



HAL
open science

Développement et déploiement d'échantillonnage passif pour l'analyse par spectrométrie de masse de polluants organiques émergents dans les systèmes aquatiques souterrains

Lucie Pinasseau

► To cite this version:

Lucie Pinasseau. Développement et déploiement d'échantillonnage passif pour l'analyse par spectrométrie de masse de polluants organiques émergents dans les systèmes aquatiques souterrains. Chimie analytique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1189 . tel-03358246

HAL Id: tel-03358246

<https://theses.hal.science/tel-03358246>

Submitted on 29 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2020LYSE1189

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie

Spécialité de doctorat : Chimie Analytique, Environnement

Soutenue publiquement le 14 octobre 2020, par :
Lucie PINASSEAU

**Développement et déploiement
d'échantillonnage passif pour l'analyse
par spectrométrie de masse de
polluants organiques émergents dans
les systèmes aquatiques souterrains**

Devant le jury composé de :

MARMONIER, Pierre	Professeur, Université Lyon 1	Président
BARCELÓ, Damià	Professeur, CSIC, Barcelone	Rapporteur
BUDZINSKI, Hélène	DR CNRS, Université de Bordeaux	Rapporteuse
DOUMENQ, Pierre	Professeur, Université d'Aix-Marseille	Examinateur
TOGOLA, Anne	Ingénieure, BRGM Orléans	Examinatrice
VULLIET, Emmanuelle	DR CNRS, Université Lyon 1	Directrice de thèse
WIEST, Laure	IR CNRS, Université Lyon 1	Co-encadrante

Travail réalisé au sein de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) - UMR 5280

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Développement et déploiement d'échantillonnage passif pour l'analyse par spectrométrie de masse de polluants organiques émergents dans les systèmes aquatiques souterrains

Mots-clés : Echantillonneur passif, calibration, eau souterraine, pesticides/pharmaceutiques, LC-MS/MS, LC-HRMS, quantification/screening, pratiques d'infiltration des eaux de ruissellement urbain

Résumé : Au cours de la dernière décennie, un grand nombre de contaminants tels que des pesticides et pharmaceutiques ont été détectés dans les eaux souterraines. Par conséquent, la surveillance de la qualité de ces eaux est devenue une nécessité dans de nombreuses régions du monde. Cependant, l'analyse des contaminants organiques dans les eaux souterraines est un défi car ils sont généralement présents à des concentrations faibles (ng L^{-1} à pg L^{-1}) et variables. Les échantillonneurs passifs, tels que ceux basés sur les disques Empore™ (ED), sont des outils prometteurs puisqu'ils intègrent les événements de pollution qui peuvent avoir lieu entre deux périodes d'échantillonnage et que l'accumulation des micropolluants sur l'échantillonneur engendre une diminution des limites de détection. Cependant, leur déploiement dans les eaux souterraines est difficile car le diamètre interne des puits de forage est généralement inférieur à celui des dispositifs. L'objectif principal de cette thèse est de développer un nouveau type d'échantillonneur par ED spécialement conçu pour un déploiement dans les eaux souterraines, et d'étudier l'applicabilité de l'échantillonnage passif à des fins qualitatives et (semi-)quantitatives pour des pesticides et pharmaceutiques polaires et semi-polaires. Ainsi, un nouvel échantillonneur par ED au design simple, peu coûteux et robuste a été conçu. Des expériences en laboratoire (étapes de conditionnement et d'élution des disques d'extraction, développement et optimisation de la méthode globale d'analyse, étude cinétique d'adsorption) et sur le terrain (déploiement dans les eaux souterraines au cours de trois campagnes) ont été entreprises et les résultats ont montré que notre échantillonneur est un outil prometteur pour des études qualitatives et (semi-)quantitatives. Notre dispositif peut être facilement inséré dans des puits de forage de taille standard, il permet une évaluation précise de la contamination des eaux souterraines en rendant possible la détection de contaminants habituellement trouvés à de très faibles concentrations. Il a également permis d'obtenir de nouvelles données (semi-)quantitatives sur des contaminants récents et peu étudiés. L'intérêt de notre échantillonneur par ED a été mis en avant dans une deuxième partie de ce travail de recherche portant sur l'impact des pratiques d'infiltration des eaux de ruissellement sur la contamination des eaux souterraines par les pesticides et pharmaceutiques polaires et semi-polaires en zone urbaine.

Development and use of passive sampling for mass spectrometric analysis of emerging organic pollutants in aquatic subsurface systems

Keywords: Passive sampler, calibration, groundwater, pesticides/pharmaceuticals, LC-MS/MS, LC-HRMS, quantification/screening, urban stormwater runoff infiltration practices

Abstract: Over the last decade, a wide range of contaminants such as pesticides and pharmaceuticals have been detected in various groundwater sources. Therefore, monitoring the quality of groundwater has become a necessity in many parts of the world. Nevertheless, the measurement of organic contaminants in groundwater is challenging as they occur at low (ng L^{-1} to pg L^{-1}) and variable concentrations. Passive samplers such as Empore™ disk (ED)-based passive samplers are a promising tool as they can yield time-weighted average concentrations over their deployment period and the degree of analyte pre-concentration allows for an increase overall analytical sensitivity of the procedure. However, a deployment in groundwater is not easy as the internal diameter of the well bore-holes is often smaller than passive sampler devices. The main aim of this thesis is to develop a novel type of ED-based sampler specially designed to be used in standard sized groundwater wells, and to study the applicability of passive sampling for both qualitative and (semi-)quantitative purposes for polar and semi-polar pesticides and pharmaceuticals. As a result, a simple, low cost and robust novel ED-based sampler was designed. Laboratory (conditionment and elution steps of extraction disks, overall analytical method development and optimization, uptake kinetic study) and field (deployment in groundwater during three field campaigns) experiments were undertaken and the results showed that the device is an efficient tool for both qualitative and (semi-)quantitative purposes. Our device can be easily inserted into standard sized groundwater wells, allows an accurate assessment of groundwater contamination by enabling the detection of contaminants usually found at very low concentrations, and provides new (semi-)quantitative data on recent and understudied contaminants. The usefulness of our ED-based sampler has been highlighted in a second part of this research work focusing on the impact of stormwater runoff infiltration practices on groundwater contamination by polar and semi-polar pesticides and pharmaceuticals in urban area.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse, Damià BARCELÓ, Hélène BUDZINSKI, Pierre DOUMENQ, Pierre MARMONIER et Anne TOGOLA d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse, Emmanuelle VULLIET ainsi que mon encadrante directe Laure WIEST. Merci pour vos précieuses connaissances, vos conseils enrichissants et la confiance que vous m'avez accordée. Vous avez rendu mon encadrement à la fois souple et rigoureux, conditions pour moi idéales pour le bon avancement de ma thèse au quotidien.

Laure, c'est en grande partie grâce à ta bonne humeur infallible, ton écoute, ta disponibilité au quotidien et tes paroles rassurantes dans les moments difficiles que ces trois années de thèse se sont si bien déroulées.

Il est important pour moi de remercier Florian MERMILLOD-BLONDIN et Laurence VOLATIER qui m'ont également encadrée tout au long de ma thèse. Merci pour le partage de vos compétences et expériences, votre disponibilité, vos relectures "pathologiques..." mais néanmoins indispensables! Grace à vous j'ai acquis des connaissances dans un domaine qui m'était étranger, et dans lequel j'ai envie de continuer à travailler par la suite.

Merci à l'ensemble de l'équipe TRACES: Alexandre, Aurélie, Barbara, Emmanuelle L, Emmanuelle V, Florent, Gaëlle, Laure, et bien sûr aux personnes qui ont fait partie de l'équipe et qui sont parties au moment où je rédige ces lignes. Vous m'avez permis d'accomplir cette thèse dans un environnement à la fois stimulant et agréable. Merci à tous pour votre bonne humeur au quotidien.

Je tiens également à remercier Laëtitia BACOT et tous les membres du projet FROG, ils ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Merci à l'OTHU ainsi qu'à la métropole du Grand Lyon qui m'ont permis de réaliser les expérimentations sur le terrain. Merci à l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement de cette thèse. Je souhaite également mentionner que ce travail a été réalisé au sein de l'EUR H₂O'Lyon (ANR-17-EURE-0018) de

l'Université de Lyon (UdL), dans le cadre du programme "Investissements d'Avenir" géré par l'Agence Nationale de la Recherche.

Merci à Cécile MIÈGE (INRAé), membre de mes comités de suivi de thèse, pour les échanges, conseils et idées et qui en ont découlé.

A côté du travail, mais néanmoins tout aussi important, je n'oublie pas de remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au quotidien au coin café, à la cantine. Vous avez contribué de près (ou de loin) au déroulement de cette thèse dans la bonne humeur (non, je ne citerai pas de nom pour éviter les jalousies et autres potins)!

Enfin, j'adresse un immense merci à mes parents et proches qui m'ont toujours soutenu et qui sont inconditionnellement fiers de moi!

De manière générale, merci à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont permis à ce travail de thèse de voir le jour, d'avancer et de se terminer. Et à toutes les personnes que j'aurais omis de remercier ici, je leur adresse toutes mes excuses.

LISTE DES COMMUNICATIONS

Communications orales

- Suspect screening of emerging pollutants in groundwater and runoff using passive sampling and high resolution mass spectrometry. Novatech, 2019, Lyon.
- Criblage suspect de polluants émergents dans les eaux souterraines et de ruissellement par échantillonnage passif couplé à la spectrométrie de masse haute résolution. Groupe Français des Pesticides (GFP), 2019, Montpellier.

Communications par affiche

- Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterize emerging pollutants in contaminated groundwater and urban stormwater runoff. Spectrométrie de Masse et Analyse Protéomique (SMAP), 2019, Strasbourg.
- Echantillonnage passif et screening de pesticides et pharmaceutiques des eaux souterraines et de ruissellement. Santé Environnement et Molécules (SEM), Rovaltain, 2018, Valence - Prix du meilleur poster étudiant.

Publications

- Pinasseau, L., Wiest, L., Volatier, L., Mermillod-Blondin, F., Vulliet, E., **2020**. Emerging polar pollutants in groundwater: potential impact of urban stormwater infiltration practices. *Environmental Pollution* 266, 115387. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115387>
- Pinasseau, L., Wiest, L., Volatier, L., Fones, G.R., Mills, G.A., Mermillod-Blondin, F., Vulliet, E., **2020**. Calibration and field application of an innovative passive sampler for monitoring groundwater quality. *Talanta* 208, 120307. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120307>
- Pinasseau, L., Wiest, L., Fildier, A., Volatier, L., Fones, G.R., Mills, G.A., Mermillod-Blondin, F., Vulliet, E., **2019**. Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff. *Sci. Total Environ.* 672, 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.489>

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	15
LISTE DES FIGURES	19
LISTE DES TABLEAUX.....	23
INTRODUCTION GÉNÉRALE	27
CHAPITRE 1 - CADRE CONCEPTUEL & PROJET FROG	
A - Les eaux souterraines.....	33
A.1 - Utilisations des eaux souterraines, pressions, enjeux.....	33
A.2 - Qualité des eaux souterraines en Europe et en France	35
A.3 - Les sources potentielles de contamination des eaux souterraines.....	47
A.4 - Normes et surveillance	50
B - L'échantillonnage passif.	55
B.1 - Historique et théorie	55
B.2 - Les échantillonneurs passifs intégratifs.....	57
B.3 - La (semi-)quantification par échantillonnage passif	61
C - Projet FROG.....	69
C.1 - Contexte et questions scientifiques, sociales et économiques.....	69
C.2 - Etat de l'art	70
C.3 - Programme scientifique.....	71
D - Objectifs & organisation du document.	75
CHAPITRE 2 - DÉTERMINATION QUALITATIVE DES PESTICIDES ET PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF	
A - Conception de l'échantillonneur.	81
B - Evaluations préliminaires des membranes et protocoles.....	83
C - Article 1 - Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff.....	95
CHAPITRE 3 - (SEMI-)QUANTIFICATION DES PESTICIDES ET PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF	
A - Optimisation de la méthode globale d'analyse pour les composés d'intérêts.....	135
A.1 - Choix des composés d'intérêts	135
A.2 - Optimisation de la méthode d'analyse HPLC-MS/MS	137

A.3 - Optimisation du protocole d'élu­tion.....	139
B - Article 2 - Calibration and field application of an innovative passive sampler for monitoring groundwater quality.....	145
CHAPITRE 4 - INTÉRÊTS DE L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF POUR LA SURVEILLANCE DES EAUX SOUTERRAINES: ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'INFILTRATION DES EAUX DE RUISSELLEMENT SUR LA CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES EN MILIEU URBAIN	
Article 3 - Emerging polar pollutants in groundwater: potential impact of stormwater runoff infiltration practices.....	177
Annexe à l'article 3 - Analyse des sédiments des bassins d'infiltration.....	205
CHAPITRE 5 - CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	211
RÉFÉRENCES	221
ANNEXES.....	242

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ANR: Agence nationale de la recherche
APEO: Alkylphenol ethoxylates
BAM: 2,6-dichlorobenzamide
BHA: Hydroxyanisole butylé
BHT: Hydroxytoluène butylé
BNPE: Banque nationale des prélèvements quantitatifs
BPA: Bisphénol A
BRGM: Bureau de recherches géologiques et minières
CaCO₃: Carbonate de calcium
CaSO₄: Sulfate de calcium
CE: Collision energy
CNRS: Centre national de la recherche
C_w: Time-weighted average concentration / Concentration moyenne pondérée dans le temps
CXP: Collision cell exit potential
DCE: Directive cadre sur l'eau
DEA: Déséthylatrazine
DEDIA: Déséthyl-déisopropylatrazine
DEET: N,N-diethyl-meta-toluamide
DGT: Diffusive gradient in thin film
DIA: Déisopropylatrazine
DO: Dissolved oxygen
DOC: Dissolved organic carbon
DP: Declustering potential
DREAL/DRIEE: Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement/Direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'énergie
EC: European Commission
ED: Empore™ Disk
EP: Entrance Potential
ESA: Acide sulfonique
ESI: Electrospray ionisation
EU: European Union
FROG: Functional responses of groundwater ecosystems to managed aquifer recharge in urban area

GUS: Groundwater ubiquity score
GW: Groundwater
H₂SO₄: Acide sulfurique
HCl: Acide chlorhydrique
HLB: Hydrophilic-lipophilic balance
HPC: High precision calibration
HPLC: High performance liquid chromatography
HRMS: High resolution mass spectrometry
IDL: Instrument detection limit
IQL: Instrument quantification limit
KCl: Chlorure de potassium
LAS: Linear alkylbenzene sulfonate
MeOH: Méthanol
MESCO: Membrane-enclosed sorptive coating
MgSO₄: Sulfate de magnésium
MQL: Method quantification limit
MRM: Multiple reaction monitoring
MS/MS: Spéctrométrie de masse en tandem
NaHCO₃: Bicarbonate de sodium
NaOH: Hydroxyde de sodium
NP: Nonylphenol
NQE: Normes de qualité environnementale
ONEMA: Office national de l'eau et des milieux aquatiques
OP: Octylphenol
OTHU: Observatoire de terrain en hydrologie urbaine
OXA: Acide oxanilique
PBDE: Polybrominated diphenyl ether
PCA: Principal component analysis
PES: Polyéthersulfone
PFM: Passive flow monitor
PFOA: Acide perfluorooctanoïque
PFOS: Acide perfluorooctanesulfonique
POCIS: Polar organic chemical integrative sampler
PRC: Performance reference compound
PTFE: Polytétrafluoroéthylène

QA: Quality assurance
QC: Quality control
Q-ToF: Spectromètre de masse à temps de vol
QuEChERS: Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe
REACH: Registration, evaluation and authorisation of chemicals
RPS: Reverse phase sulfonated
R_S: Taux d'échantillonnage
RSD: Relative standard deviation
S: Solubilité
S/N: Rapport signal sur bruit
SAX: Strong Anionic Exchange
SDB: Styrenedivinybenzene
SGW: Synthetic groundwater
SIS: Stormwater infiltration system
SPMD: Semi-permeable membrane device
TASQ: Target analysis for screening and quantitation
THM: Trihalomethane
TP: Transformation product
t_R: Temps de rétention
TWA: Time-weighted average
UE: Union européenne
UNESCO: Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture
UV: Ultra-violet
VOC: Volatil organic compound
CIS WGGW: Common implementation strategy working group for groundwater.
WP: Work package
XC: Exchange

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Evolution de la population (million) et des prélèvements d'eau ($\text{km}^3 \text{ an}^{-1}$) mondiaux de 1900 à 2010. (www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/indexfra.stm)	33
Figure 2. Prélèvement d'eau douce (millions de m^3) pour (a) l'alimentation en eau potable, (b) l'agriculture et (c) les autres usages principalement industriels par sous-bassins hydrographiques en 2013. (Source : ONEMA, Banque nationale des prélèvements quantitatifs (BNPE). Traitements : SOeS, 2016.) (www.eaufrance.fr/sites/default/files/2018-06/prelevements_2013_201701.pdf).	34
Figure 3. Répartition des prélèvements (milliards de m^3) d'eau douce par grands usages et milieux prélevés en France métropolitaine en 2013. Source : ONEMA, Banque nationale des prélèvements quantitatifs (BNPE). Traitements : SOeS, 2016. (www.eaufrance.fr/sites/default/files/2018-06/prelevements_2013_201701.pdf).	35
Figure 4. Evolution du nombre d'articles publiés de 2000 à mai 2020. Mots clés « groundwater » avec « pesticide » et « pharmaceutical ».	36
Figure 5. Etats quantitatif et chimique des masses d'eau souterraine en France en 2015. (www.eaufrance.fr/la-qualite-des-eaux-souterraines).....	36
Figure 6. Concentration moyenne en pesticides dans les eaux souterraines (a) en 2007 et (b) en 2014. (www.cartograph.eaufrance.fr/donnees/1130411/2014).....	45
Figure 7. Sources de contamination par les polluants émergents et voies d'entrée vers les récepteurs (Gaston et al., 2019).	50
Figure 8. Courbe d'accumulation d'un analyte sur un échantillonneur passif.	56
Figure 9. Supports d'ED-based samplers ; (a) Chemcatcher [®] 2 ^{ème} génération, (b) Chemcatcher [®] 3 ^{ème} génération (http://www.port.ac.uk/research/chemcatcher/), et (c) plaques en acier inoxydable (Moschet et al., 2015).	59
Figure 10. Exemple d'un bassin construit dans la région lyonnaise.	71
Figure 11. Les Work packages du projet FROG.....	73
Figure 12. Support de disques d'extraction Empore TM de 47 mm conçu avec l'Université de Portsmouth pour le déploiement dans les eaux souterraines.....	81
Figure 13. Déploiement de l'échantillonneur imaginé pour le projet, dans un piézomètre.....	82
Figure 14. Disk Vacuum Manifold System; (a) schéma, et (b) photo.	85
Figure 15. Tubes en verre utilisés pour l'immersion des membranes ; (a) conditionnement (4 membranes réceptrices par tube), et (b) élution.....	86
Figure 16. Conditionnement des membranes réceptrices ; (a) protocole N, et (b) protocole L.	87
Figure 17. Elution des membranes réceptrices ; (a) protocole N, et (b) protocole L.....	88
Figure 18. Suppression de signal de l'atrazine-D ₅ , la carbendazim-D ₄ et la simazine-D ₁₀ observée après une dilution par 10, 20, 30 et 100 d'un extrait d'eau de ruissellement (n = 3).	138

Figure 19. Suppression de signal des six étalons internes marqués observée après une dilution par 30 d'extraits de différentes matrices (n = 18). 139

Article 1 - Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff:

Figure 1. Stormwater infiltration systems (SIS) in the Lyon conurbation investigated in this work; (a) geographical locations of the five SIS, and (b) position of the sampling points in each SIS. DJR = Django-Reinhardt, FEY = Feyzin, GB = Grange Blanche, IUT= Campus of the University Lyon 1, MIN = Minerve. (Figure modified from Foulquier et al., 2009 and Voisin et al., 2018). 101

Figure 2. Deployment rig showing the inner and outer stainless steel mesh components. In this example, supporting three Empore™ disks. 103

Figure 3. Schematic of workflow used for the suspect screening of compounds. 106

Figure 4. Mean number of pesticide (a) and pharmaceutical compounds (c) detected in each water type (mean ± confidence interval %, n = 5 stormwater infiltration systems). Venn diagrams showing the percentages of pesticide (b) and pharmaceutical compounds (d) found in each water type and common between two or three water types (percentages are means ± confidence interval, n = 5 stormwater infiltration systems). 114

Figure 5. Detection of confirmed pesticide and pharmaceutical compounds in SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater and runoff water. Data for the two extraction disks (SDB-RPS and SDB-XC) are combined. 115

Figure S1a. Outer stainless steel mesh cylinder, in this example, supporting three Empore™ disks. Up to nine Empore™ disks can be supported by the mesh cylinder. 118

Figure S1b. Empore disk deployment rig being lowered into a groundwater well. 118

Figure S2. Continuous recordings of electrical conductivity (with LTC Levellogger® Junior, Solinst, Canada) in SIS-non-impacted (green) and in SIS-impacted (red) groundwater at the DJR site during the deployment period of the rigs. This period was characterized by several rainfall events (blue). Decrease in electrical conductivity following rainfall highlights the presence of low-mineralized stormwater in SIS-impacted groundwater. 119

Figure S3. Schematic workflow for the structure confirmation of identified compounds. 119

Figure S4. Workflow used for the identification of PesticideScreener 2.1. 120

Figure S5. Chromatographic peak areas of the selected pesticide and pharmaceutical contaminants found among the forty confirmed compounds in the SIS-impacted groundwater of the GB site with the two (SDB-RPS and SDB-XC and) EDs. 121

Article 2 - Calibration and field application of an innovative passive sampler for monitoring groundwater quality:

Figure 1. Experimental set up used for the uptake experiments of the four pollutants onto the SDB-XC disk at each tested concentration (10 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ and 500 ng L⁻¹). 153

Figure 2. Analyte uptake on SDB-XC Empore™ disks for atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole over 14 days at three concentrations (10, 100 and 500 ng L⁻¹, n = 3). The dotted lines show the limit of the linear uptake sampling time window.....158

Figure S1. Photographs of ED supports designed specially adapted to GW well dimensions.....165

Figure S2. Photographs of the experimental set up used for the adsorption experiment.....165

Figure S3. Matrix suppression of studied pollutants (ordered by retention time); response in ED blank and groundwater extracts after dilution 30 times.....166

Article 3 - Emerging polar pollutants in groundwater: potential impact of stormwater runoff infiltration practices:

Fig. 1. Position of the surface and groundwater (GW) sampling points (black circles) in each studied stormwater infiltration system (SIS). Figure modified from Voisin et al. (2018) and Pinasseau et al. (2019).....184

Fig. 2. Venn diagrams showing the percentage of contaminants detected during the 3 campaigns and common between two or three campaigns for the 4 stormwater infiltration systems (Grange Blanche, Django-Rheinhardt, IUT and Feyzin sites). Circle areas were proportional to percentages.....189

Fig. 3. Principal component analysis. Percentages of inertia of the 16 components obtained from the analysis (a), correlation circle of contaminants (b) and factorial scores of samples (contaminants extracted from passive sampler for each well and date) for the SIS-up and SIS-dw GW of the four SIS (GB, IUT, DJR and FEY sites) and the three campaigns (2017, 2018 and 2019). The factorial scores of extracts are displayed on four panels (one panel per SIS) for clarity sake.....191

Fig. 4. Contaminants with concentrations (ng disk⁻¹) significantly increasing (a), or decreasing (b) with stormwater infiltration, quantified in SIS-up GW (in blue) and SIS-dw GW (in red) for the campaigns 2017 (triangles), 2018 (squares) and 2019 (circles) (n = 3, except for the campaign 2017 (n = 1)) and for the 4 stormwater infiltration systems (DJR, FEY, GB, and IUT sites). The non-quantified and non-detected are represented by the short line.....193

Fig. 5. Concentrations (ng disk⁻¹) of contaminants with no general trend quantified in SIS-up GW (in blue) and SIS-dw GW (in red) for the campaigns 2017 (triangles), 2018 (squares) and 2019 (circles) (n = 3, except for the campaign 2017 (n = 1)) and for the 4 stormwater infiltration systems (DJR, FEY, GB, and IUT sites). The non-quantified and non-detected are represented by the short line.....197

Fig. S1. Geographical locations of the 4 stormwater infiltration systems (SIS) in the metropolitan area of Lyon investigated in this work. DJR = Django Reinhardt, FEY = Chemin de Feyzin, GB = Grange Blanche, IUT = Campus of the University Lyon 1. (Figure modified from Foulquier et al. (2009)).....201

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Les polluants émergents dans les eaux souterraines en Europe.	38
Tableau 2. Top 25 des pesticides et TP/métabolites (<i>en italique</i>) présents dans les eaux souterraines en France et en Europe, les plus reportés dans la littérature.....	40
Tableau 3. Top 25 des pharmaceutiques et TP/métabolites (<i>en italique</i>) présents dans les eaux souterraines en France et en Europe, les plus reportés dans la littérature.	42
Tableau 4. Normes de qualité des eaux souterraines (tableau tiré de l'Annexe I de La Directive Fille sur les Eaux souterraines (European Commission, EC, 2006)).....	52
Tableau 5. Exemples d'échantillonneurs passifs les plus retrouvés dans la littérature pour les composés organiques polaires dans les milieux aquatiques, et déploiement dans les eaux souterraines (ATTENA, 2013; Gong et al., 2018; Verreydt et al., 2010; Vrana et al., 2005; Zabiegała et al., 2010).....	58
Tableau 6. Déploiement des ED-based samplers dans les eaux pour les composés organiques polaires.....	60
Tableau 7. Calibration des ED-based samplers pour les composés organiques polaires.....	65
Tableau 8. Propriétés physico-chimiques des huit composés sélectionnés pour les évaluations préliminaires (classés par Log D_{ow} croissants).	88
Tableau 9. Gradient d'élution de la méthode chromatographique convenant à la base de donnée TASQ [®]	89
Tableau 10. Détails de la méthode HPLC-MS/MS (les composés sont classés par temps de rétention croissants).	90
Tableau 11. Rendements (%) obtenus pour chacune des 3 membranes réceptrices avec les protocoles N et L (n = 3), et concentration retrouvée dans l'eau percolée ($\mu\text{g L}^{-1}$) (n = 6) (classés par Log D_{ow} croissants).	90
Tableau 12. Les 16 contaminants sélectionnés pour la (semi-)quantification.	136
Tableau 13. Expériences effectuées pour l'optimisation du protocole d'élution sur la membrane SDB-XC.....	140
Tableau 14. Rendements d'extraction moyens des 16 composés sur la membrane SDB-XC pour les 7 expériences à 100 ng L^{-1} (n = 3) (Les composés sont classés par log D_{ow} croissants).	140
Tableau 15. Concentrations (ng g^{-1}) of the 16 targeted contaminants in infiltration basins sediments of the 4 SIS. Contaminants are ordered by their log D_{ow}	206

