Foremost, spatial variability under constant environmental conditions was addressed, and transformation potentials of sewer biofilms (from different gravity sewer pipes with dynamic, seasonal varying growth conditions) were tested. Transformation processes were biomarker-specific for the selected illicit drugs, drugs of abuse, and pharmaceuticals (parent compounds and/or metabolites). The kinetics were best described by an empirical first-order transformation model. Rate coefficients for abiotic, biotic wastewater, and four different biofilms were estimated by applying Bayesian inference. The resulting distributions included "natural" variability, due to several replicate studies. A small group of biomarkers was transformed due to chemical hydrolysis (*e.g.*, cocaine, mephedrone, cocaethylene), though, most biomarkers were influenced to varying degrees by a combination of biotic processes in wastewater and biofilms. Amphetamine, 6-acetylcodeine, and 6-monoacetylmorphine were transformed by all tested biofilms, however, many biomarkers were stable (*i.e.* transformation/loss < 20% over 24 h) under all tested conditions and with all biofilms. Generally, biomarker transformations varied among the biofilms, for example, methamphetamine was transformed by a trunk sewer biofilm, while unaffected by the presence of biofilm from a small, residential sewer. Amplicon sequencing analyses confirmed substantial differences in the microbial community compositions and diversities of the four biofilm samples.

Furthermore, a sewer modeling framework was developed combining the kinetic transformation model with sewer-specific hydraulic water and mass transport, to predict potential biomarker losses in three differently sized sewer catchments. With limited computational efforts, in-sewer biomarker

transformations were estimated for three sewer catchments. Hydraulic parameters influencing transformations were the hydraulic residence time (HRT) and the varying biofilm surface area to wastewater volume ratio ( $A/V_i$ ) in a conduit  $i$ , influencing transformation rates in biofilms. Catchment-specific HRT and  $A/V_{eq}$  (sum of  $A/V$ s along the flow path normalized with their travel time in each conduit) distributions were generated from hydraulic simulations only considering advection. This approach allowed the quantification of spatial and temporal variability in hydraulics. The resulting frequency distributions demonstrated a higher mean HRT for the large catchment compared to the small catchment. On the contrary, the mean  $A/V_{eq}$  was significantly higher in the small catchment compared to the large one.

In conclusion, in-sewer losses and uncertainties were estimated by sampling from transformation rate coefficients, HRT, and  $A/V_{eq}$  distributions. This facilitated efficient testing of different scenarios (unknown location of the drug users, prevalence, environmental conditions). Biomarkers with high abiotic transformation rate coefficients (*e.g.*, cocaine, mephedrone) were increasingly transformed with greater HRT and catchment size. In contrast, biomarkers with high rate coefficients for biofilm processes (*e.g.*, amphetamine, acetylcodeine) presented similar transformation losses in the investigated small and large catchments. Overall, the high variability in rate coefficients accounted for the greatest portion of uncertainty in biomarker loss estimates, rather than the spatial uncertainty of the unknown drug user locations.

Ultimately, the combination of the biomarker transformation model with the new hydrodynamic sewer modeling framework accurately, efficiently, and confidently estimated in-sewer biomarker loss and uncertainty for many biomarkers under various conditions.

---

## ZUSAMMENFASSUNG

Dank modernen, analytischen Methoden mit hoher Sensitivität und Genauigkeit ist es möglich Konzentrationen von organischen Spurenstoffen in komplexen Umweltmatrices zu quantifizieren. Abwasser, eine dieser Matrices, kann epidemiologische Informationen über den Lebensstil, die Gewohnheiten, die Gesundheit und das Wohlbefinden der Bevölkerung enthalten. Diese Informationen werden, in Form von Biomarkern, mit dem Abwasserstrom in der Kanalisation bis zur Kläranlage vereint. Dort können Proben gezogen und analysiert werden, welche Rückschlüsse auf verschiedene menschliche Aktivitäten, wie z.B. illegalen Drogenkonsum, ermöglichen. Dieses spezialisierte Gebiet nennt sich „Wastewater-based epidemiology“ oder Abwasser basierte Epidemiologie.

Zwischen dem Ausscheiden und der Probenahme an der Kläranlage, kann der menschliche Biomarker entlang des Fliesspfads im Kanalnetz biologischen und chemischen Transformationsprozessen (Verlusten) ausgesetzt sein. Das Ziel dieser Doktorarbeit war es die Transformationsverluste der Biomarker zu quantifizieren und gleichzeitig die Einflüsse von räumlicher und zeitlicher Variabilität i) der Biomarker spezifischen Transformationsraten und ii) des hydraulischen Wasser- und Massentransport zu berücksichtigen.

