

## Abstract

Trace organic compounds (TrOCs) that originate from wastewater treatment plants are ubiquitous in urban surface waters, where they impair ecosystem health and pose risks for drinking water production. The hyporheic zone (HZ), i.e., the portion of streambed sediments that is permeated with surface water, is considered to efficiently remove certain TrOCs. However, quantitative information on the in-situ reactivity of TrOCs in the HZ and qualitative information on the biogeochemical factors that control TrOC reactivity in hyporheic sediments is widely lacking. The relative importance of the hyporheic zone to overall reach-scale TrOC removal has not yet been investigated and the relationship between hyporheic exchange intensity and reach-scale TrOC removal is unknown. The aim of the present thesis was therefore to investigate the in-situ reactivity of TrOCs in the HZ under varying biogeochemical conditions and to assess the relative importance of the HZ for the fate of TrOCs in urban rivers. In field studies conducted in urban streams in Berlin, Germany, (River Erpe) and Adelaide, Australia, (Sturt River) hyporheic porewater samples were collected via active and passive sampling methods and hyporheic transport characteristics were determined using heat and electrical conductivity as tracers. Depth-dependent, first-order removal rate constants and retardation coefficients of multiple TrOCs were subsequently estimated from hyporheic TrOC concentrations and transport characteristics using reactive transport models. In the Sturt River porewater samples and surface water grab samples were collected to assess hyporheic and reach-scale reactivity of TrOCs in both the wet and the dry season. In addition, two tracer experiments were conducted to estimate seasonal differences in stream residence time and hyporheic exchange intensity. Some TrOCs such as carbamazepine are relatively stable along the investigated hyporheic flow paths (10-40 cm), while others such as metformin, guanylurea and valsartan are readily removed with relative removals ranging from 0-70%, 60-80% and 30-70%, respectively. For the majority of TrOCs that were removed along the investigated flow paths, reactivity was found to be significantly higher in oxic and suboxic sections compared to anoxic sections of the HZ. Within oxic and suboxic sections of the HZ, TrOC half-lives range in the order of several hours and were found to be lowest in the shallow hyporheic zone (upper 10 cm) where turnover rates of dissolved organic carbon are also highest. Estimated retardation coefficients range from  $1.1 \pm 0.1$  (no retardation) for valsartan acid to  $15.3 \pm 2.2$  for metformin, suggesting that reversible sorption processes can result in substantial retardation of TrOCs along hyporheic flow paths. The in-stream reactivity of TrOCs in the Sturt River increases with increasing intensity of hyporheic exchange flows (HEFs). Modeled transient storage parameters and correlations between reach-scale (i.e., in-stream) and hyporheic removal suggest that, if HEFs are relevant on the reach scale, hyporheic sediments are the main contributor to in-stream removal of TrOCs. It is concluded that hyporheic sediments are able to remove many TrOCs over short (dm) flow paths. River restoration measures that aim at increasing the intensity of hyporheic exchange flows, particularly the intensity of exchange flows through the shallow hyporheic zone, will therefore improve in-stream TrOC removal and hence water quality in urban streams.

# Zusammenfassung

Organische Spurenstoffe, die über geklärtes Abwasser in urbane Oberflächengewässer gelangen, wirken sich negativ auf aquatische Organismen aus und stellen ein Risiko für die Trinkwassergewinnung dar. Es wird davon ausgegangen, dass die hyporheische Zone (HZ), das vom Fließgewässer durchflossene Sediment eines Flussbetts, in der Lage ist, organische Spurenstoffe effizient zu entfernen und so zur Spurenstoffentfernung in Fließgewässern beizutragen. Eine Einschätzung des Entfernungspotentials von organischen Spurenstoffen und des Beitrags der HZ zur Gesamtspeurenstoffentfernung in Fließgewässern ist jedoch dadurch erschwert, dass kaum quantitative Informationen zum Verhalten von Spurenstoffen in hyporheischen Sedimenten vorhanden sind. Ziel der vorliegenden Dissertation ist es daher, Retardationskoeffizienten und Abbauraten einer Vielzahl von organischen Spurenstoffen in Flusssedimenten unter verschiedenen biogeochemischen Bedingungen zu ermitteln und die relative Bedeutung hyporheischer Sedimente für den Gesamtabbau von organischen Spurenstoffen in urbanen Fließgewässern abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden Feldstudien am Fluss Erpe in Berlin und am Sturt River in Adelaide, Australien durchgeführt. Hierbei wurden zunächst Porenwasserproben aus der HZ mit passiven und aktiven Probenahmetechniken entnommen und Fließgeschwindigkeiten im Sediment über tägliche Schwankungen der Wassertemperatur und der elektrischer Leitfähigkeit bestimmt. Anschließend wurden mithilfe von reaktiven Transportmodellen Retardationskoeffizienten und Abbauraten erster Ordnung verschiedener organischer Spurenstoffe ermittelt. Zusätzlich wurden am Sturt River zwei Markierungsversuche durchgeführt und Oberflächenwasserproben entnommen, um saisonale Unterschiede der Verweilzeiten im Fluss, der Intensität des hyporheischen Austausches und der relativen Entfernung von organischen Spurenstoffen entlang eines Flussabschnitts zu quantifizieren. Entlang der untersuchten hyporheischen Flusspfade (10-40 cm) sind einige Spurenstoffe, wie beispielsweise Carbamazepin, relativ stabil, während andere, wie Metformin, Guanylurea und Valsartan, mit relativen Abnahmen von 0-70%, 60-80% und 30-70% effizient entfernt werden. Die Halbwertszeiten der meisten organischen Spurenstoffe in der HZ liegen im Bereich von einigen Stunden und sind stark an das vorherrschende Redoxmilieu und den Umsatz von gelöster organischer Substanz gekoppelt. Sowohl die Abbaurate der gelösten organischen Substanz als auch die Abbauraten vieler Spurenstoffe sind in den obersten, vorwiegend oxidischen 10 cm der HZ am höchsten. Viele organische Spurenstoffe werden aufgrund reversibler Sorptionsprozesse entlang der untersuchten hyporheischen Flusspfade retardiert. Die ermittelten Retardationskoeffizienten liegen zwischen  $1.1 \pm 0.1$  (keine Retardation) für Valsartansäure und  $15.3 \pm 2.2$  für Metformin. Die Abbauraten organischer Spurenstoffe entlang des untersuchten Flussabschnitts im Sturt River nehmen mit der Intensität des hyporheischen Austausches zu. In Perioden, in denen die Verweilzeit im Fluss stark durch hyporheischen Austausch beeinflusst wird, stellt der Abbau in der HZ den Hauptabbauweg für organische Spurenstoffe im untersuchten Flussabschnitt dar. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass hyporheische Sedimente in der Lage sind, viele organische Spurenstoffe effizient zu entfernen. Flussbauliche Maßnahmen, deren Ziel eine Steigerung des hyporheischen Austausches ist, können somit die natürliche Spurenstoffentfernung in Fließgewässern verbessern und einen positiven Beitrag zur Flusswasserqualität leisten.