Article 1 - Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff:

Table 1. List of contaminants identified (Level 1) in SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater samples collected from EDs exposed in the five SIS around Lyon, France.....111

Table S1. Characteristics of the five stormwater infiltration systems and wells. Unsaturated zone thickness: distance between soil surface and groundwater table, well depth: vertical length of the well below soil, infiltration surface: area of the infiltration basin, catchment area: area of impervious surface collecting stormwater drained to the basin, surrounding areas: activities in the catchment area.....	121
Table S2. Combination of scores of each of the three criteria for both precursor and products used to calculate the Tscore.....	122
Table S3. List of 101 contaminants identified in stormwater runoff, SIS-impacted and non-impacted groundwater collected from the both types of EDs exposed in the five SIS around Lyon.....	123
Table S4. List of contaminants identified and excluded after injection of a reference standard in groundwater and stormwater runoff samples collected from ED exposed in the five SIS around Lyon, France.....	126
Table S5. List of contaminants identified (Level 1) in stormwater runoff samples collected from EDs exposed in the five SIS sites around Lyon.....	127

Article 2 - Calibration and field application of an innovative passive sampler for monitoring groundwater quality:

Table 1. Log D_{ow} and mean percentage recovery of the sixteen pollutants from the SDB-XC disk at three concentrations (10, 100 and 500 ng L ⁻¹ , n = 3) (pollutants are ordered by their log D_{ow}).....	156
Table 2. Duration of linear uptake period and sampling rates (R_S) of the SDB-XC Empore™ disk calculated after a 14-day exposure in the experimental calibration set up (water temperature, 16°C and water flow rate, 5.9 mL min ⁻¹ (Darcy velocity of 1.08 m day ⁻¹) (n = 3).....	159
Table 3. Detection frequency (%), median, minimum and maximum concentrations (ng L ⁻¹) of the 16 targeted pollutants in groundwater from the 12 wells. Pollutants are ordered by their log D_{ow}	162
Table S1. Details of HPLC-MS/MS method (pollutants are ordered by retention time).....	167
Table S2. Performance data for the HPLC-MS/MS method.....	168
Table S3. Physico-chemical properties of studied pollutants.....	169
Table S4. Mean concentrations of the four test analytes measured in the exposure tanks and outlet of the control column at each sampling day and at each SGW renewal (n = 17).....	169
Table S5. Co-ordinates of the GW wells, well depths and mean physico-chemical values measured during the sampler deployment period.....	170

Article 3 - Emerging polar pollutants in groundwater: potential impact of stormwater runoff infiltration practices:

Table 1. General data and physico-chemical information properties of studied contaminants (in alphabetical order).....	186
--	-----

Table S1. Characteristics of the 4 stormwater infiltration systems (SIS) and wells. Unsaturated zone thickness: distance between soil surface and GW table, average transit time of water from surface to GW, well depth: vertical length of the well below soil, infiltration surface: area of the infiltration basin, catchment area: area of impervious surface collecting stormwater drained to the basin, surroundings areas: activities in the catchment area. *Average transit times were estimated as the delay between each rainfall event and its associated minimal electrical conductivity (EC) in impacted groundwater (see Voisin et al., 2018).....201

Table S2. Mean physico-chemical values measured during the 3 sampler deployment periods for the 4 four stormwater infiltration systems (SIS) and wells (up: upstream well, dw: downstream well).....202

Table S3. Performance data for the HPLC-MS/MS method.....202

Table S4. Masses (mean ± standard deviation, n=3) accumulated on SDB-XC disk (ng disk⁻¹) of the 16 targeted contaminants in groundwaters of upstream (Up) and downstream (Dw) wells of the 4 stormwater infiltration systems (DJR, FEY, GB and IUT), during the 3 campaigns in 2017^a, 2018 and 2019. Contaminants are ordered from the lowest to the highest log D_{ow}.....203

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les systèmes aquatiques souterrains sont vitaux pour les écosystèmes qui en dépendent comme les rivières, les lacs et les zones humides (European Commission, EC, 2006). Ils régulent leurs débits et leurs niveaux et constituent également des réservoirs en eau cruciaux pour les populations humaines. Or, l'augmentation de la population mondiale et des activités urbaines entraînent une consommation croissante d'eau souterraine pour l'eau potable, mais aussi pour l'agriculture et l'industrie (Konikow and Kendy, 2005). De plus, les volumes d'eaux usées générés sont de plus en plus importants, de même que l'utilisation de substances chimiques de synthèse (pesticides, pharmaceutiques, composés industriels, etc.) (Burri et al., 2019; Lamastra et al., 2016; Postigo and Barceló, 2015) qui sont à même d'atteindre les systèmes aquatiques souterrains. Or, il est crucial de protéger les eaux souterraines car elles représentent la plus grande réserve d'eau douce. Elles fournissent 50% de toute l'eau potable dans le monde (UNESCO, 2003) et, dans certains cas, elles sont directement pompées à partir d'aquifères situés dans des zones touchées par des activités urbaines et/ou agricoles.

En Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) est le texte central qui structure la législation générale sur l'eau (European Commission, EC, 2000). Elle vise, entre autres, à protéger les ressources en eau en termes de qualité et de quantité. En ce qui concerne les eaux souterraines, il existe des normes de qualité (valeurs seuils) seulement pour les nitrates et les pesticides (Annexe I de la Directive Fille sur les Eaux souterraines (European Commission, EC, 2006, 2014)). Un grand nombre de substances chimiques récemment synthétisées et/ou nouvellement recherchées dans l'environnement et qui n'ont été classées que récemment comme polluants potentiels sont nommées "polluants émergents" ou « polluants d'intérêt émergent ». Ces polluants émergents (pharmaceutiques et soins d'hygiène corporelle, drogues, hormones et stéroïdes, substances industrielles, sous-produits de désinfection et produits de dégradation des pesticides) ne font pas l'objet d'une surveillance systématique dans les eaux souterraines par manque de connaissance et ne sont pas encore réglementés (Lamastra et al., 2016; Lapworth et al., 2019). En France, ce sont les Agences de l'eau et les Offices de l'eau (et les collectivités) qui surveillent les états physico-chimiques et qualitatifs des eaux souterraines. Les prélèvements sont généralement semestriels mais peuvent aller jusqu'à quatre par an et plus. Or, la fréquence des prélèvements ainsi que le nombre de substances chimiques recherchées peuvent paraître insuffisants au regard des quelques 700

composés répertoriés comme présents dans l'environnement aquatique Européen (Geissen et al., 2015; NORMAN Network, 2016).

De surcroît, les prélèvements ponctuels, qui sont les modes d'échantillonnages les plus répandus pour les eaux souterraines, présentent certaines limitations. Ils consistent au prélèvement d'un volume d'eau souterraine plus ou moins important selon les capacités d'échantillonnages et de transport, et selon les limites de détections à atteindre. Cependant, ce mode d'échantillonnage manque de représentativité temporelle étant donné qu'il n'intègre pas les événements de pollution qui peuvent avoir lieu entre deux périodes d'échantillonnage. De plus, les micropolluants présents dans les eaux souterraines le sont généralement à des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} voire du pg L^{-1} , ce qui rend leur détection difficile avec les méthodes analytiques actuelles.

Face à ces limitations, l'échantillonnage passif semble être une approche prometteuse. Les échantillonneurs passifs sont de petits dispositifs exposés *in situ* qui accumulent des micropolluants ciblés pendant la durée d'exposition. Depuis plus de 20 ans, plusieurs échantillonneurs passifs ont été mis au point pour la surveillance des contaminants organiques et inorganiques dans les milieux aquatiques. En comparaison au prélèvement ponctuel, ils permettent d'avoir une meilleure représentativité temporelle puisqu'ils intègrent les événements de pollution qui peuvent avoir sur toute la durée du déploiement. De plus, les micropolluants étant accumulés sur l'échantillonneur, les limites de détections sont généralement inférieures. Il est donc reconnu qu'ils peuvent jouer un rôle important pour la surveillance de la qualité des eaux en complément des prélèvements ponctuels (European Commission, EC, 2009, 2013). Parmi les dispositifs existants pour les composés organiques, ceux basés sur l'utilisation d'un disque d'extraction Empore™ type Chemcatcher® (Kingston et al., 2000) - nommés ici ED-based samplers - sont simples d'utilisation et couvrent un vaste domaine d'application. Cependant, bien que largement utilisés pour les eaux de surface (eaux usées, lacs, rivières, etc.), les ED-based samplers sont encore très peu déployés dans les eaux souterraines (Ahkola et al., 2017; Page et al., 2014).

Ainsi, une partie des travaux décrits dans ce manuscrit porte sur le développement et l'étude d'un nouvel ED-based sampler adapté aux eaux souterraines et conçu spécialement pour cette thèse. Son applicabilité est étudiée pour des pesticides et pharmaceutiques également émergents, à des fins aussi bien qualitatives que (semi-)quantitatives.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR FROG (Functional Responses Of Groundwater ecosystems to managed aquifer recharge in urban area) qui vise à étudier les

perturbations chimiques et microbiologiques induites par les pratiques de recharges artificielles des aquifères souterrains en milieu urbain.

Parmi les différentes sources de contamination des eaux souterraines (application de pesticides dans les zones agricoles et urbaines, eaux usées domestiques, industrielles et des hôpitaux, etc.), les pratiques de recharges artificielles sont encore peu étudiées bien qu'elles puissent constituer une source potentielle majeure de contamination. Elles sont largement développées dans les zones urbaines afin de réduire les risques d'inondation, et pour aider à la recharge des nappes qui se trouve réduite en raison de l'augmentation des surfaces imperméables. Basés sur des structures éco-technologiques (principalement des bassins de rétention et/ou d'infiltration), ces systèmes consistent à collecter les eaux de ruissellement et à les infiltrer à travers un milieu poreux (sol et zone non saturée) (Mermillod-Blondin et al., 2015; Voisin et al., 2018). Des études antérieures ont démontré que la couche supérieure du sol et de la zone non saturée peuvent agir comme des filtres pour les contaminants hydrophobes (Datry et al., 2004; Tedoldi et al., 2016; Winiarski et al., 2006). Cependant, ceci n'a pas été prouvé pour des composés plus hydrophiles comme les pesticides et pharmaceutiques qui peuvent être présents dans les eaux de ruissellement pluvial (Müller et al., 2020; Spahr et al., 2020). À notre connaissance, peu d'études portent sur l'évaluation de la contamination des eaux souterraines associée aux systèmes d'infiltration pour ce type de composés (Fischer et al., 2003, Hensen et al., 2018; Marmonier et al., 2013; Page et al., 2014). Dans ce contexte, le déploiement d'ED-based samplers apparaît comme un moyen prometteur d'étudier l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques.

Ainsi, la seconde partie des travaux décrits dans ce manuscrit porte sur les intérêts de l'échantillonnage passif pour la surveillance des eaux souterraines. Sont détaillés les déploiements *in situ* du nouvel ED-based sampler lors de trois campagnes réalisées dans le cadre du projet FROG sur six systèmes d'infiltration des eaux de pluie (SIS) de la région lyonnaise.

Le manuscrit est organisé en 5 chapitres:

Le **chapitre 1** présente le cadre conceptuel ainsi que le projet FROG, dans lesquels cette thèse s'inscrit.

Le **chapitre 2** présente tout d'abord le nouvel ED-based sampler spécialement conçu pour les travaux de cette thèse. Son applicabilité est ensuite étudiée à des fins qualitatives notamment au travers d'un article publié dans *Science of the Total Environment*. Ce dernier porte sur le

premier déploiement *in situ* de l'ED-based sampler, et sur le screening suspecté réalisé par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) de pesticides et pharmaceutiques des extraits d'eaux souterraines et de ruissellement d'une première campagne.

Le **chapitre 3** porte sur l'étude de l'applicabilité de l'ED-based sampler à des fins (semi-)quantitatives. Dans un premier temps, l'optimisation de la méthode globale d'analyse est présentée. Dans un second temps, l'étude cinétique nécessaire à tout échantillonneur passif avant une utilisation comme outil (semi-)quantitatif est détaillée. Ceci a fait l'objet d'un article publié dans *Talanta* qui porte sur l'étude cinétique d'adsorption de pesticides et pharmaceutiques dans des conditions propres aux eaux souterraines, ainsi que d'une application *in situ* qui correspond à une deuxième campagne.

Le **chapitre 4** met en avant les intérêts de l'échantillonnage passif pour la surveillance des eaux souterraines en abordant les problématiques d'ordre chimique du projet FROG. L'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques est étudié dans un article publié dans *Environmental Pollution* dans lequel sont présentés les résultats combinés des trois campagnes réalisées dans le cadre du projet FROG.

Le **chapitre 5** permet de faire la synthèse des travaux effectués en pointant les résultats phares de cette thèse, et donner quelques perspectives qui s'inscrivent dans la continuité de ce travail de recherche.

1

CADRE CONCEPTUEL & PROJET FROG

A - Les eaux souterraines

A.1 - Utilisations des eaux souterraines, pressions, enjeux

Les eaux souterraines sont précieuses car elles représentent la plus grande réserve d'eau douce dans le monde. Elles constituent 98% de l'eau douce potentiellement disponible pour la consommation humaine (European Commission, EC, 2006; NGWA Foundation, 2012) et fournissent environ 50% de toute l'eau potable dans le monde (UNESCO, 2003), 75% dans l'Union Européenne (UE) (Danielopol et al., 2004; Tanwar et al., 2014).

Les eaux souterraines sont vitales pour les écosystèmes qui en dépendent, comme les rivières, les lacs et les zones humides (European Commission, EC, 2006). Elles régulent également les débits et les niveaux des rivières et des lacs (Lapworth et al., 2012).

Or, les ressources en eaux souterraines sont menacées en termes de qualité et de quantité. Selon les prévisions des Nations Unies, d'ici 2050, la population mondiale atteindra 9,6 milliards d'habitants (World Population Prospects, 2015). L'augmentation de la population mondiale entraîne une consommation croissante d'eau pour l'eau potable, l'agriculture, la production de nourriture en général, et pour l'industrie (Konikow and Kendy, 2005) (Figure 1).

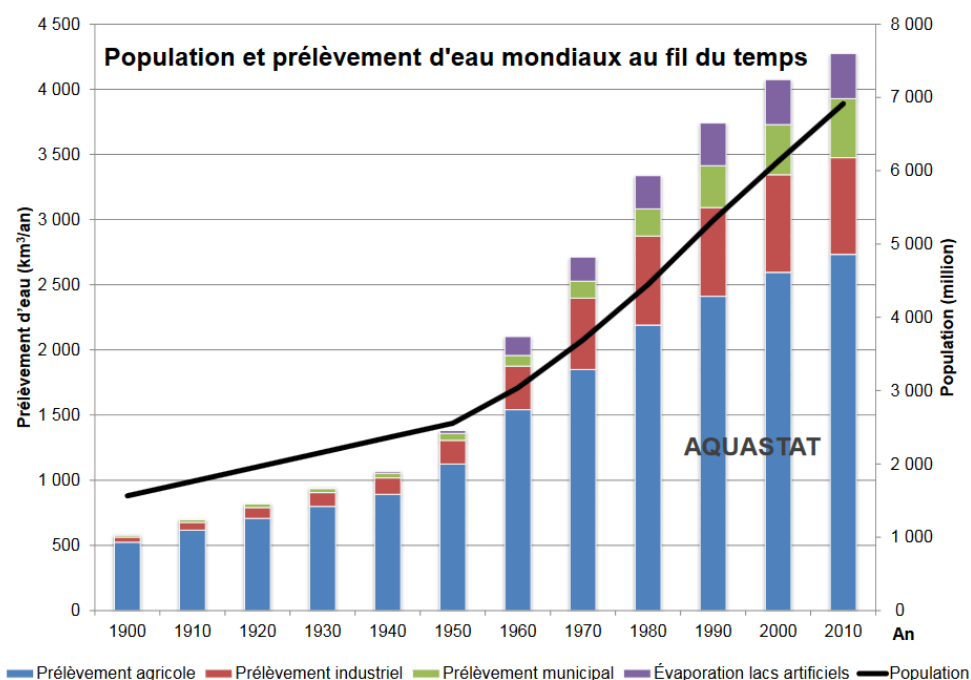


Figure 1. Evolution de la population (million) et des prélèvements d'eau ($\text{km}^3 \text{an}^{-1}$) mondiaux de 1900 à 2010. (www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/indexfra.stm)

En addition à cela, l'agriculture intensive et par conséquent l'utilisation d'engrais chimiques et de pesticides, s'intensifient (Postigo and Barceló, 2015). Les pressions anthropogéniques sur les eaux souterraines sont de plus en plus fortes, et les volumes d'eaux usées générés sont de plus en plus importants (Burri et al., 2019; Lamastra et al., 2016). En France, les eaux souterraines sont amplement sollicitées pour l'alimentation en eau potable, l'agriculture et l'industrie (Figures 2 et 3).

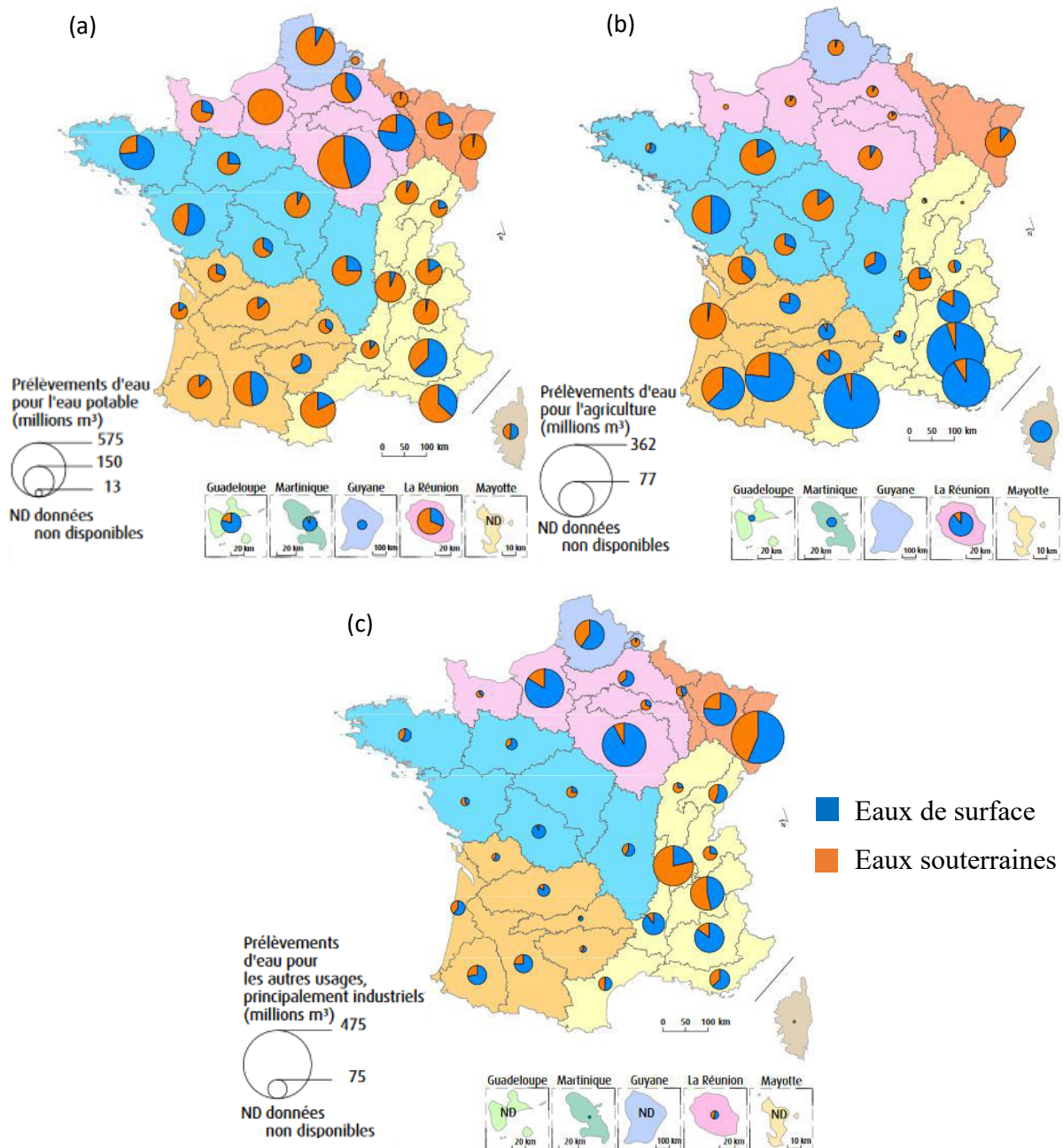


Figure 2. Prélèvement d'eau douce (millions de m³) pour (a) l'alimentation en eau potable, (b) l'agriculture et (c) les autres usages principalement industriels par sous-bassins hydrographiques en 2013. (Source : ONEMA, Banque nationale des prélèvements quantitatifs (BNPE). Traitements : SOeS, 2016.) (www.eaufrance.fr/sites/default/files/2018-06/prelevements_2013_201701.pdf).

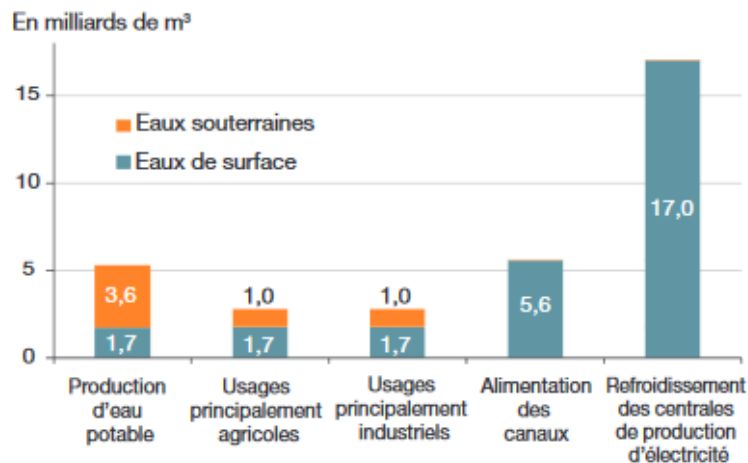


Figure 3. Répartition des prélèvements (milliards de m³) d'eau douce par grands usages et milieux prélevés en France métropolitaine en 2013. Source : ONEMA, Banque nationale des prélèvements quantitatifs (BNPE). Traitements : SOeS, 2016. (www.eaufrance.fr/sites/default/files/2018-06/prelevements_2013_201701.pdf).

A.2 - Qualité des eaux souterraines en Europe et en France

Un contaminant est une substance présente à un endroit où elle ne devrait pas se trouver, ou à une concentration supérieure au bruit de fond. Un polluant est un contaminant qui a ou qui peut avoir des effets biologiques néfastes (Chapman, 2007).

Le terme « polluant émergent » ou « polluant d'intérêt émergent » est utilisé pour désigner non seulement les composés récemment synthétisés, mais aussi les composés nouvellement recherchés dans l'environnement, souvent en raison de nouveaux développements analytiques (Richardson and Ternes, 2018) et les composés qui n'ont été classés que récemment comme polluants potentiels et qui ne sont donc pas réglementés (Lapworth et al., 2019). Parmi les 140 000 substances produites ou importées en Europe, environ 70 000 sont incluses dans des produits de consommation de la vie courante. S'ajoutent à cela tous les produits de transformation (TPs) et métabolites. Mais seulement 860 polluants émergents environ font actuellement l'objet de recherches dans l'environnement (NORMAN Network, 2016) et 700 polluants émergents ainsi que leurs métabolites et TPs sont répertoriés comme présents dans l'environnement aquatique Européen (Geissen et al., 2015; NORMAN Network, 2016).

Les polluants émergents comprennent les pharmaceutiques et soins d'hygiène corporelle, les drogues, les hormones et stéroïdes, les substances industrielles, les sous-produits de désinfection et les produits de dégradation des pesticides (Gaston et al., 2019; Lamastra et al., 2016; Richardson and Ternes, 2014; Stuart et al., 2014). Jusqu'à présent, leur présence a été largement étudiée dans les eaux usées et les eaux de surface. Certains polluants émergents sont également détectés dans les eaux souterraines depuis les années 1990 (Heberer, 2002).

Mais depuis quelques années seulement leur présence dans ce compartiment devient un sujet de préoccupation croissant, ceci étant reflété par le nombre grandissant d'études menées sur ce sujet (Jia et al., 2020; Postigo and Barceló, 2015) (Figure 4).

