

# Spatiotemporal variability of micropollutants in sewer overflows

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Mutzner, Lena

**Publication date:**

2019

**Permanent link:**

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000349443>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 25892

# **Spatiotemporal variability of micropollutants in sewer overflows**

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

presented by  
LENA ZORA MUTZNER

MSc in Environmental Engineering (ETH Zurich)  
born on 20.06.1986  
citizen of Maienfeld (GR)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Max Maurer  
Dr. Christoph Ort  
Prof. Dr. Peter Vanrolleghem  
Prof. Dr. Peter Steen Mikkelsen

2019

## Abstract

---

**Motivation.** Our surface water is impacted by a wide variety of contaminants released through human activities. One contaminant group of concern is micropollutants, which can have eco-toxicological effects in trace concentrations. Micropollutants, for example, include plant protection products and biocides, which are specifically designed to harm organisms. An important input pathway of micropollutants to surface water can be untreated sewer overflows (combined sewer overflows and stormwater outlets). However, the understanding of factors influencing the occurrence and levels of micropollutants is limited and challenged by: i) high spatial differences among sites, ii) a large number of discharge sites and iii) high temporal fluctuating discharge events.

**Research objective.** This thesis intends to enhance our understanding of micropollutants in sewer overflows. It aims to investigate efficient methods to prioritize sewer overflow sites, which can be potentially harmful for receiving waters. The presented work focuses on the development of model prediction and efficient monitoring approaches and includes the following: i) a Swiss-wide model to assess how many discharge sites may be critical (Chapter 2), ii) fundamentals to develop passive sampling as an alternative monitoring method for short duration sewer overflows (Chapter 3 and 4) and iii) an extended monitoring study covering 20 combined sewer overflows (CSOs) to explore spatial differences among sites (Chapter 5). The main findings of this thesis are presented in the following.

**Model-based screening.** A dynamic substance flow modeling approach was applied to 2,500 Swiss municipalities, considering micropollutant accumulation and wash-off on urban surfaces. The approach is based on the simplification, that there is one CSO and one stormwater outlet per municipality. The model allows for an estimation of the micropollutant concentration fluctuations in sewer overflows in 10-min resolution. The results show the importance of untreated discharges from sewer overflows as emission into receiving waters. The load contribution to sewer overflows of micropollutants in stormwater (e.g. plant protection products and biocides) is estimated to be considerably higher than of micropollutants in municipal wastewater (e.g. pharmaceuticals and other household chemicals). In addition, the results indicate that up to 83% of all urban catchments have sewer overflows that need to rely on upstream dilution in order to not exceed substance-specific environmental quality standards (EQS). Thus, this nationwide screening approach clearly highlights the need for a more detailed assessment of micropollutants in sewer overflows, and especially, the need for more measured data to allow the development of validated micropollutant prediction models.

**Measuring.** Difficulties of monitoring sewer overflows with traditional methods are i) high concentration fluctuations with unknown event durations which require a high temporal sampling resolution, ii) many discharge sites and iii) placement, operation, and maintenance of equipment. Hence, passive samplers for polar organic micropollutants are analyzed systematically as a viable alternative to monitor short duration sewer overflows. The main advantage of passive samplers is the continuous accumulation of contaminants from the water phase, with no need for external energy sources nor for immense water sample storage volume. In a first step, the impact of fluctuating concentrations on deviations from true time-weighted average (TWA) concentrations was studied. The results highlight that the deviations induced by fluctuating concentrations are similar or smaller than uncertainties arising from chemical analysis and environmental factors. Understanding the uptake mechanism of micropollutants is one of the most important issues that needs to be resolved to reduce uncertainties in passive sampling data. The uptake experiments in sewer conditions for short duration events (<36h) indicate that the mass transfer is either dominated by the sorbent, or, by a multi-step mechanism. Therefore, a new semi-empirical mixed rate control model is proposed, which can be directly used for

future studies under similar conditions. A field validation (3 locations, 10 events) shows that TWA concentration estimates measured by passive samplers are within a factor of 0.4 to 3.1 compared to composite water samples. Hence, the use of upper limit TWA concentration estimates is recommended for compliance checking with EQS. The findings clearly show that passive samplers are suitable to estimate TWA concentration ranges in sewer overflows and, thus facilitate identification of potentially critical discharge sites.

**Occurrence of micropollutants.** Unique monitoring data from 20 CSO sites was collected with passive samplers. In total 13 polar organic micropollutants were analysed in 95 events (2-7 events per site). The results highlight indicator micropollutants, which were often found in the monitored CSOs and could be used in future monitoring studies: diclofenac, benzotriazole, carbamazepine, diazinon, diuron, carbendazim, mecoprop, metolachlor and terbutryn. Further, our results reveal that the spatial differences among CSO sites are bigger than the inter-event differences within a site for all studied micropollutants. Nevertheless, no significant correlation with land use data could be identified. The results, therefore, suggest that additional factors, most likely the contaminant usage pattern, have a considerable influence on the observed spatial differences. Both municipal wastewater and stormwater contributed to concentrations above the EQS in CSOs (not in the receiving water). In addition, the monitoring with passive samplers indicates that at least 13 out of 20 CSOs show concentrations above EQS in CSOs, and would rely on dilution by receiving waters to not exceed EQS.