Eine erste, systematische Evaluierung der vorhandenen wissenschaftlichen Literatur ergab, dass die Stabilität von Biomarkern im Abwasserkanal bisher sehr limitiert untersucht wurde. Daraus folgend wurde ein Experiment unter kontrollierten und vergleichbaren Bedingungen aufgebaut und systematisch durchgeführt. Zunächst wurde die räumliche Variabilität unter konstanten Umweltbedingungen (aerob/anaerob, 22°C, pH 7-8) untersucht und das Transformationspotenzial von Kanalbiofilmen (aus verschiedenen Freispiegelleitungen mit dynamischen und saisonal variierenden Aufwuchsbedingungen) getestet. Die Transformationskinetik konnte mit einem empirischen Transformationsmodell mit 1. Ordnung beschrieben werden. Abbauraten für abiotische und biotische Prozesse im Abwasser und in vier verschiedenen Biofilmen wurden mit Hilfe von Bayes'sche Inferenz geschätzt. Die „natürliche“ Variabilität des Abwasserkanals wurde durch Untersuchungen im Replikat in den resultierenden Verteilungen berücksichtigt. Eine Gruppe von Biomarkern (z.B. Kokain, Mephedron, Cocaethylen) wurde abiotisch durch chemische Hydrolyse transformiert. Viele Biomarker wurden jedoch unterschiedlich stark von einer Kombination aus biotischen Prozessen im Abwasser und den Biofilmen abgebaut. Amphetamin, 6-Acetylcodein und 6-Monoacetylmorphin wurden von allen getesteten Biofilmen abgebaut. Grösstenteils waren die Biomarker jedoch stabil (< 20% Transformationsverluste über 24 Stunden) für alle untersuchten Bedingungen und Biofilme. Generell variierten die Biomarkertransformationen für die Biofilme, z.B. wurde Methamphetamin von dem Biofilm aus einem grossen Transportkanal abgebaut, jedoch nicht von dem aus einem kleinen mit wenigen angeschlossenen Einwohnern. Gensequenzanalyse der vier Biofilmproben bestätigte mikrobielle Unterschiede in der Zusammensetzung und Diversität.

Zusätzlich, wurde ein neues Framework zum Modellieren des Abwasserkanals entwickelt um mit niedrigem Rechenaufwand potentielle Biomarkerverluste für verschieden grosse Kanalnetze vorherzusagen. Dazu wurde i) das kinetische Transformationsmodell mit ii) dem Kanal spezifischen hydraulischem Wasser- und Massentransport effizient kombiniert. Die Ergebnisse waren beeinflusst durch die hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic residence time, HRT) und das variierend grosse Verhältnis der Biofilmfläche zum Abwasservolumen ( $A/V$ ) in jedem Kanalabschnitt des Gesamtnetzes. Basierend auf hydraulischen Simulationen, wurden für jeden möglichen Fliesspfad im Netz spezifische HRT und  $A/V_{eq}$  Verteilungen für drei verschieden grosse Kanalnetze erstellt. Dies ermöglichte die Ermittlung und den Vergleich der zeitlichen und räumlichen hydraulischen Dynamik der drei Systeme. Die resultierenden Häufigkeitsverteilungen der HRT zeigten eine durchschnittlich höhere HRT für das grosse Kanalnetz im Vergleich zu dem kleinen Netz. Andererseits war der Durchschnitt der  $A/V_{eq}$  Verteilung für das kleine Kanalnetz viel höher als für das grosse Netz.

Von den hydraulischen Häufigkeitsverteilungen und den Transformationsraten konnten abschliessend Biomarker Transformationsverluste berechnet werden. Dies ermöglichte ein effizientes Testen von verschiedenen Szenarien (z.B. variierende Drogenprävalenz, Umweltbedingungen). Biomarker mit hohen abiotischen Transformationsraten (Kokain, Mephedron) wurden mit grösserer HRT und Kanalgrösse verstärkt abgebaut. Im Gegensatz dazu wurden Biomarker (Amphetamin, 6-Acetylcodein) mit hohen biotischen Abbauraten im Biofilm ähnlich gut oder besser vom kleinen Abwassernetz transformiert. Insgesamt hatte die hohe Variabilität der Abbauraten den grössten Einfluss auf die Unsicherheiten des Biomarkerabbau und nicht die räumliche Ungewissheit der Aufenthaltsorte der Drogenkonsumenten.

Zusammenfassend, der Abbau für viele Biomarker kann mit Unsicherheitsanalyse unter verschiedenen Szenarien akkurat und effizient mit dem neuen hydrodynamischen Kanalmodellierungs-Ansatz abgeschätzt werden.