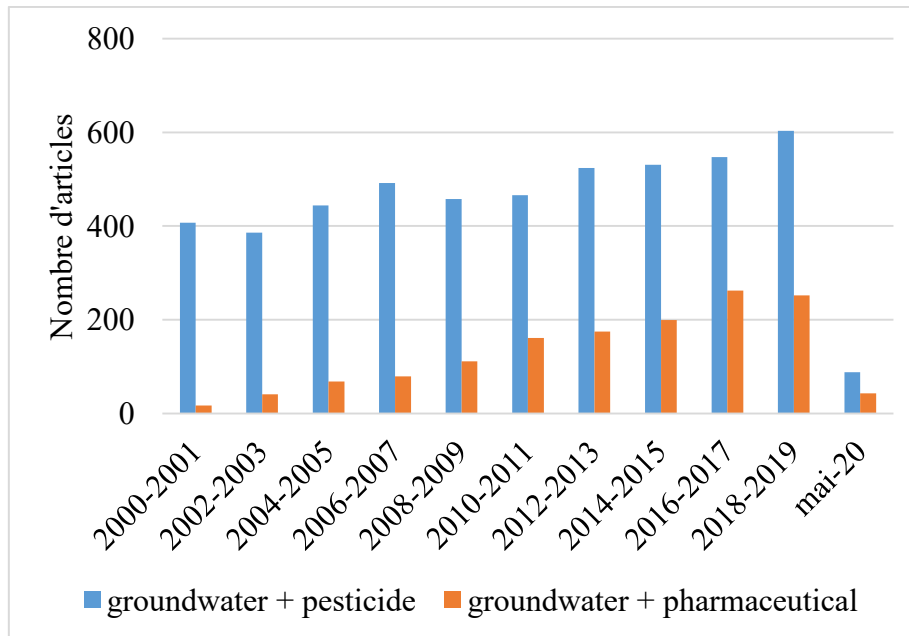


Figure 4. Evolution du nombre d'articles publiés de 2000 à mai 2020. Mots clés « groundwater » avec « pesticide » et « pharmaceutical ».

En 2015 en France, 10,2% des masses d'eau souterraine sont en état quantitatif médiocre, et 30,9% sont en état chimique médiocre (Figure 5).

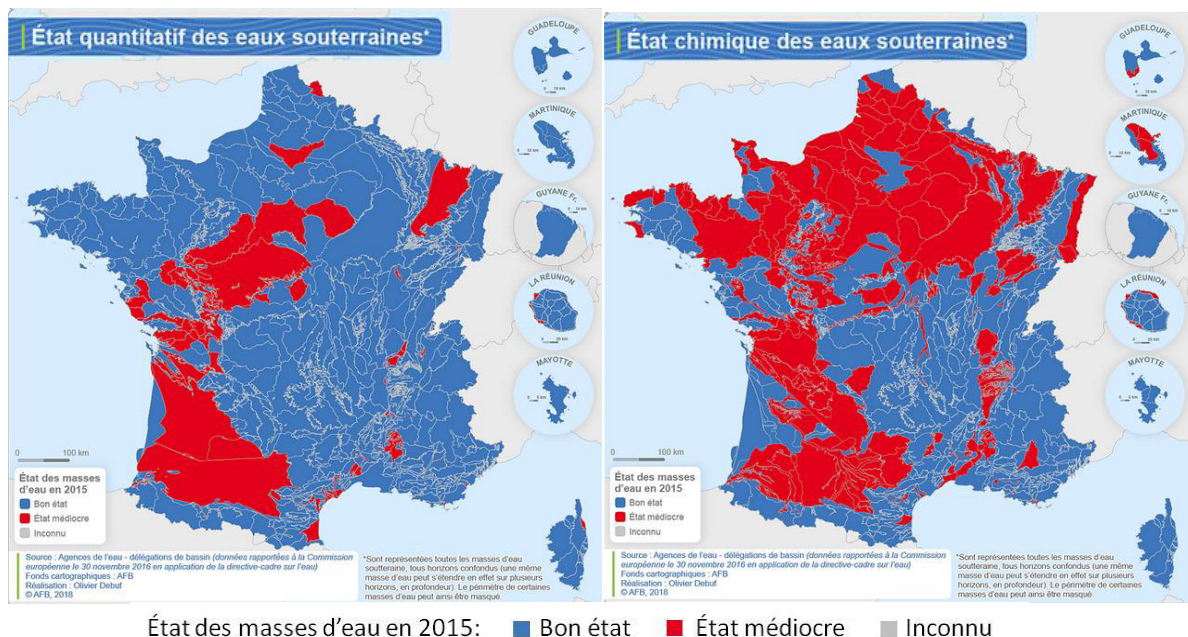


Figure 5. États quantitatif et chimique des masses d'eau souterraine en France en 2015. Source: Agences de l'eau – délégations de bassin. Fonds cartographiques: AFB. © AFB, 2018. (www.eaufrance.fr/la-qualite-des-eaux-souterraines)

Les polluants émergents dans les eaux souterraines

Le Tableau 1 présente les principales familles de polluants émergents retrouvés dans les eaux souterraines. Cinq grandes familles sont représentées: les produits de soins corporels, les produits de la vie courante, les composés chimiques industriels, les hormones et les pharmaceutiques vétérinaires. L'ensemble de ces polluants sont retrouvés à l'état de traces. Selon les familles, les concentrations varient de quelques ng L^{-1} (par exemple pour les hormones et antibiotiques vétérinaires), jusqu'à quelques centaines de $\mu\text{g L}^{-1}$ pour la caféine notamment. La famille des composés chimiques industriels est celle qui présente la plus grande variabilité de composés avec notamment les tensioactifs et les plastifiants.

Tableau 1. Les polluants émergents dans les eaux souterraines en Europe.

Famille	Utilisations	Ordre de grandeur concentrations	Composés les plus fréquents	Références
Produits de soins corporels				
Filtres UV	Crèmes	Quelques dizaines de ng L ⁻¹	Benzophénones, méthoxycinnamates	(Balbarini et al., 2020; Jurado et al., 2012, 2014, 2019; Lapworth et al., 2012, 2015; Loos et al., 2010; Lopez et al., 2015; Katya Manamsa et al., 2016; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012, 2014)
Parfums	Crèmes, déodorants, gels douche, parfums, shampoing...	Centaines de ng L ⁻¹	Galaxolide, tonalide	
Antimicrobiens	Crèmes, dentifrices, déodorants, gels douche, parfums, shampoing...	Quelques ng L ⁻¹ à plusieurs µg L ⁻¹	Triclosan, méthylparabène, propylparabène	
Produits de la vie courante				
Stimulants	Café, tabac	Plusieurs dizaines de ng L ⁻¹ jusqu'à quelques centaines de µg L ⁻¹	Caféine, nicotine Cotinine, paraxanthine	(Balbarini et al., 2020; Cabeza et al., 2012; Jurado et al., 2012, 2019; Koroša et al., 2020; Lapworth et al., 2012; Lopez et al., 2015; Katya Manamsa et al., 2016; Postigo and Barceló, 2015; Reh et al., 2013; Stuart et al., 2012, 2014; Vulliet et al., 2014; Wilske et al., 2020)
Edulcorants	Produits alimentaires	Jusqu'au µg L ⁻¹	Acésulfame, cyclamate, saccharine	
Antioxydants	Cosmétiques et produits alimentaires	Centaines de ng L ⁻¹	BHA, BHT	
Composés chimiques industriels				
Tensioactifs	Nettoyants, dégraissants et détergents domestiques et industriels	Plusieurs µg L ⁻¹ Dizaines de ng L ⁻¹	APEOs, LAS OP, NP PFOA, PFOS	(Bono-Blay et al., 2012; Cerar and Mali, 2016; Jurado et al., 2012; Kahle et al., 2009; Lapworth et al., 2012, 2015; Laturus et al., 2002; Loos et al., 2010; Lopez et al., 2015; Mali et al., 2017; Katya Manamsa et al., 2016; Meffe and de Bustamante, 2014; Postigo and Barceló, 2015; Reh et al., 2013; Stuart et al., 2012, 2014; Vulliet et al., 2014)
Anticorrosifs	Liquides de dégivrage des avions, protecteurs d'argent dans les détergents pour lave-vaisselle	Plusieurs centaines de ng L ⁻¹	Benzotriazole, tolyltriazole	
Retardateurs de flamme	Produits ignifuges dans les meubles, textiles, l'électronique et produits de construction comme l'isolation	Centaines de ng L ⁻¹	PBDEs	
Plastifiants VOC	Industrie du plastique Solvants industriels et composants de l'essence	Plusieurs µg L ⁻¹	BPA, phtalates THMs, trichlorométhane	
Hormones	Contraceptifs, croissance	ng L ⁻¹	Testostérone, oestradiol, 17α-éthynyl oestradiol, diéthylstilbéstrol	(Jurado et al., 2012; Lapworth et al., 2012; Loos et al., 2010; Meffe and de Bustamante, 2014; Postigo and Barceló, 2015; Tiedeken et al., 2017; Vulliet et al., 2014; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)
Vétérinaires	Elevage intensifs : antibiotiques et hormones	ng L ⁻¹	Erythromycine, sulfaméthoxazole, hormones	(Balbarini et al., 2020; Burri et al., 2019; Lapworth et al., 2012; Lopez et al., 2015; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012)

APEOs : alkylphenol ethoxylates, BHA : hydroxyanisole butylé, BHT : hydroxytoluène butylé, BPA : bisphénol A, LAS : linear alkylbenzene sulfonates, NP : nonylphenol, OP : octylphenol, PBDEs : polybrominated diphenyl ethers, PFOA : perfluorooctanoic acid, PFOS : perfluorooctanesulfonic acid, THMs : trihalomethanes, UV: ultra-violet, VOC : volatil organic compound

Les pesticides, les pharmaceutiques et leurs produits de transformation (TPs)/métabolites dans les eaux souterraines

Les pesticides sont des produits phytopharmaceutiques utilisés pour protéger les cultures et empêcher leur destruction par une maladie ou une infestation. Les trois grandes familles de pesticides sont les fongicides, les herbicides et les insecticides. Les pharmaceutiques regroupent les médicaments destinés à la consommation humaine soumis et non-soumis à prescription médicale. Ils comprennent entre autre les analgésiques, les antibiotiques, les antidépresseurs, les antiépileptiques, les anti-inflammatoire non-stéroïdiens, etc. Les TPs sont issus d'une transformation chimique (hydrolyse, oxydo-réduction, photochimie) ou biologique. Parmi les TPs on retrouve les métabolites. Encore peu de TPs ou métabolites sont inclus dans les programmes de surveillance, bien qu'ils soient parfois retrouvés plus fréquemment et à des concentrations plus importantes que les molécules parentes (Lapworth et al., 2012; Mojiri et al., 2020; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012). Même si de plus en plus d'études se focalisent sur l'identification et la quantification des TPs ou métabolites dans les eaux souterraines, un grand nombre d'entre eux sont encore inconnus, de même que leur toxicité.

Les Tableaux 2 et 3 présentent les 25 pesticides et pharmaceutiques ainsi que leurs TPs/métabolites les plus fréquemment retrouvés et/ou recherchés dans la littérature sur les eaux souterraines.

Tableau 2. Top 25 des pesticides et TP/métabolites (*en italique*) présents dans les eaux souterraines en France et en Europe, les plus reportés dans la littérature.

Polluant	Famille	Gamme de concentration / Moyennes (ng L⁻¹)	Pays (Références)
Alachlore	Herbicide	2 – 18000 / Centaine	Espagne (Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Portugal (Gonçalves et al., 2007)
<i>Alachlore ESA et OXA</i>	Métabolites	10 – 5690 / Dizaine	France (Amalric et al., 2013)
Atrazine	Herbicide	1 - 42000 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Danemark (McKnight et al., 2015), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Bono-Blay et al., 2012; Cabeza et al., 2012; Hildebrandt et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), France (Berho et al., 2013; Blanchoud et al., 2020; Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014), Italie (Fava et al., 2010; Guzzella et al., 2006), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Portugal (Gonçalves et al., 2007), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014), Slovénie (Cerar and Mali, 2016; Koroša et al., 2016), Suisse (Kiefer et al., 2019)
Bentazone	Herbicide	0,5 – 20000 / Centaine	Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016); Danemark (McKnight et al., 2015), Espagne (Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), France (Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015), Italie (Fava et al., 2010), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Suisse (Kiefer et al., 2019)
<i>BAM</i>	Métabolite	0,1 – 10000 / Dizaine	Allemagne (Kowal et al., 2013; Reemtsma et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Danemark (Balbarini et al., 2020; Björklund et al., 2011), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), France (Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Suisse (Huntscha et al., 2012)
Bromacil	Herbicide	0 - 570	Espagne (Hernández et al., 2008), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014)
Carbendazime	Fongicide	0,1 – 370 / Plusieurs unités	Allemagne (Reemtsma et al., 2013), Espagne (Hernández et al., 2008; Herrero-Hernández et al., 2020), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012)
Chlortoluron	Herbicide	1 – 50000 / Plusieurs dizaines	Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Espagne (Herrero-Hernández et al., 2020; Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010)
<i>DEA</i>	Métabolite	0,3 – 34000 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Danemark (McKnight et al., 2015), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Bono-Blay et al., 2012; Hildebrandt et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2014; Valdes-Abellan et al., 2013), Europe (Loos et al., 2010), France (Berho et al., 2013; Blanchoud et al., 2020; Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015), Italie (Fava et al., 2010; Guzzella et al., 2006), Portugal (Gonçalves et al., 2007), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014), Slovénie (Cerar and Mali, 2016; Koroša et al., 2016), Suisse (Huntscha et al., 2012; Kiefer et al., 2019)
<i>DEDIA</i>	Métabolite	17 – 2380 / Plusieurs centaines	France (Lopez et al., 2015), Italie (Guzzella et al., 2006), Suisse (Kiefer et al., 2019)
DEET	Insecticide	9 – 6500 / Plusieurs dizaines	Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Europe (Loos et al., 2010), France (Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014)
<i>Déséthyl-terbutylazine</i>	Métabolite	2 – 1420 / Plusieurs dizaines	Espagne (Hernández et al., 2008; Hildebrandt et al., 2008; Valdes-Abellan et al., 2013), Europe (Loos et al., 2010), France (Amalric et al., 2013), Italie (Fava et al., 2010; Guzzella et al., 2006), Suisse (Huntscha et al., 2012), Slovénie (Cerar and Mali, 2016)
<i>DIA</i>	Métabolite	0,2 – 1811 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Danemark (McKnight et al., 2015), Espagne (Bono-Blay et al., 2012; Hernández et al., 2008; Hildebrandt et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2014), France (Amalric et al., 2013; Berho et al., 2013; Lapworth

			et al., 2015; Lopez et al., 2015), Italie (Fava et al., 2010; Guzzella et al., 2006), Slovénie (Koroša et al., 2016)
Diazinon	Insecticide	0,5 – 100000 / Plusieurs unités	Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), Portugal (Gonçalves et al., 2007)
Diphénylamine	Fongicide	0 – 20000 / Plusieurs unités	Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014)
Diuron	Herbicide	0,5 – 370 / Dizaine	Allemagne (Reh et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Danemark (Balbarini et al., 2020; McKnight et al., 2015), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Cabeza et al., 2012; Hernández et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), France (Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014)
Hexazinone	Herbicide	0 – 589	Europe (Loos et al., 2010)
Imidaclopride	Insecticide	40 max	Espagne (Hernández et al., 2008)
Isoproturon	Herbicide	2,54 – 890 / Dizaine	Allemagne (Reh et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Danemark (McKnight et al., 2015), Espagne (Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), France (Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012)
Métaldéhyde	Molluscicide	1000 max	Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014)
Métolachlore	Herbicide	0,5 – 950 / Dizaine	Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Herrero-Hernández et al., 2020; Hildebrandt et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), France (Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Slovénie (Cerar and Mali, 2016; Koroša et al., 2016)
<i>Métolachlore ESA et OXA</i>	Métabolites	12 – 4800 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reemtsma et al., 2013; Reh et al., 2013), France (Amalric et al., 2013), Suisse (Kiefer et al., 2019)
Propiconazole	Fongicide	33,3 – 140 / Dizaine	Angleterre (Lapworth et al., 2015), France (Lopez et al., 2015), Suisse (Creusot et al., 2020)
Simazine	Herbicide	5 – 700 / Plusieurs dizaines	Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Danemark (McKnight et al., 2015), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Bono-Blay et al., 2012; Hernández et al., 2008; Hildebrandt et al., 2008; Köck-Schulmeyer et al., 2014), Europe (Loos et al., 2010), France (Berho et al., 2013; Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015), Italie (Fava et al., 2010), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014), Slovénie (Cerar and Mali, 2016; Koroša et al., 2016)
Terbutylazine	Herbicide	0,5 – 716 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), Danemark et Suède (Kuster et al., 2010), Espagne (Cabeza et al., 2012; Hernández et al., 2008; Herrero-Hernández et al., 2020; Hildebrandt et al., 2008), Europe (Loos et al., 2010), Italie (Fava et al., 2010; Guzzella et al., 2006), Portugal (Gonçalves et al., 2007), Slovénie (Cerar and Mali, 2016; Koroša et al., 2016)

BAM: 2,6-dichlorobenzamide, DEA: déséthylatrazine, DEDIA: déséthyl-déisopropylatrazine, DEET : N,N-diethyl-meta-toluamide, DIA: déisopropylatrazine, ESA: acides sulfonique, OXA: acides oxanilique

Tableau 3. Top 25 des pharmaceutiques et TP/métabolites (*en italique*) présents dans les eaux souterraines en France et en Europe, les plus reportés dans la littérature.

Polluant	Famille	Gamme de concentration / Moyennes (ng L⁻¹)	Pays (Références)
<i>10,11-epoxycarbamazépine</i>	Métabolite	1,07 – 33,7 / Dizaine	Espagne (Cabeza et al., 2012; López-Serna et al., 2013), France (Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Suisse (Huntscha et al., 2012)
<i>Acide clofibrrique</i>	Métabolite	11,8 – 147 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Müller et al., 2012; Reh et al., 2013; Wolf et al., 2012), Espagne (López-Serna et al., 2013)
<i>Acide salicylique</i>	Métabolite	1 – 1000 / Plusieurs dizaines	Espagne (Cabeza et al., 2012; López-Serna et al., 2013), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)
Aténolol	Bêtabloquant	5 – 17 / Plusieurs unités	Allemagne (Reh et al., 2013), Espagne (Cabeza et al., 2012), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014)
Bézafibrate	Antidiabétique	1,42 – 68,4 / Plusieurs unités	Allemagne (Reh et al., 2013), Espagne (Cabeza et al., 2012), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014)
Carbamazépine	Antiépileptique	0,19 – 3600 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), Angleterre (Lapworth et al., 2015), Angleterre et Pays de Galles (Katya Manamsa et al., 2016), Espagne (Cabeza et al., 2012), Europe (Loos et al., 2010), Finlande (Ahkola et al., 2017), France (Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012), Royaume-Uni (Stuart et al., 2014), Slovénie (Cerar and Mali, 2016; Koroša et al., 2016), Suisse (Kahle et al., 2009)
Clarithromycine	Antibiotique	8,7 – 42 / Dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), France (Lopez et al., 2015)
Diclofénac	Anti-inflammatoire non-stéroïdien	3,1 – 120 / Dizaine	Allemagne (Einsiedl et al., 2010; Reh et al., 2013), Espagne (Cabeza et al., 2012; López-Serna et al., 2013; Teijon et al., 2010), Europe (Loos et al., 2010), France (Lopez et al., 2015; Rabiet et al., 2006; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014), Luxembourg (Banzhaf et al., 2012)
Ibuprofène	Anti-inflammatoire non-stéroïdien	3 – 395 / Dizaine	Allemagne (Reh et al., 2013), Europe (Loos et al., 2010), France (Lopez et al., 2015), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014)
Kétoprofène	Anti-inflammatoire non-stéroïdien	2,8 – 2886 / Plusieurs dizaines	Europe (Loos et al., 2010), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)
Lamotrigine	Antidépresseur	70	Allemagne (Bollmann et al., 2016)
Metformine	Antidiabétique	9,9 – 1577 / Dizaine	France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)
Métoprolol	Bêtabloquant	0,3 – 73,7 / Plusieurs unités	Allemagne (Reh et al., 2013), Finlande (Ahkola et al., 2017), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)
Morphine	Analgésique	3	France (Lopez et al., 2015)
<i>N-acetyl-sulfaméthoxazole</i>	Métabolite	1,4 – 5,5 / Plusieurs unités	Espagne (García-Galán et al., 2010; López-Serna et al., 2013)
<i>N-desméthylvenlafaxine</i>	Métabolite	1,5 – 62 / Dizaine	France (Lopez et al., 2015), Suisse (Huntscha et al., 2012)
<i>O-Desméthyltramadol</i>	Métabolite	50 max / Dizaine	France (Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012)
Oxazépam	Anxiolytique	10 – 42 / Plusieurs unités	France (Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)

Paracétamol	Anti-inflammatoire non-stéroïdien	10,3 – 35000 / Centaine	Allemagne (Reh et al., 2013), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012)
Phénazone	Analgésique	10 – 6214 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), France (Lopez et al., 2015), Pays-Bas (ter Laak et al., 2012)
Primidone	Antiépileptique	1,6 – 397,3 / Dizaine	Allemagne (Reh et al., 2013), Espagne (Cabeza et al., 2012), Suisse (Kahle et al., 2009)
Propranolol	Bêtabloquant	1,8 – 20 / Plusieurs unités	France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011)
Sulfaméthoxazole	Antibiotique	0,2 – 43 / Plusieurs unités	Allemagne (Reh et al., 2013), Espagne (Cabeza et al., 2012), Europe (Loos et al., 2010), Finlande (Ahkola et al., 2017), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014)
Tramadol	Antalgique	176 max / Dizaine	France (Lopez et al., 2015)
Triméthoprim	Antibiotique	1,4 – 195 / Plusieurs dizaines	Allemagne (Reh et al., 2013), France (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), France Outre-Mer (Vulliet et al., 2014)

En ce qui concerne les pesticides (Tableau 2), les concentrations varient de quelques ng L^{-1} à des dizaines de $\mu\text{g L}^{-1}$. Ce sont les herbicides qui sont les plus fréquemment reportés. L'atrazine et son principal métabolite, la DEA, sont présents à des concentrations équivalentes (jusqu'à 42 et 34 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement), alors que la DIA et la DEDIA sont généralement retrouvées à des concentrations plus faibles (jusqu'à 2,4 et 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement). Il en est de même pour les alachlore ESA et OXA dont les concentrations généralement retrouvées (jusqu'à 5,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) sont inférieures à celles de l'alachlore (jusqu'à 18 $\mu\text{g L}^{-1}$). En revanche, les métolachlore ESA et OXA semblent être retrouvés à des concentrations plus élevées (jusqu'à 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$) que la molécule parente (jusqu'à 1 $\mu\text{g L}^{-1}$). Les pharmaceutiques sont généralement présents à quelques ng L^{-1} (Tableau 3), bien que certains composés soient quantifiés jusqu'à quelques $\mu\text{g L}^{-1}$ comme la carbamazépine, le kétoprofène ou encore le paracétamol. En général, les TP/métabolites ont des concentrations inférieures aux molécules parentes comme le cas 10,11-époxicarbamazépine / carbamazépine (jusqu'à 34 et 3600 ng L^{-1} respectivement) ou encore N-acétyl-sulfaméthoxazole / sulfaméthoxazole (jusqu'à 6 et 43 ng L^{-1} respectivement). En revanche, les acides clofibrrique et salicylique sont retrouvés à des concentrations plus importantes (jusqu'à 147 et 1000 ng L^{-1} respectivement) que leur molécule parente qui ne sont pas ou peu détectés/recherchés dans les eaux souterraines.

D'une manière générale, moins d'études portent sur la présence de pharmaceutiques dans les eaux souterraines en comparaison aux pesticides.

Il apparaît donc qu'un grand nombre de contaminants sont présents dans les eaux souterraines en Europe, parfois même à des concentrations du même ordre de grandeur que dans les eaux de surface. En ce qui concerne les pesticides, la situation ne semble pas s'être améliorée en France sur les dernières décennies, comme l'illustre la Figure 6 qui représente la concentration moyenne en pesticides dans les eaux souterraines en 2007 et 2014.

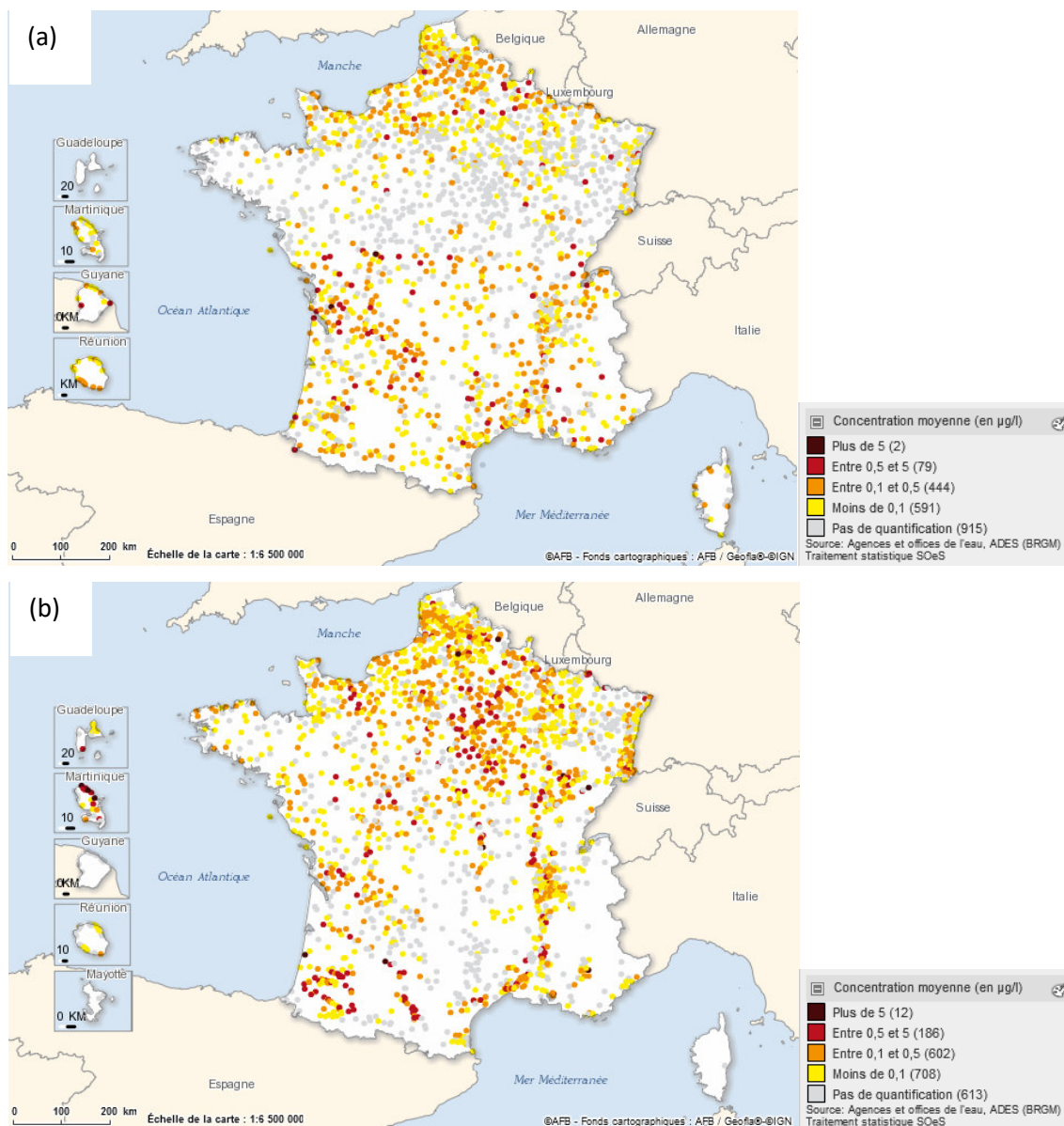


Figure 6. Concentration moyenne en pesticides dans les eaux souterraines (a) en 2007 et (b) en 2014. (www.cartograph.eaufrance.fr/donnees/1130411/2014)

Propriétés physico-chimiques et transfert

La présence et le devenir des polluants dans les sols et aquifères souterrains dépendent d'un certain nombre de facteurs tels que les propriétés physico-chimiques des composés, celles du système sol-aquifère (la teneur en matière organique, la texture et la perméabilité du sol) et les caractéristiques des sites considérés (la profondeur de l'eau souterraine, les volumes et intensités des précipitations, les conditions géologiques, etc) (Akay Demir et al., 2019; Burri et al., 2019; Jurado et al., 2019; Lapworth et al., 2012; Meffe and de Bustamante, 2014; Postigo and Barceló, 2015).