**Outlook.** Overall, the thesis shows the relevance of sewer overflows as a source of micropollutants entering receiving water bodies. The findings can serve as a basis for the development of a systematic and stepwise approach to efficiently identify critical sites. The development of such an approach would require joint efforts by eco-toxicologists, analytical chemists, regulators and wastewater engineers. This approach could be based on a simplified modeling approach as a first indicator, followed by passive sampling to assess micropollutant levels. To enable the widespread application of passive samplers in monitoring programs, regulators' and operators' confidence in passive sampling needs to be strengthened with more field validation studies and common guidelines.

# Zusammenfassung

---

**Motivation.** Unsere Oberflächengewässer sind durch eine Vielzahl von Schadstoffen beeinträchtigt, die durch menschliche Aktivitäten freigesetzt werden. Eine wichtige Schadstoffgruppe sind Mikroverunreinigungen, die öko-toxikologische Effekte in tiefsten Konzentrationen verursachen können. Beispiele für Mikroverunreinigungen sind Pflanzenschutzmittel und Biozide, welche spezifisch hergestellt werden um unerwünschten Organismen zu schaden. Ein wichtiger Eintragspfad von Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässer sind unbehandelte Kanalentlastungen (Mischwasserentlastungen und Regenwassereinleitungen). Allerdings ist das Wissen über Faktoren, die das Auftreten von Mikroverunreinigungen beeinflussen aufgrund folgender Herausforderungen limitiert: i) grosser räumlicher Unterschiede zwischen Standorten, ii) einer grossen Anzahl von Entlastungsstandorten und iii) hoher zeitlicher Fluktuationen von Entlastungsereignissen.

**Forschungsziel.** Diese Dissertation soll zum Verständnis von Mikroverunreinigungen in Entlastungen beitragen. Das Ziel der Arbeit ist die Analyse von effizienten Methoden, um Entlastungsstandorte zu identifizieren, die potenziell schädliche Effekte im Einleitgewässer verursachen können. Die Arbeit fokussiert auf die Entwicklung von Modelansätzen und effizienten Messmethoden und beinhaltet folgendes: i) ein dynamisches Substanzflussmodell um zu analysieren, ob es kritische Entlastungen gibt (Kapitel 2), ii) Methodenentwicklung für den Einsatz von Passivsammlern als alternative Messmethode für kurze Entlastungsereignisse (Kapitel 3 und 4) und iii) eine Probennahme in 20 Mischwasserentlastungen um räumliche Unterschiede zwischen Standorten zu inspizieren (Kapitel 5).

**Model-basierte Vorauswahl.** Das dynamische Substanzflussmodell wurde auf 2'500 Schweizer Gemeinden angewandt. Dabei wurden Akkumulation und Auswaschung von Mikroverunreinigungen von urbanen Oberflächen berücksichtigt. Der Modelansatz basiert auf der vereinfachenden Annahme, dass es je nur eine Mischwasserentlastung und eine Regenwassereinleitung pro Gemeinde gibt. Das Modell berechnet Mikroverunreinigungskonzentrationen in Entlastungen in 10 Minuten Auflösung. Die Resultate zeigen die Relevanz der Einträge von unbehandelten Entlastungen im Einleitgewässer. Der Frachtanteil in Entlastungen ist bedeutend höher für Mikroverunreinigungen im Regenwasser (z.B. Pflanzenschutzmittel oder Biozide) als für Mikroverunreinigungen, die im Trockenwetterfall im Abwasser (z.B. Pharmazeutika oder Haushaltschemikalien) vorkommen. Die Ergebnisse zeigen weiter, dass bis zu 83% aller urbanen Gemeinden potenziell kritische Entlastungen aufweisen, welche auf eine Verdünnung durch Oberlieger Wasseranteile angewiesen sind. Der entwickelte Modelansatz zeigt die Notwendigkeit einer detaillierten Analyse von Mikroverunreinigungen in Entlastungen und auch die Notwendigkeit der Erhebung weiterer Messdaten zur Validierung der Modelansätze.

**Messung.** Die Schwierigkeiten bei der Beprobung von Entlastungen mit traditionellen Methoden sind: i) hohe Konzentrationsfluktuationen mit unbekannter Ereignisdauer, ii) eine grosse Anzahl von Entlastungsstandorten und iii) die Installation und der Unterhalt der Probennahme Geräte. Als Alternative wurde eine systematische Untersuchung zur Eignung von Passivsammlern zur Beprobung von polaren, organischen Mikroverunreinigungen durchgeführt. Der Hauptvorteil von Passivsammlern ist die kontinuierliche Akkumulation von Substanzen aus der Wasserphase ohne externer Energiebedarf oder der Notwendigkeit grosse Wasservolumina zu transportieren und zu lagern. Im ersten Schritt dieser Untersuchung wurde analysiert welchen Einfluss fluktuierende Konzentrationen auf die zeitgemittelte Konzentration haben. Die Resultate zeigen, dass fluktuierende Konzentrationen einen gleichen oder sogar kleineren Einfluss haben als die chemische Analyse der Proben und Umweltfaktoren (z.B. Fliessgeschwindigkeit, Temperatur). Das Verstehen der Aufnahmemechanismen von Mikroverunreinigungen ist ein wichtiger Faktor um Unsicherheiten im Zusammenhang mit Passivsammlern

Daten zu reduzieren. Die Aufnahmeexperimente unter Kanal Bedingungen und für kurze Ereignisdauern (<36 Stunden) zeigen, dass der Massentransfer dominiert wird vom Sorptionsmaterial oder von der Wasser-Grenzschicht und Sorptionsmaterial gemeinsam. Daher wird ein semi-empirisches Model vorgeschlagen, welches direkt für zukünftige Studien unter ähnlichen Bedingungen angewandt werden kann. Eine Validierung der Passivsammler in einer Feld Studie (3 Standorte, 10 Ereignisse) zeigt, dass die zeitgemittelten Konzentrationen mit Passivsammler zwischen einem Faktor 0.4 und 3.1 im Vergleich zu Wassersammelproben liegen. Daher sollte die obere Grenze der ermittelten Wasserkonzentration verwendet werden für einen Vergleich mit Umweltgrenzwerten. Diese Arbeit zeigt klar, dass Passivsammler geeignet sind um zeitgemittelte Konzentrationsbereiche in Entlastungen zu ermitteln und, dass damit die Identifikation von potenziell kritischen Standorten erleichtert wird.

**Auftreten von Mikroverunreinigungen.** Die entwickelte Passivsammlermethode ermöglichte die Erhebung von Messdaten an 20 Entlastungsstandorten. Total 13 polare organische Mikroverunreinigungen wurden in 95 Ereignissen analysiert (2-7 Ereignisse pro Standort). Die Resultate zeigen Indikator Mikroverunreinigungen auf, welche in zukünftigen Studien berücksichtigt werden können: Diclofenac, Benzotriazole, Carbamazepin, Diazinon, Diuron, Carbendazim, Mecoprop, Metolachlor und Terbutryn. Für alle untersuchten Mikroverunreinigungen waren die räumlichen Unterschiede der Emissionen zwischen den Standorten grösser als die Unterschiede zwischen den einzelnen Ereignissen innerhalb eines Standorts. Trotzdem wurde keine signifikante Korrelation mit Landnutzungsdaten gefunden. Die Resultate weisen darauf hin, dass andere Faktoren, wie das Substanznutzungsverhalten, einen grossen Einfluss auf die gefundenen räumlichen Unterschiede haben. Sowohl Abwasser als auch Regenwasser trugen zu Mikroverunreinigungskonzentrationen über dem Umweltgrenzwert in der Entlastung (nicht im Gewässer) bei. Zusätzlich, zeigt die Probennahme auf, dass 13 von 20 Mischwasserentlastungen Konzentrationen über den Umweltgrenzwerten aufweisen und daher auf eine Verdünnung im Gewässer angewiesen wären um die Grenzwerte nicht zu überschreiten.

**Ausblick.** Zusammenfassend zeigt diese Dissertation die Relevanz von unbehandelten Kanalentlastungen von Mikroverunreinigungen für die Einleitgewässer. Die Erkenntnisse dieser Arbeit können als Grundlage für die Entwicklung eines systematischen Ansatzes zur effizienten Identifikation von kritischen Standorten dienen. Die Entwicklung eines solchen Ansatzes benötigt den gemeinsamen Einsatz von Ökotoxikologen, analytischen Chemikerinnen, Gesetzgebern und Abwasseringenieurinnen. Dieser Ansatz könnte auf einem vereinfachten Modelansatz zur Vorauswahl von Standorten, gefolgt von Messungen mit Passivsammlern um die Konzentrationsbereiche der Mikroverunreinigungen zu erheben basieren. Um eine grossflächige Anwendung von Passivsammlern bei Probenahmen zu ermöglichen, sollte das Vertrauen von Behörden und Betreibern in Passivsammlern erhöht werden durch weitere Validierungen im Feld und Richtlinien zur Anwendung von Passivsammlern.