Les paramètres utilisés pour évaluer la mobilité des contaminants sont généralement la solubilité dans l'eau (S) et le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}), communément

exprimé $\log K_{ow}$. Généralement, les composés qui ont un $\log K_{ow} > 4$ sont considérés comme hydrophobes et à faible mobilité. Au contraire, ceux qui ont un $\log K_{ow} < 1$ sont considérés comme hydrophiles et mobiles. Il est également important de prendre en compte les formes ionisées (cationiques ou anioniques) qui peuvent être prépondérantes au pH de l'eau souterraine. Dans ce cas, le $\log D_{ow}$, qui est le coefficient de partage octanol-eau dépendant du pH, semble plus approprié pour prédire le comportement des substances ionisées (Jurado et al., 2019; Meffe and de Bustamante, 2014; Wells, 2006).

En ce qui concerne les pesticides, l'indice d'ubiquité des eaux souterraines (GUS) (Gustafson, 1989) est un paramètre typique pour évaluer leur potentiel de lessivage. Il est estimé comme suit :

$$GUS = \log (DT50) \times (4 - \log (K_{oc}))$$

avec DT50 le temps de demi-vie dans le sol en jour et K_{oc} le coefficient de partage (mg L^{-1}) entre le carbone organique du sol et l'eau. Si l'indice GUS est $< 1,8$, les pesticides sont classés comme "non lessivables". Si l'indice GUS est $> 2,8$, les pesticides sont classés comme "probablement lessivables" (Dabrowski et al., 2014).

D'autres systèmes de scores ont été et sont encore actuellement mis au point pour évaluer la probabilité d'un contaminant à se trouver dans les eaux souterraines (Ki and Ray, 2015) comme les indices WHP (Dabrowski et al., 2014) et YASGEP-P (Akay Demir et al., 2019). Les lignes directrices REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) (European Chemicals Bureau, 2003) fournissent également des indicateurs pour les polluants persistants. Pour une durée de demi-vie dans l'eau > 40 jours, le composé est considéré comme persistant. Si elle est > 120 jours, le composé est très persistant.

Les processus principaux qui déterminent les devenir des contaminants dans les eaux souterraines sont la sorption sur les matières organiques et les minéraux argileux, ainsi que la biodégradation et la biotransformation (Jurado et al., 2019; Lapworth et al., 2012; Stuart et al., 2012; Valhondo et al., 2018). Les processus d'adsorption dépendent, entre autre, de l'état d'ionisation d'une substance donnée et du type de surface. Les composés chargés positivement ont tendance à s'adsorber sur des surfaces chargées négativement comme les argiles, tandis que les composés chargés négativement ont tendance à s'adsorber sur des surfaces chargées positivement comme les oxydes de fer (Valhondo et al., 2015). Les substances neutres, quant à elles, ont une affinité pour la matière organique solide. Cependant, l'adsorption est réversible et ne fait que retarder le transport des contaminants (Greskowiak et al., 2017). C'est donc la dégradation microbienne qui explique

principalement l'atténuation des composés dans les eaux souterraines. Dans ce cas, les conditions d'oxydo-réduction jouent un rôle prépondérant. La plupart des contaminants sont donneurs d'électrons et peuvent donc subir une oxydation par métabolisme microbien (Meffe and de Bustamante, 2014), ceci étant favorisé dans des conditions aérobies (Watanabe et al., 2010).

A.3 - Les sources potentielles de contamination des eaux souterraines

Les sources de contamination en pesticides et pharmaceutiques dans l'environnement sont de deux sortes : les sources diffuses et les sources ponctuelles. Les sources diffuses sont généralement responsables d'une contamination étendue mais modérément intense, tandis que les problèmes de contamination localisée mais plus intense proviennent des sources ponctuelles (Figure 7) (Burri et al., 2019; Gaston et al., 2019; Jurado et al., 2012; Kurwadkar, 2017; Lapworth et al., 2012; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012).

Les sources diffuses

Les sources diffuses ont un potentiel élevé d'atténuation naturelle dans l'environnement, mais étant donné que les liens directs avec le « pollueur » sont moins évidents que pour les sources ponctuelles, c'est un véritable défi de surveiller et d'évaluer leurs impacts sur les eaux souterraines (Ritter et al., 2002).

- Application de pesticides

L'épandage de pesticides sur les terres agricoles, l'horticulture, l'entretien des parcs, des jardins et des terrains de golf ainsi que l'entretien des infrastructures urbaines sont autant de sources de pesticides dans l'environnement et les eaux souterraines.

- Epandage de fumier et application de biosolides provenant des boues d'épuration

L'épandage à la surface du sol de fumier et de biosolides provenant du traitement des boues d'épuration fait partie de la stratégie de gestion des déchets et présente également l'avantage d'améliorer les niveaux de nutriments dans le sol. Cependant, l'élimination incomplète de certains composés pendant le traitement des eaux usées ainsi que l'administration d'antibiotiques vétérinaires au bétail peut entraîner une contamination des eaux souterraines par infiltration à travers le sol après l'épandage.

- Les échanges naturels entre eaux de surface et eaux souterraines

Les eaux de surface présentent une plus large gamme de polluants et à de plus grandes concentrations que les eaux souterraines. En conséquence, les échanges entre eaux de surface et eaux souterraines peuvent être à la source de contaminations de ces dernières. Ce processus est particulièrement important dans les aquifères situés sous les cours d'eau et à proximité de ceux-ci.

- Eaux de pluie et eaux de ruissellement urbain

Les infiltrations naturelles et aménagées des eaux de pluies et des eaux de ruissellement urbain peuvent apporter un grand nombre de polluants dans les eaux souterraines (Müller et al., 2020; Spahr et al., 2020). Dans le cas des infiltrations aménagées, le passage à travers le sol étant accéléré, les phénomènes naturels d'atténuations sont écourtés.

- Dépôt atmosphérique

Les dépôts de polluants atmosphériques peuvent être secs (sédimentation) ou humides (pluie). Une fois déposés, les polluants peuvent être ré-émis dans l'atmosphère et/ou atteindre les milieux aquatiques, y compris les eaux souterraines. Ainsi, un polluant peut parcourir de très grandes distances conduisant à une contamination loin du « pollueur ».

Les sources ponctuelles

- Les eaux usées domestiques, industrielles et des hôpitaux

Les substances potentiellement rejetées dans l'environnement sont très variées selon l'origine de l'eau usée. Les eaux usées sont considérées comme l'une des sources ponctuelles de contamination du milieu aquatique les plus importantes, en particulier dans les régions où le traitement des eaux usées est mal réglementé et rudimentaire, voire inexistant. Et même lorsque les systèmes de traitement sont bien développés, l'élimination de certains composés est incomplète. Les eaux usées peuvent donc apporter un grand nombre de polluants pharmaceutiques ou pesticides dans les eaux de surface puis les eaux souterraines.

L'utilisation d'eau recyclée pour l'irrigation peut contribuer à la propagation de polluants dans l'environnement (Karnjanapiboonwong et al., 2011; McEachran et al., 2016; Turner et al., 2019).

- Les pratiques de recharges artificielles

Elles désignent l'utilisation d'eau de surface (y compris les eaux usées traitées et les eaux de surface pas ou partiellement traitées) pour recharger artificiellement un aquifère (systèmes d'infiltrations des eaux de pluies dans les zones urbaines, procédés de filtration sur berge, introduction directe dans les puits). Ces pratiques sont utilisées mondialement dans le but de produire de l'eau potable et d'accroître les ressources en eau dans les zones arides et semi-arides. Cependant, la recharge artificielle peut dans certains cas court-circuiter les mécanismes naturels d'atténuation dans le sol et dans la zone non saturée, ce qui peut entraîner une contamination à long terme des ressources en eau souterraine. Cette pratique étant l'objet d'étude du projet FROG, elle sera développée dans la Partie C.

- Les sites d'enfouissement des déchets

Ils se sont avérés être d'importantes sources de contamination des eaux souterraines pendant de nombreuses années et continuent de l'être aujourd'hui, en partie à cause des pratiques de construction des sites d'enfouissement, de gestion des déchets et, dans certains cas, de mauvais choix quant à leur emplacement. Même si en Europe les pratiques d'enfouissement sont modernes, il existe actuellement encore peu de réglementation dans les pays en développement concernant la protection des eaux souterraines sous les sites d'enfouissement.

- Les fosses septiques

Les nappes phréatiques peu profondes sont particulièrement vulnérables à la contamination par les fosses septiques. Il est actuellement très difficile de surveiller et de réguler la contamination par les fosses septiques en raison de leur grand nombre, et de leur utilisation généralisée en milieu rurale. Bien que les concentrations à proximité des sources puissent être élevées, il existe un fort potentiel de dilution et d'atténuation ce qui implique que la contamination des eaux souterraines par ce type de source est faible à l'échelle régionale.

- Les élevages intensifs qui sont à la source de polluants résiduels

Ils deviennent des sources potentiellement importantes dans certaines parties de l'Europe où l'élevage intensif du bétail est de plus en plus courant. Une proportion importante d'antibiotiques et d'hormones (et leurs TPs) administrés au bétail peut être retrouvé dans les eaux souterraines.

- Les cimetières

Des études récentes ont reporté la présence de pharmaceutiques dans les eaux souterraines proches des cimetières (Paíga and Delerue-Matos, 2016).

- Les déversoirs d'orage
- Les sites d'enfouissement de cadavres de bétail

L'enfouissement fait parti des méthodes conventionnelles d'élimination des cadavres d'animaux. Cependant, ces pratiques peuvent avoir un impact sur les eaux souterraines situées en dessous (Yuan et al., 2013).

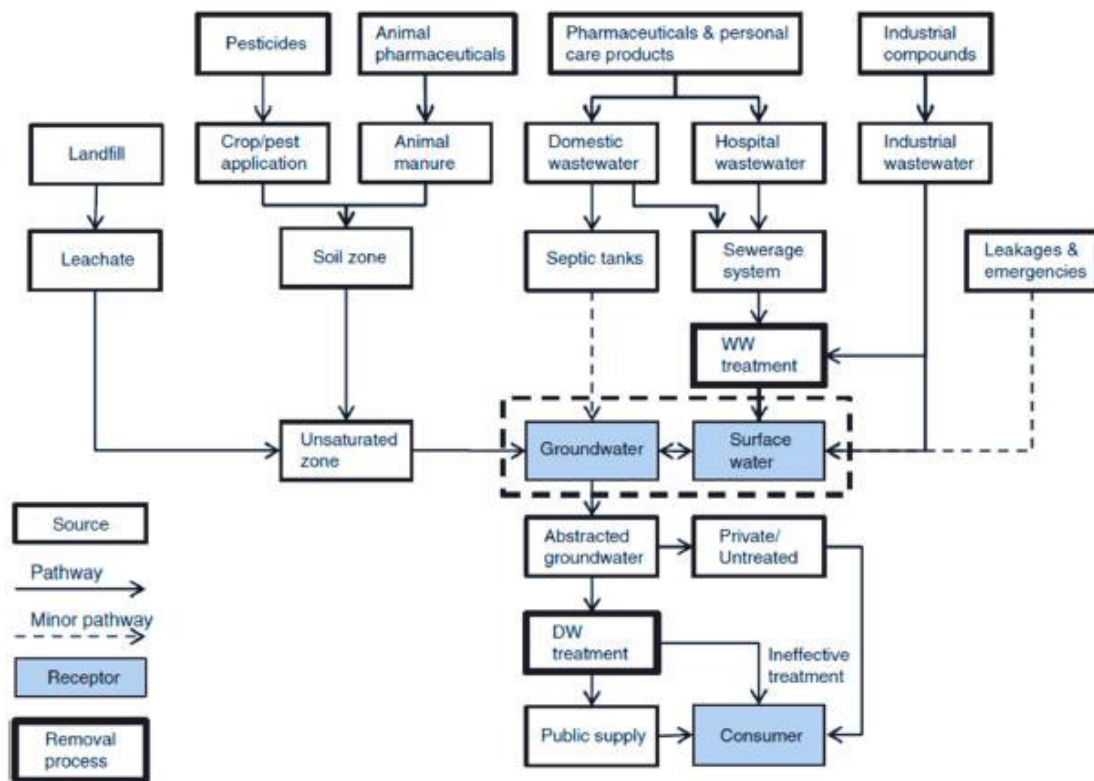


Figure 7. Sources de contamination par les polluants émergents et voies d'entrée vers les récepteurs (Gaston et al., 2019).

A.4 - Normes et surveillance

Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et valeurs seuils

En Europe, la DCE (European Commission, EC, 2000) établit un cadre pour une politique générale sur l'eau. Elle vise à protéger les ressources en eau, en terme de qualité et de quantité, et fixe des objectifs environnementaux afin de garantir le bon état des masses

d'eaux de l'UE par une procédure formelle jusqu'en 2027. Elle demande aux États Membres de gérer l'eau selon une approche écosystémique intégrée en considérant que toutes les eaux et leurs écosystèmes sont interdépendants.

La Directive Fille sur les Eaux souterraines (European Commission, EC, 2006) et la révision de ses annexes de 2014 (European Commission, EC, 2014) est une « sous directive » de la DCE. Elle définit les objectifs de prévention ou de limitation des apports de polluants dans les eaux souterraines et établit des normes de qualité pour les nitrates et pesticides (Annexe I), ainsi qu'une liste de substances pour lesquels les Etats Membres de l'UE devraient fixer des valeurs seuils (Annexe II). Bon nombre des valeurs seuils ont trait à la protection des récepteurs de l'eau souterraine comme les rivières, les écosystèmes terrestres tributaires de l'eau souterraine ou les sources d'approvisionnement en eau potable. Pour de nombreux contaminants « classiques », suffisamment d'informations sont disponibles sur les voies de contamination et leur toxicité. Cependant, il existe encore trop peu d'informations concernant les polluants émergents (Gaston et al., 2019; Lapworth et al., 2012).

Etant donné le manque de connaissance sur les polluants émergents, un grand nombre d'entre eux ne font pas l'objet d'une surveillance systématique dans les eaux souterraines (Lamastra et al., 2016). De plus, il a déjà été démontré que les polluants présents dans les eaux souterraines peuvent différer de ceux présents dans les eaux de surface en terme de natures, de fréquences de détection et de concentrations (Focazio et al., 2008; Vulliet and Cren-Olivé, 2011). Ainsi, il apparaît inapproprié d'utiliser les listes de substances à surveiller développées pour les eaux de surface. C'est pour cela que le Groupe de Travail sur la Stratégie Commune de Mise en œuvre pour les Eaux souterraines (CIS WGGW, 2018) a défini un processus d'élaboration d'une liste de surveillance volontaire des eaux souterraines à l'échelle européenne (Gaston et al., 2019; Lapworth et al., 2019).

La réglementation de certains groupes clés de substances organiques, tels que les pesticides, est en place depuis plus de 20 ans dans l'UE (European Commission, EC, 1998, 2006). Cependant, la grande majorité des composés organiques anthropiques, bien que couverts par les exigences de la directive de la Commission européenne sur les eaux souterraines en matière de prévention et de limitation des apports aux eaux souterraines, n'ont été reconnus que récemment et sont souvent non réglementés.

Actuellement, des valeurs seuils sont fixées uniquement pour les nitrates et les pesticides (Tableau 4) :

Tableau 4. Normes de qualité des eaux souterraines (tableau tiré de l'Annexe I de La Directive Fille sur les Eaux souterraines (European Commission, EC, 2006)).

Pollutant	Quality standards
Nitrates	50 mg/l
Active substances in pesticides, including their relevant metabolites, degradation and reaction products (1)	0,1 µg/l 0,5 µg/l (total) (2)

(1) 'Pesticides' means plant protection products and biocidal products as defined in Article 2 of Directive 91/414/EEC and in Article 2 of Directive 98/8/EC, respectively.

(2) 'Total' means the sum of all individual pesticides detected and quantified in the monitoring procedure, including their relevant metabolites, degradation and reaction products.

Organismes de surveillance en France, fréquence, méthodes

En France, l'état quantitatif des eaux souterraines est surveillé par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) et la DREAL/DRIEE (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement / Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Énergie) (et collectivités). En 2015, le niveau des nappes est surveillé par 1738 stations. Les états physico-chimiques et qualitatifs sont, quant à eux, surveillés par les Agences de l'eau et les Offices de l'eau (et collectivités). Le suivi de la qualité n'a commencé à être organisé qu'à partir de 1987 mais en 2015, 2356 stations surveillaient la qualité des eaux souterraines (ONEMA-OIEau, 2013; www.eaufrance.fr).

Les fréquences de prélèvements sont généralement semestrielles (printemps et automne), mais des prélèvements plus fréquents, jusqu'à 4 par an et plus, commencent à être mis en place. En 1970, 48 paramètres étaient surveillés en France, contre plus d'un millier aujourd'hui. La surveillance couvre la physico-chimie, la microbiologie, la recherche et la quantification de polluants chimiques et le suivi quantitatif (www.eaufrance.fr).

Que ce soit par les organismes cités plus haut ou dans la littérature académique, les modes d'échantillonnages les plus répandus pour les eaux souterraines en Europe sont les prélèvements ponctuels (Balbarini et al., 2020; Blanchoud et al., 2020; Bollmann et al., 2016; Bono-Blay et al., 2012; Cabeza et al., 2012; Chen et al., 2019a; García-Galán et al., 2010; Gonçalves et al., 2007; Guzzella et al., 2006; Hensen et al., 2018; Hernández et al., 2008; Herrero-Hernández et al., 2020; Hildebrandt et al., 2008; Hintze et al., 2020; Huntscha et al., 2012; Jurado et al., 2014; Kahle et al., 2009; Kiefer et al., 2019; Köck-Schulmeyer et al., 2014; Kowal et al., 2013; Kuster et al., 2010; Lapworth et al., 2015, 2018; Loos et al., 2010; Lopez et al., 2015; López-Serna et al., 2013; Katya Manamsa et al., 2016; Müller et al., 2011, 2012; Pazikowska-Sapota et al., 2020; Pitarch et al., 2016; Reemtsma et al., 2013; Reh et al.,

2013; Stuart et al., 2014; ter Laak et al., 2012; Valhondo et al., 2018; Vulliet et al., 2014; Vulliet and Cren-Olivé, 2011; Wilske et al., 2020; Wolf et al., 2012). Ils consistent au prélèvement d'un volume d'eau souterraine par le biais d'un puit de forage. Les volumes prélevés sont plus ou moins importants selon les capacités d'échantillonnages et de transport, et selon les limites de détections à atteindre. Cependant, ce mode d'échantillonnage manque de représentativité temporelle étant donné qu'il n'intègre pas les événements de pollution qui peuvent avoir lieu entre deux périodes d'échantillonnage données. De plus, les polluants présents dans les eaux souterraines le sont généralement à des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} voire du pg L^{-1} , ce qui rend leur détection difficile avec les méthodes analytiques actuelles.

Il s'avère que les eaux souterraines sont un enjeu à la fois vital et stratégique très important. Il devient donc de plus en plus urgent de renforcer leur protection ainsi que leur surveillance. Cependant, les moyens actuellement mis en œuvre pour leur surveillance semblent peu adaptés en terme de fréquence et de mode d'échantillonnage.

Pour gagner à la fois en sensibilité et en représentativité, il pourrait être pertinent, en complément des prélèvements ponctuels, de déployer des échantillonneurs passifs dans les eaux souterraines.

B - L'échantillonnage passif

Les échantillonneurs passifs sont de petits dispositifs exposés *in situ* qui accumulent des micropolluants pendant la durée d'exposition. En comparaison au prélèvement ponctuel, ils permettent d'avoir une meilleure représentativité temporelle. De plus, les micropolluants étant accumulés sur l'échantillonneur, ils permettent d'abaisser les limites de détections généralement obtenues avec les prélèvements ponctuels.

B.1 - Historique et théorie

Historique

Un certain nombre d'échantillonneurs passifs sont disponibles depuis plus de quarante-cinq ans pour la surveillance de composés chimiques dans différents milieux environnementaux (air, sols, sédiments et eau). Historiquement, ces dispositifs ont été utilisés à l'échelle mondiale pour surveiller les produits chimiques ou les polluants atmosphériques sur les lieux de travail. L'utilisation d'échantillonneurs passifs pour la surveillance des polluants dans les sédiments, les sols et l'eau est plus récente, mais prend de plus en plus d'ampleur au niveau international. Depuis plus de deux décennies, plusieurs dispositifs d'échantillonnage passif ont été mis au point pour la surveillance des contaminants organiques et inorganiques dans les milieux aquatiques. Il est désormais reconnu que ces dispositifs peuvent jouer un rôle important pour la surveillance de la qualité des eaux. En effet, ils ont été recommandés par la Commission Européenne pour la surveillance chimique des eaux de surface (European Commission, Guidance Document no. 19, 2009) ainsi que pour le milieu marin (European Commission, EC, 2008), puis dans la directive fille de la DCE (European Commission, EC, 2013) comme méthodes complémentaires pour améliorer le niveau de confiance des données de surveillance des eaux par rapport aux méthodes classiques de prélèvement ponctuel. En effet, les données obtenues à partir des échantillonneurs passifs peuvent être utilisées en complément de celles obtenues par prélèvement ponctuel afin de consolider la vérification du respect des Normes de Qualité Environnementale (NQE), ou pour évaluer les tendances de la pollution à long terme. L'utilisation de cette approche combinée permet également d'améliorer l'évaluation des risques et ainsi d'aider à la décision de prise de mesures correctives potentiellement coûteuses (Brack et al., 2017; Jones et al., 2015; Miège et al., 2015; Mills et al., 2014).

Théorie

Les échantillonneurs accumulatifs fonctionnent sur le principe d'un transfert dans le temps de contaminants d'une phase aqueuse vers une phase réceptrice. Les échantillonneurs qui exercent un travail mécanique pour amener les contaminants présents dans la phase aqueuse vers la phase réceptrice sont dits « actifs ». Au contraire, ceux qui reposent sur la diffusion ou l'advection environnementale sont dits « passifs » (Vrana et al., 2001, 2005). Lorsqu'un échantillonneur est introduit dans l'environnement, l'adsorption des contaminants se fait de façon linéaire ou pseudo-linéaire avec le temps (régime cinétique) et diminue à mesure que la phase entre en équilibre thermodynamique avec l'environnement (régime d'équilibre) (Charriau et al., 2016; Roll and Halden, 2016; Söderström et al., 2009; Taylor et al., 2019) (Figure 8).

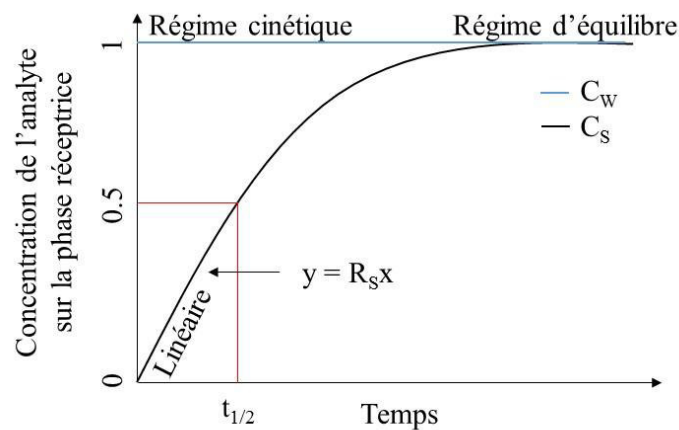


Figure 8. Courbe d'accumulation d'un analyte sur un échantillonneur passif.

Les échantillonneurs qui permettent de déterminer la concentration d'un contaminant en fonction de la concentration à l'équilibre sont appelés "échantillonneurs à l'équilibre" (Vrana et al., 2005). Un "échantillonneur intégratif" est un échantillonneur conçu pour fonctionner en régime cinétique, la concentration dans l'environnement étant décrite en fonction du taux d'échantillonnage R_s et du temps (Figure 8). Les échantillonneurs à l'équilibre fournissent une concentration moyenne pondérée dans le temps qui suit et atténue les changements de la concentration observée dans l'environnement. Au contraire, les échantillonneurs intégratifs permettent de déterminer une concentration moyenne intégrée dans le temps sur toute la période d'échantillonnage. Ils permettent à la fois de prendre en compte les variations des concentrations moyennes des contaminants au cours de la période d'échantillonnage, et d'éviter les sur- ou sous-représentations (Alvarez et al., 2004; Vrana et

al., 2005). Les limites de détections obtenues avec les échantillonneurs intégratifs sont inférieures à celles obtenues avec les prélèvements ponctuels, ceci étant dû à l'accumulation des contaminants sur la phase réceptrice, conduisant à une pré-concentration (Roll and Halden, 2016).

Les échantillonneurs passifs en général fonctionnent sur un modèle cinétique d'ordre 1 (Vrana et al., 2005). Les échanges cinétiques entre l'eau et la phase réceptrice sont décrits selon l'équation suivante :

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

où C_s est la concentration (ng g^{-1}) de l'analyte dans la phase réceptrice à un temps t d'exposition en jours, C_w est la concentration (ng L^{-1}) de l'analyte dans l'eau, et k_1 ($\text{L g}^{-1} \text{jour}^{-1}$) et k_2 (jour^{-1}) sont les constantes d'adsorption et de désorption respectivement.

Lorsqu'un échantillonneur passif est introduit dans l'eau, la concentration de l'analyte dans la phase réceptrice augmente linéairement (ou pseudo-linéairement) et le taux de désorption k_2 est négligeable comparé au taux d'adsorption k_1 . L'équation (1) se réduit alors en l'équation (2) :

$$C_s(t) = C_w k_1 t \quad (2)$$

La période pendant laquelle on peut supposer que l'accumulation est linéaire est appelée "régime cinétique" (Figure 8). Elle est généralement acceptée pour une durée inférieure ou égale au moment où l'échantillonneur atteint 50 % de sa concentration d'équilibre (Vrana et al., 2006). Pour obtenir une relation avec le taux d'échantillonnage R_s au lieu du taux d'adsorption k_1 , l'équation (2) peut être réécrite en :

$$M_s(t) = C_w R_s t \quad (3)$$

où M_s est la masse (ng) de l'analyte accumulée sur la phase réceptrice et la constante R_s (L jour^{-1}) est le taux d'échantillonnage qui peut être décrit comme le volume d'eau par jour d'exposition qu'un échantillonneur passif peut extraire de son analyte.

B.2 - Les échantillonneurs passifs intégratifs

Nous nous intéressons uniquement aux échantillonneurs passifs de type intégratifs car comme nous l'avons vu, ils permettent à la fois de prendre en compte les variations des concentrations moyennes des contaminants au cours de la période d'échantillonnage, et d'éviter les sur- ou sous-représentations.

Les échantillonneurs passifs intégratifs pour les milieux aquatiques

Pour les composés organiques non polaires il existe un certain nombre d'échantillonneurs passifs intégratifs. Parmi les plus connus, on peut citer le ceramic dosimeter, le MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating), le silicon rubber et le SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) (ATTENA, 2013; Booij et al., 2016; Taylor et al., 2019; Verreydt et al., 2010; Vrana et al., 2005; Zabiegała et al., 2010).

Pour les composés organiques polaires, il existe d'autres échantillonneurs passifs intégratifs, dont certains présentent l'avantage de pouvoir adsorber, selon leur configuration, aussi bien des composés organiques polaires que des composés organiques non polaires, ou bien des métaux. Le Tableau 5 présente des exemples d'échantillonneurs passifs intégratifs les plus retrouvés dans la littérature.

Tableau 5. Exemples d'échantillonneurs passifs les plus retrouvés dans la littérature pour les composés organiques polaires dans les milieux aquatiques, et déploiement dans les eaux souterraines (ATTENA, 2013; Gong et al., 2018; Verreydt et al., 2010; Vrana et al., 2005; Zabiegała et al., 2010).

Echantillonneur	Construction	Analytes	Références eaux souterraines
Chemcatcher® (Charriau et al., 2016; Lissalde et al., 2016)	Développé en 2000. Disque d'extraction Empore™ de 47 mm, couvert ou non par une membrane limite de diffusion, le tout immobilisé dans un boîtier en polycarbonate ou PTFE.	Métaux, organiques polaires et non polaires	(Semi-)quantitatif (Ahkola et al., 2017; Page et al., 2014)
DGT (Guibal et al., 2019)	Développé en 1994, généralement composé d'une membrane limite de diffusion, d'une épaisse couche d'hydrogel diffusif et d'une phase réceptrice. Version organique depuis 2012 (o-DGT).	Métaux, organiques polaires et non polaires	/
Granules de charbon actif	Granules introduites dans des poches en maille d'acier inoxydable, fixées à un fil épais	Organiques polaires	Qualitatif (Cerar and Mali, 2016; Mali et al., 2017)
POCIS (Godlewska et al., 2020)	Sorbant solide maintenu entre deux membranes limite de diffusion en PES, elles-mêmes maintenues entre deux anneaux en acier inoxydable. Il existe deux configurations: le pesticide-POCIS et le pharmaceutical-POCIS	Organiques polaires	Qualitatif (Soulier et al., 2016) (Semi-)quantitatif (Berho et al., 2013; Marmonier et al., 2013; Metcalfe et al., 2011)

DGT: Diffusive Gradient in Thin Film, PES: polyéthersulfone, POCIS: Polar Organic Chemical Integrative Sampler, PTFE: polytétrafluoroéthylène

Les échantillonneurs passifs intégratifs basés sur l'utilisation de disques d'extraction Empore™ (ED-based samplers)

Le Chemcatcher[®], l'ED-based sampler le plus connu, a été développé et utilisé pour la première fois en 2000 par Kingston et al. (2000) pour les contaminants organiques. C'est l'année d'après que Persson et al. (2001) reportèrent pour la première fois l'utilisation de Chemcatcher[®] pour les composés inorganiques (Charriau et al., 2016; Lissalde et al., 2016). Il est composé d'un disque d'extraction Empore™ de 47 mm qui peut être couvert ou non par une membrane limite de diffusion (Gong et al., 2018). Le tout est immobilisé dans un boîtier en polycarbonate (2^{ème} génération) ou en PTFE (3^{ème} génération) d'environ 7,0 cm de diamètre (<http://www.port.ac.uk/research/chemcatcher/>) (Figure 9).

D'autres ED-based samplers ont été reportés dans la littérature. Au lieu d'être placés dans des boîtiers, les disques sont cette fois immobilisés entre deux plaques en acier inoxydable de 2 mm d'épaisseur, l'une de 7 x 10 cm et l'autre de 7 x 7 cm (Fernandez et al., 2014; Moschet et al., 2015; Mutzner et al., 2019, 2018; Vermeirssen et al., 2013) (Figure 9).



Figure 9. Supports d'ED-based samplers ; (a) Chemcatcher[®] 2^{ème} génération, (b) Chemcatcher[®] 3^{ème} génération (<http://www.port.ac.uk/research/chemcatcher/>), et (c) plaques en acier inoxydable (Moschet et al., 2015).

Il existe plusieurs types de disques d'extraction Empore™ permettant l'adsorption de métaux et de composés organiques polaires et non polaires. Pour les composés organiques polaires il existe quatre types de disques : Anion-exchange, Atlantic HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), SDB-RPS (StyreneDivinylBenzene-Reverse Phase Sulfonated) et SDB-XC (StyreneDivinylBenzene-eXChange). Les Chemcatcher[®] avec des disques SDB ont été utilisés pour la première fois en 2005.

Les ED-based samplers ont été largement étudiés et déployés pour l'évaluation de la présence de contaminants organiques polaires dans les eaux durant la dernière décennie, principalement des eaux de surface (Tableau 6).

Tableau 6. Déploiement des ED-based samplers dans les eaux pour les composés organiques polaires.

Type d'eau	Composés étudiés	Configuration	Références
Pluviale	Herbicides	SDB-RPS avec et sans membrane Z-bind	(Page et al., 2010)
	Herbicides	SDB-RPS avec et sans membrane Z-bind	(Page et al., 2011)
Souterraine	Herbicides Pharmaceutiques	SDB-RPS avec et sans membrane PES SDB-RPS	(Page et al., 2014) (Ahkola et al., 2017)
Surfaces (lacs, rivières, ruisseaux...)	Pesticides	SDB-XC	(Schäfer et al., 2008b)
	Herbicides	SDB-RPS avec et sans membrane PES	(Stephens et al., 2009)
	Pesticides	SDB-RPS avec et sans membrane Z-bind	(Shaw et al., 2010)
	Herbicides	SDB-RPS avec membrane Z-bind	(D. O'Brien et al., 2011)
	Pesticides, pharmaceutiques	SDB-RPS	(Vermeirssen et al., 2013)
	Néonicotinoïdes	SDB-RPS, SDB-XC et C ₁₈	(Sánchez-Bayo and Hyne, 2014)
	Pesticides	SDB-RPS	(Fernandez et al., 2014)
	Pesticides, pharmaceutiques, composés chimiques industriels, produits de soins corporels et de la vie courante	SDB-RPS avec membrane PES	(Moschet et al., 2015)
	Pesticides	SDB-RPS avec membrane PES	(Münze et al., 2015)
	Pesticides	SDB-RPS avec membrane PES	(O'Brien et al., 2016)
	Herbicides	SDB-RPS avec membrane PES	(Novic et al., 2017)
	Herbicides acides	Anion-exchange avec membrane PES	(Townsend et al., 2018)
	Métaldéhyde	Atlantic HLB avec membrane PES	(Castle et al., 2018)
Pesticides, pharmaceutiques, produits de soins corporels et de la vie courante	Atlantic HLB avec membrane PES	(Rimayi et al., 2019)	
	Hormones	SDB-RPS	(Müller et al., 2019)
Usées	Biocides et pharmaceutiques	SDB-XC, SDB-RPS avec et sans membrane PES	(Vermeirssen et al., 2009)
	Pharmaceutiques, produits de soins corporels et de la vie courante, hormones	Atlantic HLB avec membrane PES	(Petrie et al., 2016a)
	Pesticides, pharmaceutiques	SDB-RPS	(Mutzner et al., 2018)
	Pesticides, pharmaceutiques	SDB-RPS	(Mutzner et al., 2019)

Parmi les échantillonneurs passifs intégratifs existants pour les composés organiques polaires, nous avons choisi l'ED-based sampler pour sa simplicité d'utilisation et son vaste domaine d'application. En effet, un simple conditionnement par immersion du disque d'extraction dans du solvant le rend prêt à l'utilisation, au contraire du DGT ou du POCIS qui nécessitent la préparation de l'hydrogel diffusif dans un cas, et la pesée du sorbant solide mobile dans l'autre cas. De plus, ce sorbant mobile est un désavantage du POCIS car il a déjà été observé que la surface d'échantillonnage est possiblement variable pendant le déploiement, ce qui peut conduire à des résultats peu reproductibles (Mills et al., 2014). Quant au dispositif composé de granules de charbon actif, il ne permet actuellement pas de réaliser de (semi-)quantification.

Cependant, les dimensions des ED-based samplers existants actuellement sont trop importantes pour permettre une introduction aisée dans les puits de forage ou piézomètres généralement utilisés pour atteindre les eaux souterraines. En effet, comme nous l'avons vu, le Chemcatcher[®] a un diamètre d'environ 7 cm, les plaques en acier inoxydable mesurent 7 cm de largeur alors que les puits usuels ont un diamètre d'environ 5,5 cm. En conséquence, la conception d'un nouvel ED-based sampler aux dimensions adaptées sera primordiale. Ceci sera développé dans le Chapitre 2, Partie A.

B.3 - La (semi-)quantification par échantillonnage passif

De nombreux articles portent sur la (semi-)quantification de contaminants organiques polaires avec des ED-based samplers dans les eaux de surface (Tableau 6). Mais bien que leur principal avantage soit justement la pré-concentration, le déploiement d'ED-based samplers (et d'échantillonneurs passifs intégratifs en général) est encore peu répandu dans les eaux souterraines (où les concentrations sont très faibles), ceci étant reflété par le nombre très limité d'études sur ce sujet (Tableaux 5 et 6).

Afin de réaliser une (semi-)quantification *in situ* dans les eaux souterraines avec des ED-based samplers (et presque tous les échantillonneurs passifs intégratifs en général), il est nécessaire de réaliser au préalable de solides études en laboratoire. En effet, étant donné que l'échantillonnage passif dépend fortement des conditions environnementales, l'étape de calibration (ou étude cinétique d'adsorption) est primordiale. Il s'agit de simuler sur un microcosme les conditions observées sur les sites en prenant en compte les paramètres qui influencent l'échantillonnage. Les études cinétiques sont généralement réalisées dans le cas des eaux de surface mais il semblerait inapproprié de prendre en compte des paramètres propres aux eaux de surface pour les eaux souterraines.

Paramètres qui influencent l'échantillonnage

- Débit et turbulence (conditions hydrodynamiques)

L'adsorption est généralement contrôlée par la couche limite d'eau à l'interface phase réceptrice-eau. Selon le milieu aquatique considéré, le débit et/ou la turbulence de l'eau peuvent varier durant la durée d'exposition, entraînant une modification de l'épaisseur de la couche limite d'eau et donc un effet sur le taux d'échantillonnage des analytes. Il a déjà été démontré que l'augmentation du débit mène à une diminution de l'épaisseur de la couche limite d'eau, et donc à une augmentation du taux d'échantillonnage (Gong et al., 2018; Lissalde et al., 2016; D. O'Brien et al., 2011; Vermeirssen et al., 2008, 2013; Vrana et al., 2006). Au-delà d'un certain débit, c'est la phase réceptrice qui devient le compartiment qui limite la diffusion.

Dans le cas des eaux souterraines, les débits varient peu et les flux sont laminaires, limitant donc grandement l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'échantillonnage.

- Température

Selon le milieu aquatique considéré, la température de l'eau peut présenter de grandes variabilités saisonnières et peut aussi varier à l'intérieur d'une même journée et d'une journée à l'autre. En théorie, l'augmentation de la température de l'eau augmente la solubilité des analytes, facilite la diffusion au travers de la couche limite d'eau et l'adsorption sur la phase réceptrice. En revanche, la constante de partage de l'analyte entre l'eau et la phase réceptrice diminue avec l'augmentation de la température. En conséquence, la température peut avoir des effets composés-dépendants sur le taux d'échantillonnage. Il est donc difficile d'évaluer son influence, même si quelques études ont montré qu'une augmentation de température entraînerait une augmentation du taux d'échantillonnage (Kingston et al., 2000; Vrana et al., 2006).

Dans le cas des eaux souterraines la température varie peu, ce qui limite son influence.

- Paramètres physico-chimiques

pH : selon les analytes, un certain nombre de groupes fonctionnels peuvent être ionisés ou neutres à différents pH. L'adsorption des formes neutres et ionisées des analytes sur la phase réceptrice étant différente, le pH de l'eau peut donc affecter de façon importante le taux d'échantillonnage (Kaserzon et al., 2014; Lissalde et al., 2016; Moschet et al., 2015; Sánchez-Bayo et al., 2010; Tran et al., 2007).

Force ionique et salinité : il existe deux effets principaux de la force ionique et de la salinité sur le taux d'échantillonnage. D'une part, l'adsorption de l'analyte sur la phase réceptrice peut être facilitée en raison de la diminution de la solubilité causée par la présence de sels dans l'eau. Mais d'autre part, la complexation avec des sels présents dans l'eau peut retarder et/ou inhiber l'adsorption sur la phase réceptrice.

Matières organiques dissoutes : en général, les matières organiques dissoutes diminuent le taux d'échantillonnage car elles peuvent se lier aux analytes et occuper les sites d'adsorption de la phase réceptrice.

- Biofouling

Selon le milieu aquatique considéré et le temps d'exposition, le développement d'une couche de biofilm (algues et microbes) à la surface de l'échantillonneur, un phénomène appelé « biofouling », peut être plus ou moins important. La présence d'un biofilm peut augmenter la résistance au transfert de masse et donc diminuer le taux d'échantillonnage (Söderström et al., 2009).

Dans le cas des eaux souterraines, le biofouling est limité voire inexistant en comparaison aux eaux de surface.

- Géométrie de l'échantillonneur

La géométrie de l'échantillonneur a un impact significatif sur l'échantillonnage, comme l'ont montré Roll and Halden (2016) lors d'une étude des erreurs induites par celle-ci lors de la détermination des valeurs d'adsorption et de récupération.

Le Chemcatcher[®] est également un bon exemple : dans la première version du Chemcatcher[®], le disque est à l'intérieur d'une cavité de 20 mm. Dans la deuxième version, la profondeur de la cavité est réduite à 7 mm et dans la dernière version elle n'est plus que de 2 mm. Cette réduction de la cavité induit des taux d'échantillonnages plus élevés, étant donné que l'épaisseur de la couche limite d'eau est réduite. En revanche, cela mène aussi à une plus grande sensibilité aux variations de débit et de turbulence (Charriau et al., 2016; Lobpreis et al., 2008).

- Orientation par rapport au courant

Il a déjà été démontré par des expériences en laboratoire que l'orientation de la phase réceptrice par rapport au courant peut mener à des différences significatives d'efficacité d'échantillonnage (Stephens et al., 2005; Vermeirssen et al., 2013). Cependant, Ahkola et al.

(2015) n'ont observé, quant à eux, aucun effet de l'orientation du Chemcatcher[®] sur l'accumulation des organoétains.

Calibration des ED-based samplers

La calibration est l'étude de la cinétique d'adsorption des composés d'intérêt sur l'échantillonneur passif, en général dans des conditions les plus proches possible de celles observées sur les sites où les échantillonneurs seront déployés par la suite. L'ensemble des paramètres listés précédemment est donc à prendre en compte.

La calibration peut avoir plusieurs objectifs dont les principaux sont : calculer les taux d'échantillonnages, déterminer la durée du régime cinétique et évaluer l'influence des paramètres listés ci-dessus sur l'adsorption des composés.

Il existe deux sortes de calibration : dans des microcosmes en laboratoire et *in situ* (Tableau 7). En général, les calibrations sont réalisées en laboratoire avec de l'eau du robinet. Les systèmes les plus utilisés sont des cuves en inox ou des aquariums en verre, les débits réels des rivières étant simulés par des agitations mécaniques circulaires. L'eau est généralement à température ambiante. Dans l'ensemble, les calibrations sont réalisées sur des pesticides, une dizaine en moyenne, pendant trois à quatre semaines maximum. Quelques calibrations sont réalisées dans des canaux artificiels avec de l'eau de rivière réelle mais avec des débits contrôlés, et sur des pharmaceutiques également. En ce qui concerne les calibrations *in situ*, elles sont majoritairement réalisées dans des eaux de rivières, avec une estimation du débit moyen observé pendant la durée d'exposition, qui est de quatre semaines maximum.

Tableau 7. Calibration des ED-based samplers pour les composés organiques polaires.

Type de calibration	Type d'eau	Design	Débit (cm s ⁻¹)	Température (°C)	Concentration (µg L ⁻¹)	Durée (jours)	Calculs de R _s	Référence
Laboratoire	Robinet	Cuve en inox avec agitation mécanique rotor	14	20 - 25	3 dilutions de ~ 108 à 11	11	4 herbicides	(Stephens et al., 2005)
	Robinet	Aquarium en verre avec pompes péristaltiques	0,4	23	3 concentrations de ~ 0,2 à 8,9	21	5 herbicides	(Tran et al., 2007)
	Robinet	Aquarium en verre avec agitation mécanique rotor	13,5 et 40	~ 14	~ 100	14	12 pesticides	(Gunold et al., 2008)
	Robinet	Canaux artificiels	10	~ 21	3,2 et 100	9	1 néonicotinoïde	(Schäfer et al., 2008a)
	Usée / Rivière	Canaux artificiels en Plexiglas	4 débits de 2,6 à 37	13 - 16 / 8 - 11	Concentration <i>in situ</i>	5 / 8	3 pharmaceutiques	(Vermeirssen et al., 2008)
	Non mentionné	Cuve en inox avec agitation mécanique rotor	14	22	0,1	30	8 pesticides	(Shaw et al., 2009)
	Non mentionné	Cuve en inox avec agitation mécanique rotor	14	22	~ 0,02	28	6 herbicides	(Shaw and Mueller, 2009)
	Usée	Canaux artificiels en Plexiglas	4 débits de 2,6 à 37	~ 14	Concentration <i>in situ</i>	6	12 pesticides et pharmaceutiques	(Vermeirssen et al., 2009)
	Robinet	Cuve inox avec rotor	5 débits de 0 à 24	16 - 22	Non mentionné	10	2 herbicides	(D. S. O'Brien et al., 2011)
	Robinet	Cuve en polyméthacrylate avec agitateur magnétique	2,5 – 5,3	25	5, 10 et 50	21	1 herbicide	(Sánchez-Bayo et al., 2013)
	Rivière / Robinet	Canaux artificiels en Plexiglas / Cuve cylindrique en Plexiglas	~ 8 / ~ 12	13 / 26	~ 1 / ~ 0,4	8 / 25	22 pesticides et pharmaceutiques	(Vermeirssen et al., 2013)
	Rivière	Canaux artificiels en inox sur le terrain	15-20	10-16	~ 400	6	19 pesticides	(Fernandez et al., 2014)
	Robinet	Cuve inox avec rotor	23	27	~ 0,27	26	16 pesticides, pharmaceutiques et produits de soins corporels	(Kaserzon et al., 2014)
	Robinet	Cuve en polyméthacrylate avec agitateur magnétique	2,5 – 5,3	25	1, 5 et 10	21	3 néonicotinoïdes	(Sánchez-Bayo and Hyne, 2014)
	Rivière	Aquarium en verre avec deux pompes électriques	Conditions turbulentes ~ 10	~ 20	~ 0,4	26	85 pesticides	(Ahrens et al., 2015)
	Eau milliQ	Aquarium en verre avec agitation mécanique	Conditions turbulentes ~ 33	~ 18	~ 5000	9	4 pharmaceutiques	(Ahkola et al., 2017)
	Rivière	Aquarium en verre avec agitation mécanique rotor	~ 20	5	1,7	14	1 molluscicide	(Castle et al., 2018)
	Usée / Mélange	Canaux artificiels	~ 80	~ 17	~ 2	1,5	13 pesticides et pharmaceutiques	(Mutzner et al., 2019)

	usée et souterraine							
	Eau milliQ	Cuve en verre avec agitation magnétique	Conditions turbulentes	20	5	10	4 hormones	(Müller et al., 2019)
<i>In situ</i>	Rivière	/	~ 30	Non mentionné	/	10	3 herbicides	(Stephens et al., 2009)
	Rivière	/	5 - 80	5 - 20	/	14	88 pesticides, pharmaceutiques, composés chimiques industriels, produits de soins corporels et de la vie courante	(Moschet et al., 2015)
	Usée	/	0,46 et 0,29 m ³ s ⁻¹	8 et 14	/	9	88 pharmaceutiques, produits de soins corporels et de la vie courante, hormones	(Petrie et al., 2016a)
	Rivière	/	~ 26	Non mentionné	/	28	4 herbicides	(Novic et al., 2017)
	Rivière	/	~ 13	Non mentionné	/	14	1 molluscicide	(Castle et al., 2018)
	Usée et rivière	/	20 - 50	Non mentionné	/	7	4 pesticides et pharmaceutiques	(Mutzner et al., 2018)

Les calibrations en laboratoire présentent l'avantage d'être moins coûteuses et moins chronophages que les calibrations *in situ*. En revanche, elles sont aussi moins précises car malgré le soin apporté pour se placer dans des conditions les plus proches possibles de celles observées sur les sites où les échantillonneurs seront déployés par la suite, il subsiste toujours des différences qui mènent à des biais dans les taux d'échantillonnages calculés.

Afin de limiter ces biais, il est possible d'utiliser des PRCs (Performance Reference Compounds). Ce sont des analytes marqués isotopiquement qui sont chargés sur les échantillonneurs passifs avant le déploiement, et dont la désorption permet d'évaluer le comportement d'adsorption de leurs isotopes non marqués. Ils doivent impérativement avoir des échanges isotopes ainsi que des cinétiques d'adsorption et de désorption d'ordre 1 (Lissalde et al., 2016; Vrana et al., 2006). Ils ont été initialement développés par Huckins et al. (2002) pour les SPMD, et cette méthode a été progressivement appliquée à d'autres échantillonneurs passifs, et notamment le Chemcatcher[®] en 2006 pour les composés non polaires (Vrana et al., 2006). Cependant pour les composés polaires, l'utilisation de PRC semble toujours inappropriée étant donné qu'aucun composé ayant réellement les caractéristiques requises n'a été trouvé pour les disques d'extraction SDB-RPS ou SDB-XC (Gunold et al., 2008; Lissalde et al., 2016; Mills et al., 2007; Shaw et al., 2009).

Une autre méthode de correction *in situ* est l'utilisation d'un PFM (Passive Flow Monitor). Il consiste en un morceau de sulfate de calcium (plâtre), dont la perte de masse est directement liée au débit. Ainsi, les taux d'échantillonnages déterminés en laboratoire pour un débit donné pourront être corrigés en fonction du débit réel moyen mesuré pendant la durée du déploiement grâce à la perte de masse du PFM (Münze et al., 2015; D. O'Brien et al., 2009, 2011, 2012). Cependant, O'Brien et al. (2011) ont indiqué que les PFMs ne peuvent pas être utilisés pour des débits inférieurs à environ $3,4 \text{ cm s}^{-1}$, conditions en deçà desquelles de grandes incertitudes demeurent sur les débits mesurés. Ils ont également mentionné que la dissolution du sulfate de calcium est fortement dépendante des caractéristiques physico-chimiques de l'eau (température, force ionique, dureté). De plus, le co-déploiement d'un échantillonneur passif et d'un PFM est souvent peu aisé.

En ce qui concerne les eaux souterraines, les biais induits par une calibration en laboratoire sont limités. Comme nous l'avons vu, dans les eaux souterraines les variations de débits et de températures sont très faibles et les conditions sont moins propices à la formation de biofouling. Il est possible de réaliser une eau souterraine synthétique ayant des caractéristiques physico-chimiques (pH, conductivité, dureté, etc) similaires à une eau réelle,

de même qu'avoir un système de calibration qui puisse reproduire le flux (orientation de l'échantillonneur par rapport au courant) observé *in situ*.

Malgré les avantages qu'ils proposent (représentativité, pré-concentration, simplicité d'utilisation), les ED-based samplers ainsi que les échantillonneurs passifs intégratifs en général sont encore très peu déployés dans les eaux souterraines. Comme nous l'avons vu, ceci pourrait être dû à leur dimension généralement trop importante, qui rend souvent impossible leur introduction dans les puits de forage ou piézomètres. Il serait donc pertinent de développer un nouveau support aux dimensions adaptées, qui permettrait de recevoir plusieurs disques d'extraction Empore[®]. Il serait également approprié de réaliser une calibration en vue d'un déploiement dans les eaux souterraines, puisque ceci n'a encore jamais été réalisé en laboratoire, ni même *in situ*.

C - Projet FROG

Le développement et le déploiement d'un échantillonneur passif pour l'étude de polluants organiques polaires dans les eaux souterraines apparaît comme un moyen très prometteur non seulement d'acquérir de nouvelles données plus représentatives, mais aussi d'étudier les pressions anthropogéniques et notamment d'analyser l'influence de l'infiltration des eaux pluviales urbaines sur la qualité des eaux souterraines.

C.1 - Contexte et questions scientifiques, sociales et économiques

Outre l'exploitation croissante des ressources en eau souterraine, l'urbanisation réduit la recharge des aquifères. Les zones urbaines accueillent actuellement la moitié de la population mondiale (80% en France et dans la plupart des pays industrialisés), et cette proportion devrait augmenter d'ici 2030 (World Population Prospects, 2015). L'une des principales modifications du paysage associées à l'urbanisation est l'augmentation de l'étendue de surfaces imperméables. Cela modifie le cycle naturel de l'eau en augmentant le ruissellement des eaux pluviales pendant les précipitations, ceci pouvant mener à des inondations en plus d'entraver la recharge des eaux souterraines (Niemczynowicz, 1999). De plus, les effets négatifs de l'urbanisation sur les ressources en eaux souterraines et les risques d'inondation seraient renforcés par les changements climatiques. En effet, on s'attend à une augmentation de la probabilité d'événements pluvieux intenses et des périodes de sécheresse. Dans ce contexte, les pratiques de gestion des eaux pluviales basées sur des structures éco-technologiques (principalement des bassins de rétention et/ou d'infiltration), ont été développées il y a 30 ans essentiellement pour réduire le risque d'inondations dans les zones urbaines, réduire la pollution des eaux de surface et aider à la recharge des nappes (plus de 10% du volume des eaux souterraines dans la nappe phréatique de l'Est Lyonnais, par exemple, proviennent des pratiques de recharge artificielle par bassins d'infiltration (Foulquier et al., 2009).

De nombreux pays et municipalités locales ont déjà adopté une réglementation donnant la priorité à la rétention/infiltration pour la gestion des eaux pluviales (Suisse, Allemagne et certaines municipalités françaises comme Lyon). Toutefois, ces systèmes induisent une forte pression sur les eaux souterraines, avec des risques potentiellement élevés de contamination par des composés hydrophiles et des agents bactériens présents dans les eaux pluviales (Mermillod-Blondin et al., 2015; Sébastian et al., 2014). De plus, les pratiques de recharge en

milieu urbain créent des perturbations importantes de l'écosystème des eaux souterraines. L'infiltration des eaux pluviales génère souvent de fortes fluctuations thermiques et chimiques dans les aquifères, alors qu'ils sont très vulnérables aux perturbations environnementales.

Dans les eaux souterraines, la dégradation des polluants organiques est principalement assurée par les communautés microbiennes (Flynn et al., 2013; Mauffret et al., 2017; Shen et al., 2015). Cependant, malgré l'importance des micro-organismes pour la durabilité des services écosystémiques des eaux souterraines, peu d'études portent sur la réponse fonctionnelle des communautés microbiennes aux perturbations environnementales. Comprendre leur résistance et leur résilience est crucial et les perturbations chimiques et thermiques associées aux pratiques de recharge offrent une étude de cas pertinente.

Le projet FROG vise donc à étudier à la fois les perturbations chimiques et microbiologiques. Seule la partie concernant les contaminants chimiques sera détaillée par la suite.

C.2 - Etat de l'art

La performance environnementale des bassins d'infiltration des eaux pluviales urbaines a été évaluée principalement pour la prévention de la contamination par les hydrocarbures et les métaux lourds. Au cours des deux dernières décennies, les études ont globalement suivi deux approches. La première vise à évaluer le rôle du sol dans le piégeage ou le lessivage des polluants. Des expériences *in situ* ont été réalisées à partir d'échantillons de sol prélevés à différentes profondeurs et à différents endroits (Dechesne et al., 2004a, 2004b; Le Coustumer et al., 2007; Winiarski et al., 2006). Ces études ont démontré que les sols, en particulier la couche supérieure et la zone non-saturée, retiennent les polluants hydrophobes comme les hydrocarbures et les métaux lourds associés aux particules fines. Des expériences en laboratoire ont également montré que le risque de lessivage était mineur pour ces substances (Nogaro et al., 2007). L'autre approche est basée sur des mesures de la qualité des eaux souterraines dans des piézomètres situés en aval des SIS, dans des zones saturées d'aquifères touchés par les eaux pluviales infiltrées (Datry et al., 2004; Foulquier et al., 2009). Ces études ont confirmé l'efficacité de la zone non saturée (lorsqu'elle est suffisamment profonde, c'est-à-dire > 1 m) pour protéger les eaux souterraines des polluants hydrophobes. Cependant, ils ont également montré une potentielle contamination de l'aquifère par des composés hydrophiles/dissous tels que les nutriments, la matière organique ou de nombreux

autres composés signalés par la DCE tels que les pesticides suspectés de provenir des eaux pluviales (Marmonier et al., 2013; Sébastien et al., 2015).

En effet, de précédentes études ont montré que les pesticides (carbendazime et diuron pour les plus récurrents) sont fréquemment détectés dans les eaux pluviales (Bollmann et al., 2014; Gasperi et al., 2012, 2014; Müller et al., 2020; Spahr et al., 2020; Zgheib et al., 2012). Ces résultats ont également mis en évidence le rôle inefficace des systèmes de rétention/détention généralement placés en amont des bassins d'infiltration pour piéger les pesticides.

Dans ce contexte, le déploiement d'échantillonneurs passifs intégratifs dans les eaux souterraines apparaît comme un moyen prometteur d'analyser l'influence de l'infiltration des eaux pluviales urbaines sur la qualité des eaux souterraines.

C.3 - Programme scientifique

Le programme scientifique du projet FROG est basé à la fois sur des déploiements *in situ* et sur des expériences en laboratoire.

Les SIS se composent souvent de deux bassins distincts : un bassin de rétention pour la décantation des matières en suspension contenues dans les eaux pluviales et un bassin d'infiltration des eaux prétraitées par les sédiments et les zones non saturées dans les eaux souterraines (Figure 10).

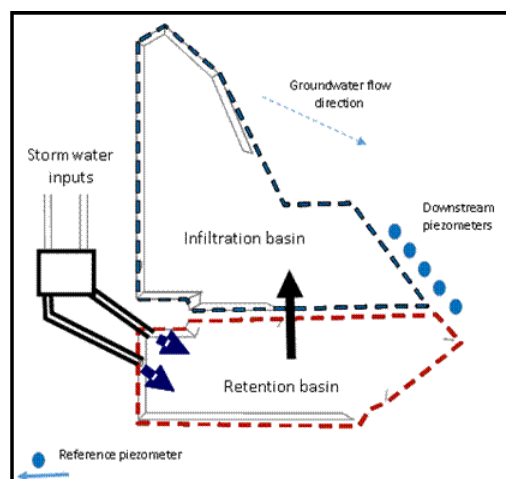


Figure 10. Exemple d'un bassin construit dans la région lyonnaise.

Six SIS de la région lyonnaise, faisant partie de l'OTHU (Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine), ont été sélectionnés (Django Reinhard (DJR), Chemin de Feyzin (FEY), Grange Blanche (GB), Campus de l'Université Lyon 1 (IUT), Minerve (MIN),

Pesselière (PES)). L'OTHU est un laboratoire de recherche hors murs qui étudie les rejets urbains, notamment par temps de pluie, et leurs impacts sur les milieux récepteurs depuis plus de 18 ans sur la Métropole de Lyon. Sur ces six systèmes, des piézomètres situés en amont (eau souterraine non impactée par l'infiltration) et aval (eau souterraine impactée par l'infiltration) des bassins d'infiltration sont disponibles pour la surveillance physico-chimique et le prélèvement des eaux souterraines. De plus, des bacs de récupération des eaux de ruissellement ont été mis en place à l'entrée de chaque bassin d'infiltration (les vues aériennes des sites ainsi que les emplacements des piézomètres et des bacs de récupération sont disponibles en Annexe 1). Des photos des bacs de récupération sont disponibles en Annexe 2. Ce réseau de SIS permet d'évaluer les perturbations générées dans des conditions contrastées. Cette approche permet de faire, au cours des trois campagnes du projet, une première évaluation des transferts de contaminants des eaux de surface vers les eaux souterraines.

N.B. Il est important de noter que parmi les six SIS sélectionnés en début de projet, MIN et PES se sont révélés par la suite être parfois inexploitable. En effet, des fuites ont été observées sur le bassin d'infiltration de MIN pour les deux dernières campagnes, entraînant une inondation de la zone où se situe le piézomètre amont et mélangeant donc les eaux amont et aval. De même, le piézomètre amont de PES s'est révélé être placé trop proche du bassin d'infiltration, entraînant un mélange des eaux amont et aval. Ainsi, les résultats de la première campagne seront exploités pour DJR, FEY, GB, IUT et MIN. Les résultats de la deuxième campagne seront exploités pour les six sites (l'objectif à ce moment là ne portant pas sur une comparaison des eaux amont et aval mais uniquement sur une (semi)-quantification). Les résultats de la troisième campagne seront exploités en combinaison avec les deux premières uniquement sur DJR, FEY, GB et IUT.

Le work package (WP) 1 de FROG porte sur le développement d'outils de surveillance des communautés bactériennes et des contaminants chimiques urbains tels que les pesticides et les pharmaceutiques. Le WP2 concerne l'application de ces outils de suivi aux systèmes d'infiltration des eaux de pluie urbaines, avec une évaluation de leurs performances en fonction de leurs caractéristiques hydrogéologiques. Le WP3 est dédié à l'évaluation de la résistance et de la résilience des structures et des fonctions des communautés microbiennes locales aux pratiques d'infiltration. Enfin, le WP4 concerne la définition de recommandations pour l'évaluation de l'impact de l'infiltration des eaux pluviales et pour les systèmes de surveillance opérationnelle (Figure 11).

Les travaux de thèse se situent à la fois dans les WP1 et 2.

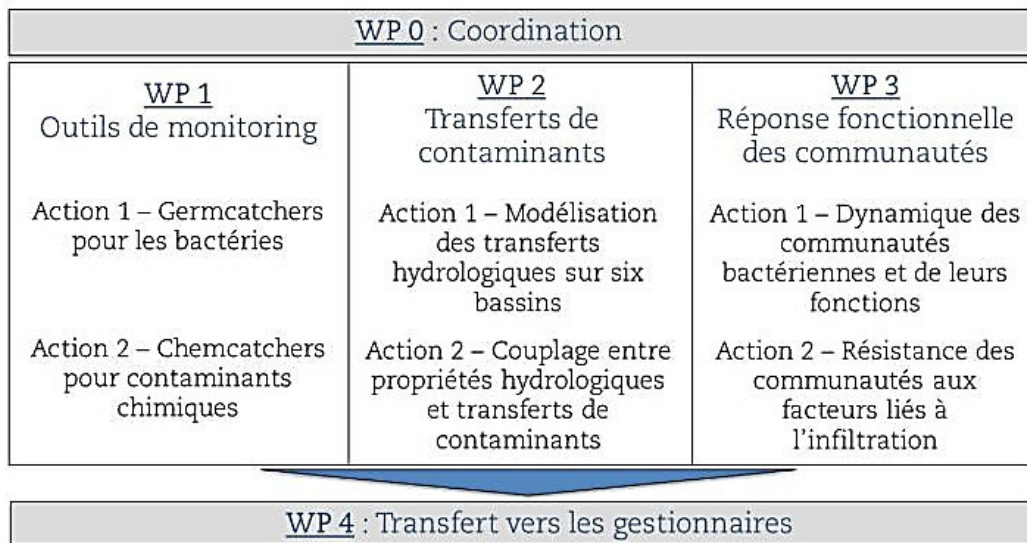


Figure 11. Les Work packages du projet FROG.

D - Objectifs & organisation du document

La thèse a deux objectifs principaux :

- ❖ Evaluer l'applicabilité de l'échantillonnage passif avec un ED-based sampler pour la surveillance des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines.
- ❖ Etudier l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques à l'aide d'échantillonneurs passifs.

Ces objectifs sont traités au travers d'expérimentations en laboratoire et de trois campagnes sur le terrain, présentés dans les chapitres 2, 3 et 4.

Chacun de ces trois chapitres comprend un article scientifique publié ou soumis.

Le **premier objectif** est abordé dans les chapitres 2 et 3:

- Le chapitre 2 porte sur la détermination qualitative de pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines par échantillonnage passif avec un ED-based sampler, et analyse par HRMS. Il comporte un article scientifique publié dans Science of the Total Environment. Les résultats de la première campagne terrain sont présentés dans ce chapitre (les sites de DJR, FEY, GB, IUT et MIN sont exploités, PES ayant des eaux amont et aval mélangées).
- Le chapitre 3 porte sur la (semi-)quantification des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines par échantillonnage passif avec un ED-based sampler. Il comporte un article scientifique publié dans Talanta. Les résultats de la deuxième campagne sont présentés dans ce chapitre (l'ensemble des six sites sont exploités étant donné que l'objectif ici ne porte pas sur une comparaison des eaux amont et aval).

Le **second objectif** est abordé dans le chapitre 4:

- Ce dernier porte sur les intérêts de l'échantillonnage passif pour la surveillance des eaux souterraines et notamment sur l'étude de l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement sur la contamination des eaux souterraines en milieu urbain. Il comporte un article scientifique publié dans Environmental Pollution. Les résultats combinés des trois campagnes

sont présentés dans ce chapitre (les sites de DJR, FEY, GB et IUT sont exploités, MIN et PES ayant des eaux amont et aval mélangées au moins pour les deux dernières campagnes).

Premier objectif		Second objectif
Evaluer l'applicabilité de l'ED-based sampler pour la surveillance des eaux souterraines		Etudier l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines
Qualitatif	(Semi-)quantitatif	
Chapitre 2	Chapitre 3	Chapitre 4
Article STOTEN	Article Talanta	Article Environmental Pollution
Campagne 1	Campagne 2	Campagnes 1, 2 et 3

2

DÉTERMINATION QUALITATIVE DES PESTICIDES ET PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

Ce chapitre propose d'étudier l'applicabilité à des fins qualitatives d'un nouvel ED-based sampler adapté aux eaux souterraines, spécialement conçu pour les travaux de cette thèse. Il traite également de la détermination qualitative des pesticides et pharmaceutiques présents dans les eaux souterraines et de ruissellement des sites d'étude.

Les objectifs du chapitre 2 sont :

- ❖ Présenter le nouveau type d'ED-based sampler conçu pour le déploiement dans les eaux souterraines.
- ❖ Evaluer l'applicabilité des conditions génériques d'utilisation des ED-based samplers trouvées dans la littérature et sélectionner les membranes réceptrices d'intérêt.
- ❖ Réaliser un premier déploiement *in situ* des nouveaux ED-based samplers sur les SIS afin de vérifier leur applicabilité aux eaux souterraines et effectuer un screening qualitatif sur les extraits d'eaux souterraines et de ruissellement recueillis.

La partie A présente tout d'abord le nouveau type d'ED-based sampler adapté aux eaux souterraines.

La partie B porte sur l'évaluation des performances de rétention et d'élution de trois membranes réceptrices sur quelques composés types, ainsi que de l'influence de deux protocoles de conditionnement et d'élution sur les performances des membranes.

La partie C correspond à un article publié dans Science of the Total Environment, dont le sujet porte sur le premier déploiement *in situ* des nouveaux ED-based samplers, et sur le screening suspecté réalisé après l'analyse par HRMS des pesticides et pharmaceutiques des extraits d'eaux souterraines et de ruissellement de la première campagne.

A - Conception de l'échantillonneur

L'analyse des contaminants organiques dans les eaux souterraines présente deux défis majeurs : les contaminants sont généralement présents à des concentrations inférieures aux limites de quantification des méthodes d'analyse (quelques ng L^{-1} au pg L^{-1}), et l'accès aux eaux souterraines se fait généralement au travers de piézomètres ou puits de forages de quelques centimètres de diamètres (environ 5,5 cm pour les puits usuels). Partant de ce constat, pour notre projet nous avons conçu avec l'équipe de l'Université de Portsmouth, à l'origine des Chemcatcher[®], un support au design simple, robuste et peu coûteux. Il est composé de deux grilles en acier inoxydable de 19 cm de hauteur : une cylindrique rigide intérieure et une semi souple extérieure. Les disques d'extraction Empore[™] de 47 mm sont immobilisés entre les deux grilles, qui sont maintenues ensemble par des vis (Figure 12).

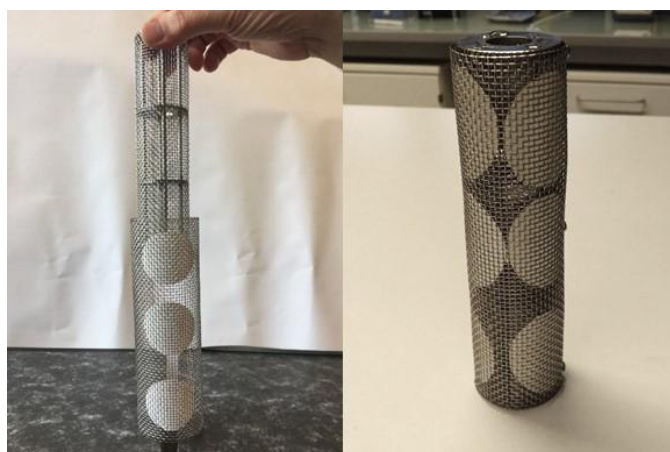


Figure 12. Support de disques d'extraction Empore[™] de 47 mm conçu avec l'Université de Portsmouth pour le déploiement dans les eaux souterraines.

Par rapport aux ED-based samplers existants, cet échantillonneur a l'avantage de pouvoir accueillir jusqu'à neuf disques d'extraction. Ceci permet de rassembler leurs éluats et donc, après reconcentration, de diminuer les limites de détection, et/ou de réaliser des réplicats, ou encore de déployer des disques d'extraction de natures différentes. Le deuxième avantage est que la totalité de la surface des disques d'extraction est exploitée, permettant un contact optimisé avec le milieu. Le troisième avantage est que son diamètre externe total n'excède pas 4,7 cm, ce qui permet de l'introduire directement dans les piézomètres usuels, contrairement au Chemcatcher[®] qui mesure environ 7 cm de diamètre (<http://www.port.ac.uk/research/chemcatcher/>) et aux plaques d'acier inoxydable de 7 cm de largeur (Vermeirssen et al., 2013) (Chapitre 1, Partie B.2). Enfin, la structure grillagée assure

un bon écoulement latéral de l'eau souterraine au travers de l'échantillonneur et du piézomètre. Lors du déploiement dans un piézomètre, l'échantillonneur est simplement suspendu au bout d'un câble à une profondeur assurant son immersion complète dans l'eau (Figure 13). Des photos supplémentaires du déploiement de l'ED-based sampler sur le terrain sont disponibles en Annexe 3.

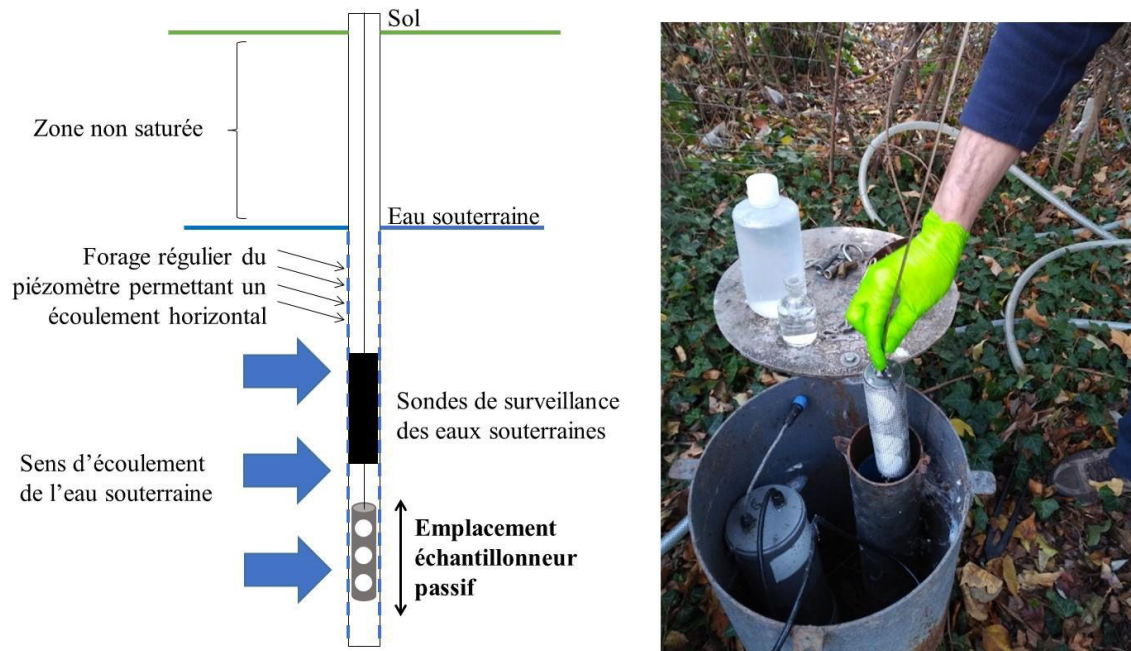


Figure 13. Déploiement de l'échantillonneur imaginé pour le projet, dans un piézomètre.

B - Evaluations préliminaires des membranes et protocoles

Après la conception du nouvel échantillonneur, il convient d'évaluer l'applicabilité des conditions génériques d'utilisation des ED-based samplers, d'après la littérature, et de sélectionner les membranes réceptrices d'intérêts.

Objectifs

Les objectifs des évaluations préliminaires sont de déterminer, avant la première exposition des ED-based samplers *in situ*, les performances de rétention et d'élution de différentes membranes réceptrices sur quelques composés types. De plus, les performances de deux protocoles de conditionnement et d'élution, dont l'un est plus simple et moins chronophage vont être comparées.

Matériels et méthodes

Membranes réceptrices comparées :

Trois membranes réceptrices aux propriétés physico-chimiques différentes ont été choisies pour les évaluations préliminaires en laboratoire. Ces membranes étaient commercialisées sous l'appellation 3M Empore™ Solid Phase Extraction Disk. Elles sont composées de résines de polymères réticulés de 47 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur. Les particules, d'une taille de 12 µm, sont co-polymériques, sphériques et 100% poreuses.

- Anion-exchange

Elle est composée d'un sorbant SAX (Strong Anionic Exchange) d'ammonium quaternaires. Elle est compatible avec des échantillons organiques aqueux avec une faible concentration en sel (< 0,1 M). Elle retient des composés qui présentent aussi des fonctionnalités non polaires, des composés acides comme les acides carboxyliques et sulfoniques et des phosphates.

- SDB-RPS: poly(StyreneDivinylBenzene) Reversed-Phase Sulfonate

Elle présente un mode d'extraction mixte de composés polaires et semi-polaires solubles dans l'eau. Des échanges cationiques secondaires peuvent avoir lieu en raison de la présence des groupes fonctionnels d'acide sulfonique. Il peut également y avoir des interactions dues aux liaisons p-p. Elle permet d'adsorber des composés ayant des log K_{ow} compris entre -1 et 6 (Charriau et al., 2016).

- SDB-XC : poly(StyreneDivinylBenzene) XC

Elle retient des composés polaires et semi-polaires solubles dans l'eau. Elle ne présente pas de limitation de pH et est adaptée à des composés ayant des $\log K_{ow}$ compris entre 1 et 5 (Charriau et al., 2016).

Protocoles comparés :

Le conditionnement des membranes est une étape critique pour permettre une adsorption optimale. Il permet d'avoir une bonne interface entre la membrane réceptrice et l'échantillon. De même, l'efficacité de l'élution est primordiale pour obtenir des résultats quantitatifs. Deux protocoles de conditionnement et d'élution des membranes ont été évalués. Le premier se base sur la notice d'utilisation fournie avec les membranes réceptrices (N), qui correspond également au protocole préconisé par l'Université de Portsmouth (Empore SPE Disks_Technical Information; Protocol 3M Empore™ Chemcatcher® device for monitoring polar organic compounds. University of Portsmouth, 2016), alors que le deuxième est issu de la littérature (L) (Kaserzon et al., 2014; Münze et al., 2015; Novic et al., 2017; D. O'Brien et al., 2011; Shaw et al., 2010; Stephens et al., 2009; Tran et al., 2007; Vermeirssen et al., 2009). Il convient ici de vérifier si le deuxième, plus simple et moins chronophage, est aussi performant que le premier. Dans les deux cas, les mêmes solvants sont utilisés et les temps de contacts et volumes sont adaptés afin de pouvoir comparer uniquement l'influence du matériel et de la procédure.

- Matériels utilisés pour le protocole de la notice d'utilisation fournie avec les membranes réceptrices (N)

Il est basé sur l'utilisation d'un dispositif de filtration sous vide de type Disk Vacuum Manifold System (Figure 14).

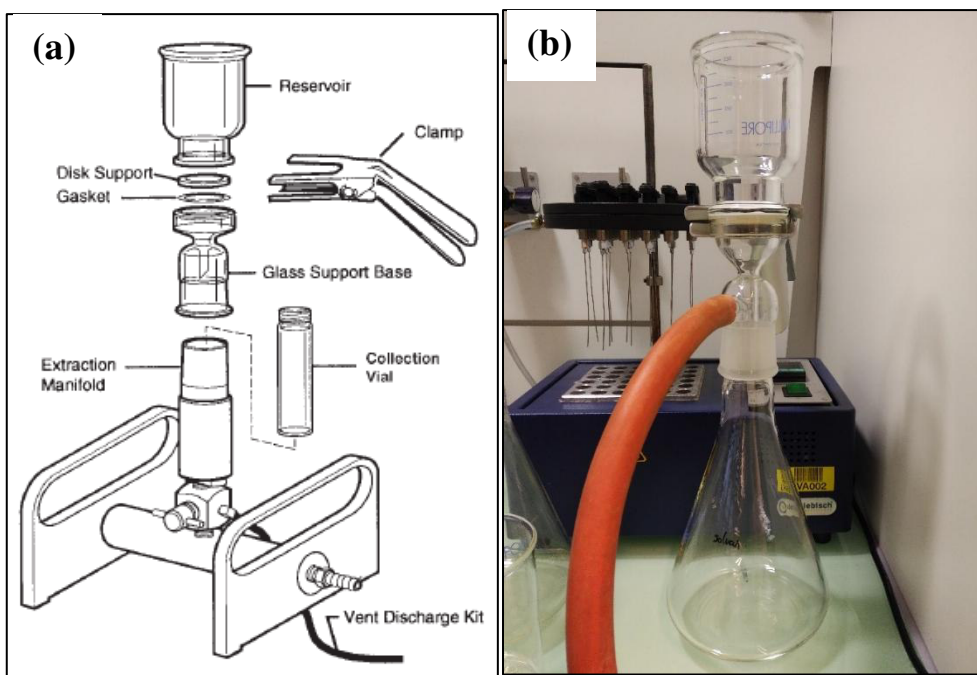


Figure 14. Disk Vacuum Manifold System; (a) schéma, et (b) photo.

La membrane réceptrice se place sur la base de support en verre. Le réservoir est ensuite placé au-dessus de la membrane et fixé grâce à une pince. Les membranes sont alors conditionnées grâce au système de vide, par percolation de solvants spécifiques en veillant à ne pas laisser sécher la membrane entre chaque solvant.

Après exposition, l'élution des composés adsorbés sur les membranes réceptrices se fait suivant le même principe : la membrane réceptrice est à nouveau placée sur la base de support en verre, et les composés sont extraits des membranes par percolation de solvants spécifiques à l'aide d'un léger vide.

- Matériels utilisés pour le protocole issu de la littérature (L)

Les membranes réceptrices sont conditionnées par immersion dans un récipient adapté. Dans notre cas, nous utilisons des tubes en verre (Figure 15).

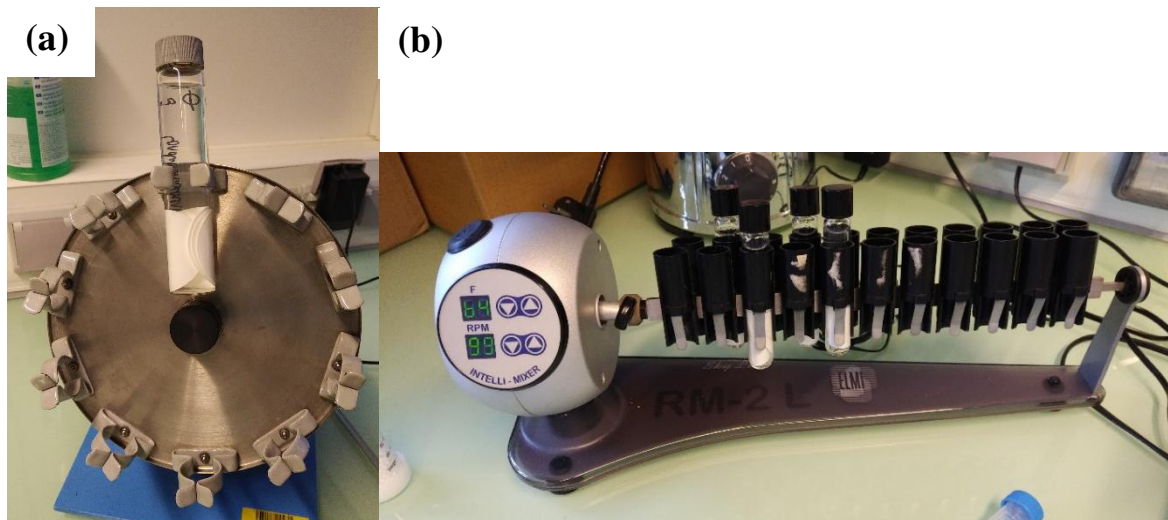


Figure 15. Tubes en verre utilisés pour l'immersion des membranes ; (a) conditionnement (4 membranes réceptrices par tube), et (b) élution.

Les tubes utilisés pour le conditionnement ont un volume de 60 mL. Quatre membranes réceptrices sont placées par tube. Après ajout du solvant, les tubes sont placés sur un carrousel pendant une durée spécifique. Le mouvement créé par le carrousel permet d'optimiser le contact entre le solvant et les membranes et ainsi d'éviter toute bulle d'air qui resterait accrochée aux membranes. A chaque changement de solvant, le tube est vidé et le solvant suivant est introduit, les membranes étant gardées à l'intérieur du tube.

Après exposition, les membranes sont, cette fois, introduites individuellement dans des tubes de 10 mL. Les tubes sont ensuite placés sur un agitateur rotatif pendant une durée spécifique.

Procédures :

Afin de pouvoir comparer uniquement l'influence des dispositifs utilisés, les temps de contacts et les volumes des solvants sont adaptés (Figure 16).

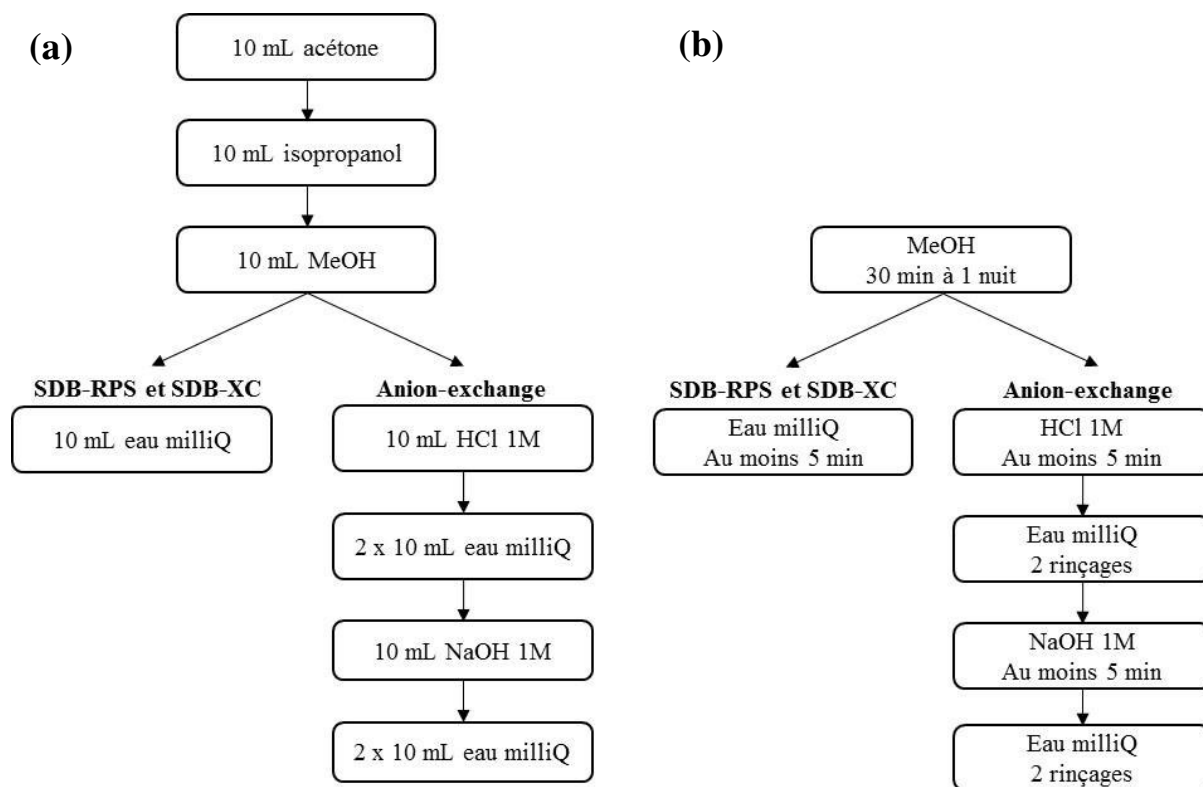


Figure 16. Conditionnement des membranes réceptrices ; (a) protocole N, et (b) protocole L. HCl, acide chlorhydrique; NaOH, hydroxyde de sodium.

La notice d'utilisation ne préconise pas de type de solvant d'éluant en particulier, puisque celui-ci dépendra des analytes étudiés et de leur affinité avec la membrane réceptrice. Seul un volume est conseillé : il faut idéalement éluer avec deux fois 10 mL de solvant, ou de sorte à couvrir la membrane de 2 à 3 mm avec l'éluant. Pour la membrane Anion exchange, il est préconisé d'acidifier le solvant d'éluant afin de désorber les anions. Dans notre cas, l'acétone et le méthanol (MeOH) ont été choisis pour les évaluations préliminaires car ce sont les solvants les plus utilisés dans la littérature (Fernandez et al., 2014; Kaserzon et al., 2014; Moschet et al., 2015; Münze et al., 2015; Novic et al., 2017; D. O'Brien et al., 2011; Page et al., 2014; Shaw and Mueller, 2009; Tran et al., 2007; Vermeirssen et al., 2009). Pour la membrane Anion exchange, le MeOH est acidifié avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄) (Figure 17).

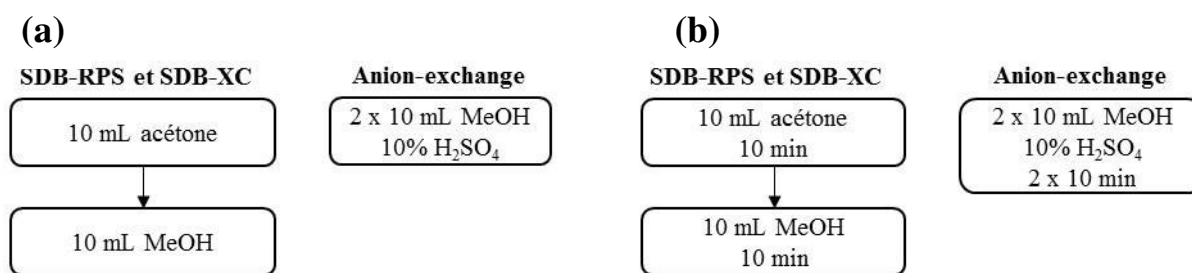


Figure 17. Elution des membranes réceptrices ; (a) protocole N, et (b) protocole L.

Contaminants sélectionnés pour les évaluations préliminaires :

Huit composés ont été sélectionnés pour les évaluations préliminaires (Tableau 8). Ils couvrent une gamme de $\text{Log } D_{ow}$ allant de -0,80 à 4,92. Certains se présentent sous forme ionisée anionique ou cationique, permettant d'évaluer la performance des différentes membranes pour des composés ioniques.

Tableau 8. Propriétés physico-chimiques des huit composés sélectionnés pour les évaluations préliminaires (classés par $\text{Log } D_{ow}$ croissants).

Molécule	Famille	Formule	N° CAS	Masse molaire (g mol^{-1})	pKa	$\text{Log } K_{ow}^a$ ($\text{Log } D_{ow}$, $\text{pH} = 7,4$) ^a	Etat d'ionisation ($\text{pH} = 7,4$)
DEDIA	Métabolite atrazine	$\text{C}_3\text{H}_4\text{ClN}_5$	3397-62-4	144,55	7,8	-0,25 (-0,80)	Neutre / Cationique
Sulfamethoxazole	Antibiotique	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	723-46-6	253,28	6,2	0,79 (0,00)	Anionique
Imidaclopride	Insecticide	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$	138261-41-3	255,66	/	0,78	Neutre
Diclofénac	Anti-inflammatoire	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	15307-79-6	296,15	4,0	4,26 (1,10)	Anionique
Carbendazime	Fongicide	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	10605-21-7	191,19	4,3	1,80	Neutre
Atrazine	Herbicide	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	1912-24-9	215,69	4,2	2,20	Neutre
Prochloraze	Fongicide	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$	67747-09-5	376,66	2,5	3,62	Neutre
Boscalide	Fongicide	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	188425-85-6	343,21	/	4,92	Neutre

^a Calculé d'après Chemicalize (<https://chemicalize.com/>)

Exposition des membranes réceptrices :

Les évaluations préliminaires ont été réalisées avec une eau souterraine synthétique, dont les caractéristiques physico-chimiques se rapprochent des eaux souterraines: conductivité de $\sim 300 \mu\text{S}$, dureté en carbonate de calcium (CaCO_3) de $\sim 90 \text{ mg L}^{-1}$, alcalinité en CaCO_3 de $\sim 65 \text{ mg L}^{-1}$, et $\text{pH} \sim 7,5$ (US EPA, 1991). Elle a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (60 mg L^{-1}), de sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (60 mg L^{-1}), de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) (96 mg L^{-1}) et de chlorure de potassium (KCl) (4 mg L^{-1}) dans de l'eau milliQ. Elle a ensuite été dopée à $100 \mu\text{g L}^{-1}$ avec les huit contaminants décrits plus haut (Tableau 8).

Après l'étape de conditionnement, la membrane réceptrice est placée sur la base de support en verre du Disk Vacuum Manifold System en veillant à ce qu'elle ne sèche pas (pour le protocole N, la membrane réceptrice est déjà en place). 30 mL d'eau synthétique dopée sont ensuite percolés au travers de la membrane, avec l'aide d'un léger vide. L'eau synthétique percolée est collectée et analysée afin d'évaluer la rétention des composés sur les membranes réceptrices. Enfin, l'élution est réalisée, et les éluats sont évaporés à sec sous un léger flux d'azote puis repris dans 500 µL de solvant d'injection. L'ensemble des manipulations a été réalisé en triplicat.

Méthode d'analyse :

Les conditions chromatographiques de la méthode d'analyse sont basées sur celles développées par Bruker Daltonics® pour la base de donnée TASQ® (Target Analysis for Screening and Quantitation), avec pour seule modification l'augmentation de 0,01% à 0,1% du pourcentage d'acide formique dans les phases mobiles pour des raisons de sensibilité en mode d'ionisation positif. Les échantillons sont analysés sur un système HPLC (High Performance Liquid Chromatography) (Agilent Series 1200) équipé d'une pompe binaire et couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle fonctionnant en tandem (MS/MS) (3200 QTrap, AB Sciex) avec une source électrospray (ESI) fonctionnant en mode positif. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne Acclaim RSLC 120 C₁₈ (100 x 2,1 mm ; 2,2 µm) (Thermo Fischer Scientific®) maintenue à 30°C, avec un volume d'injection de 5 µL. Les phases mobiles sont : (A) eau/MeOH (90/10, v/v) et (B) MeOH avec 0,1% d'acide formique et 5mM de formiate d'ammonium dans chaque phase. Le gradient d'élution est détaillé dans le Tableau 9.

Tableau 9. Gradient d'élution de la méthode chromatographique convenant à la base de donnée TASQ®.

Temps (min)	%B	Débit (mL min⁻¹)
0,0	1,0	0,20
3,0	39,0	0,20
14,0	99,9	0,40
16,0	99,9	0,48
16,1	1,0	0,48
19,0	1,0	0,48
19,1	1,0	0,20
20,0	1,0	0,20

La détection par spectrométrie de masse est réalisée en mode multiple reaction monitoring (MRM). Deux transitions MRM sont suivies (Tableau 10).

Tableau 10. Détails de la méthode HPLC-MS/MS (les composés sont classés par temps de rétention croissants).

Molécule	t _R (min)	Ion précurseur (m/z)	DP (V)	EP (V)	Ion fils 1 (m/z)	CE 1 (V)	CXP 1 (V)	Ion fils 2 (m/z)	CE 2 (V)	CXP 2 (V)
DEDIA	3,0	146,0	30	11	103,9	25	4	42,9	39	4
Carbendazime	5,5	192,2	36	8	160,2	25	4	132,1	41	4
Sulfaméthoxazole	6,0	254,1	36	8	156,2	21	4	92,0	37	4
Imidaclopride	6,2	256,0	21	10	175,0	27	4	209,0	21	4
Atrazine	9,4	216,2	41	9	174,1	23	4	104,0	39	4
Boscalide	10,5	343,0	46	5	307,1	23	4	140,0	25	4
Diclofénac	11,7	296,0	21	8	250,1	17	4	214,2	41	4
Prochloraze	12,0	376,1	21	6	308,2	17	4	70,0	39	4

t_R: temps de rétention, DP: declustering potential, EP: entrance potential, CE: collision energy, CXP: collision cell exit potential. Source temperature = 550 °C, ion spray = 5500 eV, nebulizing gas = 50 psi, drying gas = 60 psi.

Aucun des huit composés n'a été détecté dans les blancs (blanc solvant et blanc procédure). Les performances générales de la méthode ainsi que les limites de détection et de quantification n'ont pas été évaluées étant donné que le but ici est uniquement de comparer les performances des trois membranes réceptrices. Ainsi, les expériences ont été réalisées à des concentrations de 100 µg L⁻¹ dans l'eau synthétique, afin d'obtenir un signal sur bruit largement supérieur à 10.

Résultats et discussion

Comparaison des membranes réceptrices :

Dans le Tableau 11 sont résumés les rendements obtenus pour chacune des 3 membranes réceptrices avec les protocoles N et L, ainsi que les concentrations retrouvées dans l'eau synthétique percolée. L'eau percolée correspond à l'eau synthétique récupérée après percolation sur la membrane réceptrice. Son analyse permet d'estimer la rétention des composés sur les membranes.

Tableau 11. Rendements (%) obtenus pour chacune des 3 membranes réceptrices avec les protocoles N et L (n = 3), et concentration retrouvée dans l'eau percolée (µg L⁻¹) (n = 6) (classés par Log D_{ow} croissants).

Molécule	Anion exchange		SDB-RPS			SDB-XC			
	N (%)	L (%)	Eau percolée (µg L ⁻¹)	N (%)	L (%)	Eau percolée (µg L ⁻¹)	N (%)	L (%)	Eau percolée (µg L ⁻¹)
DEDIA	n.d.	n.d.	66 ± 35	27 ± 6	26 ± 6	46 ± 14	16 ± 4	7 ± 1	78 ± 22
Sulfaméthoxazole	136 ± 18	149 ± 29	n.d.	81 ± 4	77 ± 2	n.d.	99 ± 17	86 ± 10	19 ± 7
Imidaclopride	133 ± 21	116 ± 21	n.d.	76 ± 6	69 ± 5	n.d.	112 ± 22	117 ± 14	n.d.
Diclofénac	6 ± 3	3 ± 1	n.d.	82 ± 4	82 ± 3	n.d.	80 ± 13	82 ± 12	n.d.
Carbendazime	58 ± 4	54 ± 6	n.d.	70 ± 1	28 ± 2	n.d.	116 ± 23	115 ± 20	n.d.
Atrazine	n.d.	n.d.	5 ± 2	83 ± 3	57 ± 6	n.d.	101 ± 14	101 ± 17	n.d.
Prochloraze	72 ± 4	2 ± 2	n.d.	51 ± 4	2 ± 0	n.d.	75 ± 7	21 ± 6	n.d.
Boscalide	90 ± 18	79 ± 5	n.d.	65 ± 5	23 ± 4	n.d.	73 ± 2	54 ± 9	n.d.

n.d. : non détecté

- Anion-exchange

Les rendements obtenus, tous protocoles confondus, s'étendent de 0 à 149 % (Tableau 11). Seuls la DEDIA et l'atrazine ont été retrouvés dans l'eau synthétique percolée, avec des concentrations de 66 et 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement, signifiant donc que tous les autres composés ont été retenus sur la membrane. En conséquence, on peut supposer que c'est le phénomène de désorption qui explique les rendements inférieurs à 100 %. Certains composés présenteraient trop d'affinité pour les membranes et ne seraient donc pas totalement désorbés lors de l'élution, comme précédemment observé par Sánchez-Bayo et al. (2010). En ce qui concerne les rendements supérieurs à 100 %, ils sont certainement dus à des effets matrices en lien avec la spectrométrie de masse. En effet, il se pourrait que la présence d'acide sulfurique dans le solvant d'élution pour la membrane Anion-exchange accroisse l'ionisation et donc le signal en masse. En ce qui concerne la DEDIA, elle se présente sous forme à la fois neutre et cationique (Tableau 8) au pH de l'eau synthétique (pH \sim 7,5), ce qui expliquerait qu'elle ne soit pas ou peu retenue sur la membrane Anion-exchange.

En revanche, deux cas semblent particuliers : celui du diclofenac et de l'atrazine. Le diclofenac est sous forme anionique au pH de l'eau synthétique, il est donc bien retenu sur la membrane Anion-exchange et il n'a pas été détecté dans l'eau synthétique percolée. Cependant, ses rendements sont très faibles, quel que soit le protocole (6 et 3 %). On peut alors supposer que la détection en spectrométrie de masse et la présence d'acide sulfurique dans le solvant d'élution sont à l'origine de ces résultats. Dans le cas de l'atrazine, le rendement obtenu est nul, mais seulement 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ est retrouvé dans l'eau synthétique percolée. Deux explications sont alors possibles : l'atrazine n'est pas bien désorbée de la membrane Anion-exchange avec le solvant d'élution choisi, quel que soit le protocole, ou bien ceci est dû à la détection en spectrométrie de masse et la présence d'acide sulfurique, qui modifierait l'état d'ionisation de la molécule, les transitions MRM ne permettant donc pas de la détecter.

- SDB-RPS

Les rendements obtenus, tous protocoles confondus, s'étendent de 27 à 83 % (Tableau 11). Fernandez et al. (2014) ont rapporté des résultats similaires avec un rendement moyen de 74% pour 19 pesticides, dont 71% pour l'imidaclopride. En revanche, ils ont observé 100% de rendement pour le boscalide. De même, Sánchez-Bayo and Hyne (2014) ont également obtenu 100% de rétention et un rendement d'extraction moyen de 89% pour des herbicides, dont l'imidaclopride. Ici, seule la DEDIA a été retrouvée dans l'eau synthétique percolée, à

une concentration de $46 \mu\text{g L}^{-1}$, signifiant donc que tous les autres composés ont été retenus sur la membrane. De même que pour la membrane Anion-exchange, on peut supposer que c'est le phénomène de désorption qui explique les rendements inférieurs à 100 %. En ce qui concerne la DEDIA, on observe que son rendement avoisine les 27 % quel que soit le protocole. En effet, la membrane SDB-RPS présente des échanges cationiques secondaires en raison de la présence des groupes fonctionnels d'acide sulfonique, ce qui expliquerait que la DEDIA soit mieux retenue sur ce type de membrane.

- SDB-XC

Les rendements obtenus, tous protocoles confondus, s'étendent de 7 à 117 % (Tableau 11). Sánchez-Bayo and Hyne (2014) ont également rapporté 100% de rétention et un rendement d'extraction moyen de 80% pour des herbicides, dont l'imidaclopride. De même, Tran et al. (2007) ont obtenu des rendements d'environ 80% pour des pesticides aux mêmes propriétés physico-chimiques que les 8 évalués ici. Ici, seuls la DEDIA et le sulfaméthoxazole ont été retrouvés dans l'eau synthétique percolée, avec des concentrations de 78 et $19 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivement, signifiant donc que tous les autres composés ont été retenus sur la membrane. En ce qui concerne la DEDIA, les rendements avec la membrane SDB-XC sont plus faibles que ceux avec la membrane SDB-RPS (11 % en moyenne sur les deux protocoles contre 27 %). En effet, la membrane SDB-XC ne présente pas d'échanges cationiques secondaires. A fortiori, la DEDIA étant moins bien retenue, davantage est détecté dans l'eau synthétique percolée (78 contre $46 \mu\text{g L}^{-1}$ pour SDB-XC et SDB-RPS respectivement). En ce qui concerne le sulfaméthoxazole, $19 \mu\text{g L}^{-1}$ ont été retrouvés dans l'eau synthétique percolée, signifiant que ce composé est moins bien retenu sur ce type de membrane.

Comparaison des protocoles :

De manière générale, les résultats pour chaque membrane réceptrice sont similaires entre les deux protocoles, et les mêmes tendances sont observées en fonction des composés (Tableau 11). Seuls quelques cas diffèrent :

Pour la membrane Anion-exchange, le prochloraze présente des rendements très différents entre les deux protocoles, le protocole N étant dans ce cas-ci le plus performant (72 et 2 % pour les protocoles N et L respectivement).

Avec la membrane SDB-RPS, les rendements des 4 composés les moins polaires présentent des différences significatives, le protocole N étant également plus performant que le

protocole L (70 contre 28 %, 83 contre 57 %, 51 contre 2 % et 65 contre 23 % pour la carbendazime, l'atrazine, le prochloraze et le boscalide respectivement).

Avec la membrane SDB-XC, seuls les rendements des 2 composés les moins polaires présentent des différences significatives, le protocole N étant également plus performant que le protocole L (75 contre 21 % et 73 contre 54 % pour le prochloraze et le boscalide respectivement).

Au vu de ces résultats, il apparaît que pour les composés les plus apolaires ($\log D_{ow} > 3$), le protocole N est plus performant que le protocole L. On peut supposer que les molécules apolaires ont une grande affinité avec la membrane réceptrice et que le « flux » généré par le léger vide du protocole N est nécessaire pour les désorber. En revanche, pour les molécules très polaires ($\log D_{ow} < 1$), les performances des protocoles sont toutes les deux insuffisantes et/ou les membranes réceptrices ne sont pas adaptées à ce type de polarité. Enfin, pour les composés ayant une polarité modérée ($1 < \log D_{ow} < 3$), des résultats similaires sont obtenus avec les deux protocoles, et la procédure et les dispositifs utilisés ne semblent pas avoir d'influence sur les performances des membranes réceptrices.

Conclusions

Les objectifs des évaluations préliminaires étaient de déterminer les performances de rétention et d'élution de trois membranes réceptrices aux caractéristiques physico-chimiques différentes sur quelques composés types, et de vérifier l'influence de deux protocoles de conditionnement et d'élution sur les performances des membranes.

Les résultats obtenus avec la membrane Anion-exchange sont très variables et pas toujours expliqués. De plus, les éluats obtenus sont sensibles aux effets matrices en raison de la présence nécessaire d'acide pour désorber les anions. Sur les huit contaminants étudiés, elle n'apporte pas d'information ni de performance particulière que ne possèderaient pas les membranes SDB-RPS et SDB-XC. De plus, d'un point de vue pratique, son conditionnement nécessite un plus grand nombre d'étapes et de solvants, et est donc plus chronophage que les deux autres membranes. Pour ces raisons, la membrane Anion-exchange n'a pas été conservée pour la suite des travaux et seules les membranes SDB-RPS et SDB-XC ont été gardées.

Bien que le protocole N semble plus performant que le protocole L pour les composés les plus apolaires, le protocole L fournit des résultats satisfaisants pour nos objectifs. En effet, les

contaminants polaires et semi-polaires sont ciblés préférentiellement aux contaminants plus apolaires.

De plus, d'un point de vue pratique, le conditionnement et l'élution des membranes réceptrices sur le Disk Vacuum Manifold System est bien plus chronophage que dans les tubes. En effet, le conditionnement sur le Disk Vacuum Manifold System nécessite une quinzaine de minutes par membrane, et celles-ci doivent être conditionnées une à une. Dans les tubes, toutes les membranes peuvent être conditionnées simultanément. Il en est de même pour l'élution. Une campagne sur le terrain nécessitant plus d'une centaine de membranes, la question pratique du temps passé au laboratoire n'est pas négligeable, et c'est pour cela que le protocole L a été choisi car plus adapté à nos besoins.

Le premier déploiement *in situ* des ED-based samplers se fera avec les membranes SDB-RPS et SDB-XC. En effet, un des objectifs du premier déploiement étant de réaliser un screening qualitatif des eaux souterraines et de ruissellement des sites d'études, employer les deux membranes permettra de réaliser un échantillonnage plus exhaustif, même si elles ont des performances similaires pour les mêmes types de contaminants. De plus, les comparaisons de membranes étant été réalisées en laboratoire, ceci permettra également de vérifier nos conclusions en conditions de terrain.

Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff

Lucie Pinasseau^a, Laure Wiest^a, Aurélie Fildier^a, Laurence Volatier^b, Gary R. Fones^c, Graham A. Mills^d, Florian Mermillod-Blondin^b, Emmanuelle Vulliet^a

^aUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 Rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France

^bUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ENTPE, Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, UMR 5023, 6 Rue Raphaël Dubois, F-69622 Villeurbanne, France

^cSchool of Earth and Environmental Sciences, University of Portsmouth, Burnaby Road, Portsmouth, PO1 3QL, UK

^dSchool of Pharmacy and Biomedical Sciences, University of Portsmouth, White Swan Road, Portsmouth, PO1 2DT, UK

**Article published in
Science of the Total Environment**

Science of the Total Environment 672 (2019) 253–263

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.489>

Abstract

Groundwater systems are being increasingly used to provide potable and other water supplies. Due to human activities, a range of organic pollutants is often detected in groundwater. One source of groundwater contamination is via stormwater infiltration basins, however, there is little information on the types of compounds present in these collection systems and their influence on the underlying groundwater. We developed an analytical strategy based on the use of passive sampling combined with liquid chromatography/high resolution quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for screening for the presence of pesticide and pharmaceutical compounds in groundwater and stormwater runoff. Empore™ disk-based passive samplers (SDB-RPS and SDB-XC sorbents) were exposed, using for the first time a new specially designed deployment rig, for 10 days during a rainfall event in five different stormwater infiltration systems around Lyon, France. Stormwater runoff and groundwater (via a well, upstream and downstream of each basin) was sampled. Exposed Empore™ disks were solvent extracted (acetone and methanol) and the extracts analysed using a specific suspect compound screening workflow. High resolution mass spectrometry coupled with a suspect screening approach was found to be a useful tool as it allows a more comprehensive analysis than with targeted screening whilst being less time consuming than non-targeted screening. Using this analytical approach, 101 suspect compounds were tentatively identified, with 40 of this set being subsequently confirmed. The chemicals detected included fungicides, herbicides, insecticides, indicators of human activity, antibiotics, antiepileptics, antihypertensive and non-steroidal anti-inflammatory drugs as well as their metabolites. Polar pesticides were mainly detected in groundwater and pharmaceuticals were more frequently found in runoff. In terms of detection frequency of the pollutants, groundwater impacted by infiltration was found not to be significantly more contaminated than non-impacted groundwater.

Highlights

- Design of a novel Empore™ disk-based passive sampler to enable the deployment in well bore holes for groundwater monitoring.
- Novel passive sampler used to monitor groundwater and stormwater runoff from infiltration systems.
- Combination of passive sampling and liquid chromatography/high resolution mass spectrometry for groundwater and stormwater runoff screening.

- Development of an analytical procedure based on a suspect screening workflow providing a rapid and comprehensive analysis.
- Qualitative screening of polar pesticides and pharmaceuticals in impacted groundwater sites around Lyon, France.

Keywords: stormwater runoff, stormwater infiltration basins, passive sampling, high resolution mass spectrometry, pharmaceuticals, polar pesticides

1. Introduction

Groundwater and associated aquatic systems are used extensively for the supply of potable water and for agricultural and industrial uses. Urbanisation and a growing global population have resulted in over-exploitation of this resource, particularly for drinking water supplies (Danielopol et al., 2004). Although groundwater is a vital and strategic resource, such aquatic systems are facing a decrease in their quality due to increased anthropogenic activities. Over the last decade, a wide range of contaminants have been detected in various groundwater sources (Lapworth et al., 2012; Stuart et al., 2012; Vulliet et al., 2014; Postigo and Barceló, 2015; Kurwadkar, 2017; Mali et al., 2017). Some of the pharmaceutical and pesticide compounds typically found can be present at concentrations of up to hundreds of ng L⁻¹. Some of their transformation products and metabolites were found from sub-ng L⁻¹ to tens of µg L⁻¹. Atrazine, carbamazepine, desethyl atrazine, DEET (*N,N*-diethyl-metatoluamide) and sulfamethoxazole were among the most frequently detected compounds in groundwater (Vulliet and Cren-Olivé, 2011; Stuart et al., 2014; Lopez et al., 2015).

One potential major source of groundwater contamination is associated with stormwater infiltration systems (SIS) that were initially designed to reduce the risk of flooding in urban areas (Fletcher et al., 2015). These SISs are often detention and infiltration basins collecting stormwater runoff from commercial, industrial or residential areas. Stormwater runoff is infiltrated from the surface to the aquifer through a porous medium (i.e. soil and vadose zone) acting as a barrier against pollutants (Mason et al., 1999). Nevertheless, the environmental efficiency of these SISs remains closely dependent on the capacity of infiltration medium to remove/retain contaminants from infiltrated water (Sébastien et al., 2015). For example, common urban contaminants such as heavy metals or polycyclic aromatic hydrocarbons which are often attached to particles are efficiently retained by the soil infiltration basins (Winiarski et al., 2006). Nevertheless, little is known about the impact

of infiltration practices on groundwater contamination by more polar and emerging organic pollutants. Thus, there is an urgent need to determine precisely the occurrence of organic contaminants such as certain polar pesticides and pharmaceuticals in groundwater and runoff in connection with infiltration basins.

A number of analytical methods have been developed for the measurement of polar organic contaminants in water, in particular high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with a triple quadrupole mass spectrometer (Q-q-Q) (Jansson and Kreuger, 2010; Lissalde et al., 2011; Petrie et al., 2016b). However, this operational mode has some limitations as, since it is a targeted analysis, only a pre-defined/determined list of compounds can be analysed and reference standards are needed. To circumvent these limitations, high resolution mass spectrometry (HRMS) allows the detection of a large number of compounds without reference standards or pre-selection and enables comprehensive screening of pollutants to be facilitated (Leendert et al., 2015). Two major approaches for post measurement processing exist: non-target screening (with no prior information), and suspect screening (with suspected substances based on prior information) (Schymanski et al., 2014b). HRMS coupled with a suspect screening approach is a useful tool as it allows a more comprehensive analysis than with target screening whilst being less time consuming than non-target screening. When analysing complex samples, suspect screening together with an adapted workflow is a good balance between target and non-target screening. Workflow is particularly important as it allows to narrow the positive findings by prioritizing compounds following specific thresholds while saving time and effort. Several suspect screening workflows are proposed in the literature. All are filtering strategies based on parameters such as exact mass, isotope pattern, signal-to-noise (S/N) ratio, retention time, peak shape and blank removal (Segura et al., 2011; Hug et al., 2014; Sjerps et al., 2016; Causanilles et al., 2017; Gago-Ferrero et al., 2018). They rely on comparison with commercial (Kaserzon et al., 2017; Pochodylo and Helbling, 2017) or in-house (Causanilles et al., 2017; Segura et al., 2011) databases. Replacement or adjustment of parts of HPLC-HRMS system might lead to changes in chromatography or mass measurement. Even minor, these changes could lead to non-accurate results when applying the suspect screening workflow. Therefore, it is absolutely necessary to develop a workflow well adapted to the used analytical instrument, as well as the environmental matrix analysed.

Another challenge concerning the measurement of organic contaminants in groundwater is that they generally occur at low and variable concentrations. In most studies, spot (bottle or grab) sampling is the chosen method used for monitoring purposes (Duong et

al., 2015; Lopez et al., 2015; Katya Manamsa et al., 2016; Pitarch et al., 2016; Sorensen et al., 2015). However, this approach only provides a snapshot of contamination at a given time and, therefore, may not be truly representative of the appertaining environmental conditions over time. The use of passive sampling devices such as the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) (Alvarez et al., 2004; Van Metre et al., 2017), Chemcatcher[®] (Charriau et al., 2016; Lissalde et al., 2016; Petrie et al., 2016a) or the Empore[™] disk (ED)-based sampler (Stephens et al., 2005; Shaw and Mueller, 2009; Stephens et al., 2009; Vermeirssen et al., 2013) are potentially able to overcome some of these limitations and to provide a more representative assessment of groundwater contamination. To the best of our knowledge, only two studies have been reported on the combination of passive sampling with HRMS for the assessment of contaminants in groundwater (Soulier et al., 2016) and surface water (Guibal et al., 2015). Both were based on the use of POCIS. This is the first time that an ED passive sampler is combined with suspect screening for assessment of groundwater contamination. This article also describes for the first time a novel type of rig which enabled the deployment in well bore holes.

The aims of the present study were: (i) to develop a novel analytical strategy that combines ED passive samplers with HRMS analysis for suspect screening of emerging pollutants in groundwater; (ii) to apply this strategy in the field to study the occurrence of pesticides and pharmaceuticals and to make assumptions about the potential transfer of compounds from surface to groundwater. To achieve this, a field study was conducted at five SISs during a storm weather event. The potential impact of infiltration practices on groundwater contamination was measured by comparing occurrence of pesticides and pharmaceuticals in stormwater runoff, SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater.

2. Material and Methods

2.1. Field site description

Field trials were undertaken at five SIS located in the eastern metropolitan area of Lyon, France (Figure 1) (further details of the SIS are given in Marmonier et al. (2013) and Voisin et al. (2018)). Unsaturated zone thickness, well depth, infiltration surface, catchment area and surroundings areas are given in Table S1. The five SIS (Django Reinhardt (DJR), Chemin de Feyzin (FEY), Grange Blanche (GB), Campus of the University Lyon 1 (IUT) and Minerve (MIN)) collected stormwater runoff from commercial, residential and/or industrial areas. Each site had a plastic tank placed at the surface of the SIS for collecting runoff and two wells (boreholes) to enable groundwater monitoring. One well was located in an

upstream zone not impacted by the stormwater runoff plume (SIS-non-impacted well) and the other well located in the downstream aquifer zone impacted by stormwater runoff (SIS-impacted well) (Figure 1). The wells were lined with either polyvinyl chloride or methacrylate tubes (with a minimum internal diameter of 5.5 cm) perforated at their lower end (0.5 m) to establish an efficient hydraulic connection with the aquifer. Previous work has shown that at these five sites, the bulk water properties (conductivity, dissolved oxygen and temperature) found in the wells did not differ from that of the groundwater in the aquifer (Foulquier et al., 2010; Voisin et al., 2018).

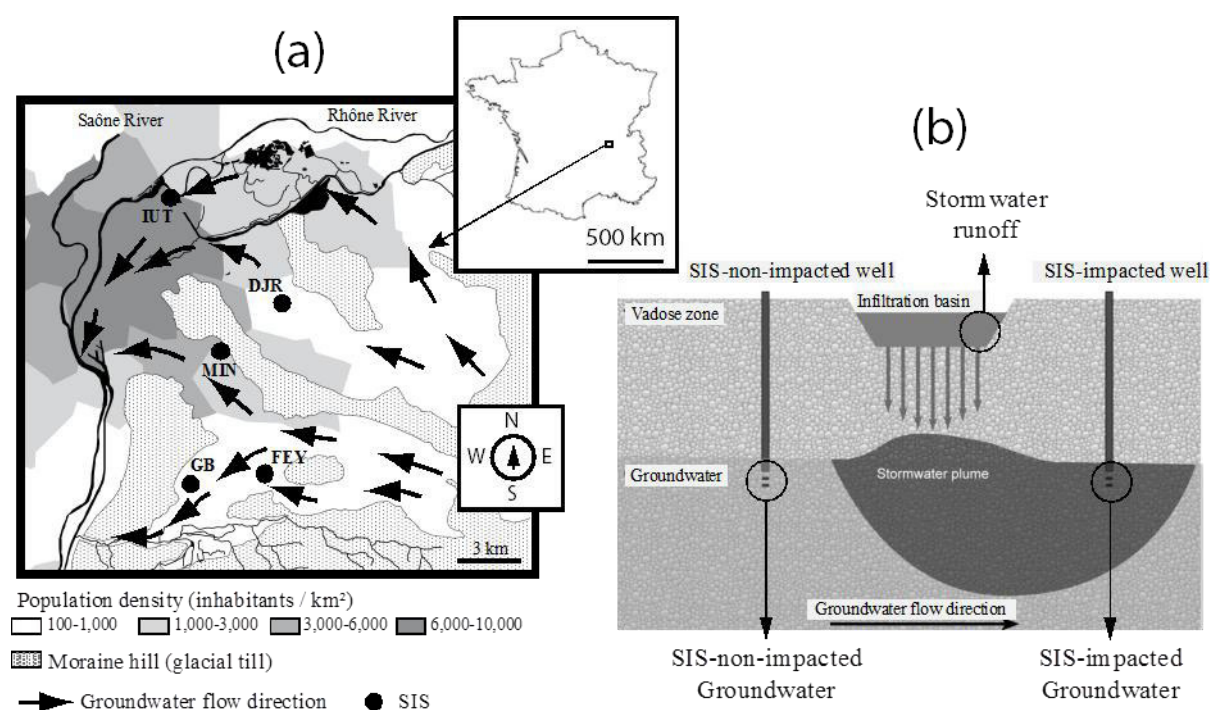


Figure 1. Stormwater infiltration systems (SIS) in the Lyon conurbation investigated in this work; (a) geographical locations of the five SIS, and (b) position of the sampling points in each SIS. DJR = Django-Reinhardt, FEY = Feyzin, GB = Grange Blanche, IUT= Campus of the University Lyon 1, MIN = Minerve. (Figure modified from Foulquier et al., 2009 and Voisin et al., 2018).

2.2. Chemicals and reagents

Adenine, adenosine, atenolol, atrazine, atrazine-desethyl, atrazine-desethyl-desisopropyl, boscalid, bromacil, caffeine, carbamazepine, carbendazim, cotinine, DEET, 2,6-dichlorobenzamide, diclofenac, diuron, fluopyram, hexazinone, imidacloprid, lamotrigine, lidocaine, metformin, metolachlor, morphine, nicotinamide, nicotine, paracetamol, prochloraz, propiconazole, propyzamide, prosulfocarb, simazine, sulfamethoxazole, theobromine, tramadol and venlafaxine were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). Diflufenican and isoproturon were purchased from

Riedel de Haen (Hanover, Germany). Irbesartan, telmisartan and valsartan were purchased from Tokyo Chemical Industry (Tokyo, Japan). Ethidimuron was purchased from Dr Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). The purity of all chemicals was > 96%. Methanol (MeOH) (LC-MS grade) was from BioSolve (Dieuse, France). Acetone, ammonium formate and formic acid were purchased from Sigma-Aldrich. Milli-Q water (Millipore, Saint-Quentin-en-Yvelines, France) was used for all procedures. Individual stock solutions (1 mg mL⁻¹) were prepared in MeOH or water depending on their specific solubilities. These stock solutions were then diluted or mixed to obtain the various working solutions.

2.3. Passive sampler preparation, deployment and extraction

SDB-RPS and SDB-XC Empore™ cross-linked co-polymeric resin EDs (47 mm diameter, 12 µm particle size, 0.5 mm thick (3M, Neuss, Germany)) are poly(styrenedivinylbenzene) (modified with sulfonic acid groups for SDB-RPS) used as reversed phase sorbent. Both are 100% co-polymeric particles that are spherical and porous. The SDB-RPS exhibits secondary cationic exchange due to sulfonic acid groups unlike the SDB-XC, which does not have a pH limitation. These sorbents are known to be able to retain hydrophobic and semi-polar analytes. These disks were, therefore, well suited to sequester the wide range of emerging pollutants that were likely to be found in the field trial sites. It should be noted, however, that the SDB disks will only sequester compounds that have an affinity for the sorbent and are able to bind to the material. It will not be efficient for the uptake of ionic compounds, such as acidic drugs; including diclofenac, ibuprofen and naproxen that are widely used as non-steroidal anti-inflammatory drugs (Lindqvist et al., 2005). Such disks can be pre-cleaned prior to use and extracted after deployment easily using a simple funnel extraction system. They were conditioned by soaking in MeOH overnight then in water (5 min) prior to placing them on the deployment rig (Figures 2 and S1a). The deployment rig comprised of two custom made stainless steel components (AT Engineering, Tadley, UK). An inner mesh (0.25 × 0.25 cm²) cylindrical cage (19 cm high, 4.5 cm diameter, Figure 2) with four circular strengthening rods/supports and ‘eye’ ring to enable the device to be suspended at the required depth in the well using a rope line. A similar size outer mesh that was capable of being formed into a cylinder was used to secure the ED passive samplers (Figure S1a). Four SDB-RPS and four SDB-XC EDs were carefully and evenly placed on the outer mesh support (Figure S1a). The EDs were held in place by placing the inner mesh inside of the outer mesh and securing it using four stainless steel cable ties. Using this sized mesh allowed a good exchange of the surrounding water in the well with each of the ED. The

deployment rigs (~ 4.7 cm overall external diameter) were designed to fit comfortably down the well bore holes (~ 5.5 cm diameter) (Figure S1b). After assembly, each rig was fully submerged in Milli-Q water (2 L sealable glass jar) and stored at 4°C prior to deployment. Jars were transported to the deployment sites in cool boxes. A total of fifteen deployment rigs were used: five SIS, with three sampling points per SIS (tanks collecting stormwater runoff entering the basin, and SIS-non-impacted and SIS-impacted wells). Rigs were deployed for ten days between 8th - 18th of December, 2017. The rigs were kept fully submerged in the tanks and at various depths below the aquifer in the wells (see Table S1). The deployment period coincided with several successive rainfall events (Figure S2) so it was hoped that the EDs would sequester different types of pollutants associated with these stochastic events. Water conductance and temperature (LTC Levelogger[®] Junior, Solinst, Canada), dissolved oxygen (DO) (HOBO[®] U26, Onset, USA) and pH was measured during the trial. pH of the various water samples was between 7.2 and 8.1 during the deployment period of the rigs.

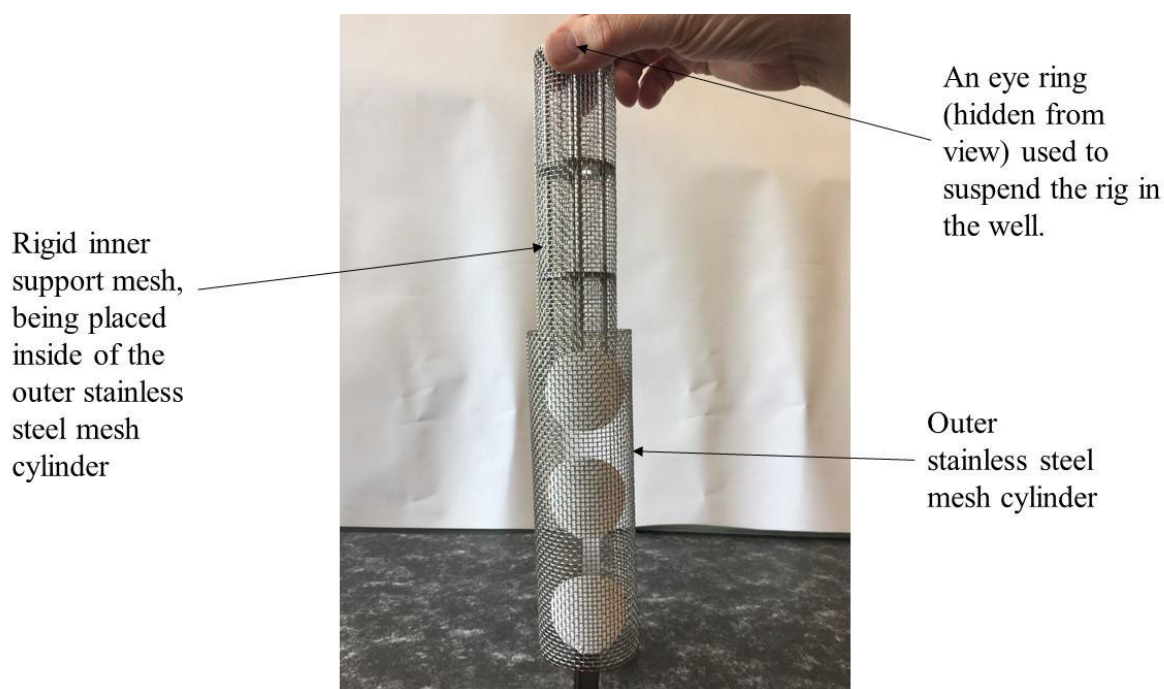


Figure 2. Deployment rig showing the inner and outer stainless steel mesh components. In this example, supporting three Empore[™] disks.

After the deployment period, the rigs were taken back to the laboratory in cool boxes. The rig was disassembled and the EDs removed using tweezers. The acetone followed by MeOH extraction step is known to be a powerful solvent combination and give high extraction efficiencies of semi-polar and polar analytes sequestered on SDB Empore[™] disks (Vermeirssen et al., 2009, 2013). Consequently, the EDs were stored in acetone (10 mL) at

4°C. For processing, the vials containing the EDs were allowed to reach room temperature and rolled in a tube rotator (10 min). Subsequently, the acetone was transferred to a new vial. MeOH (10 mL) was added to the ED and the vial was rolled for another 10 min. The acetone and MeOH fractions of each of the four SDB-XC or SDB-RPS disks per support were pooled (80 mL) together in order to subsequently make a more concentrated extract. The combined extracts were reduced to dryness under a gentle stream of nitrogen and stored at -20°C. Prior to analysis, extracts were reconstituted (500 µL) in water/MeOH (90/10, v/v).

2.4. Instrumental analysis

Extracts were analysed using an Ultimate 3000 UHPLC system (Thermo Scientific[®], MA, USA) equipped with a binary pump and reversed-phase analytical column, coupled to a quadrupole time-of-flight mass spectrometer (Q-ToF) (Maxis Plus, Bruker Daltonics[®], Bremen, Germany). The software used to control the instrument and to acquire data was otofControl 4.1 and Hystar™ 4.1 (Bruker Daltonics[®]). Data Analysis[®] 4.4 and Target Analysis for Screening and Quantitation (TASQ)[®] 1.4 (Bruker Daltonics[®]) were used for data processing. TASQ[®] 1.4 includes two data bases (PesticideScreener 2.1 and ToxScreener 2.1) of about 2,500 pesticide and pharmaceutical compounds.

Separations were carried out using an Acclaim RSLC C₁₈ column (2.1 x 100 mm, 2.2 µm particles, Thermo Fischer Scientific) maintained at 30 °C; the injection volume was 5 µL. The mobile phases consisted of: (A) water/MeOH (90/10, v/v); and (B) MeOH; with 5 mM ammonium formate and 0.01% formic acid in both phases for both positive and negative ionisation modes. The binary elution gradient started with 1% of (B) at a flow rate of 0.2 mL min⁻¹ for 1 min, gradually increasing to 39% (B) for the next 2 min then increasing to 99.9% (B) at 0.4 mL min⁻¹ for the following 11 min. The last condition was kept constant for 2 min (flow rate 0.48 mL min⁻¹), then the initial conditions (1% B-99% A) were restored within 0.1 min (flow rate decreased to 0.2 mL min⁻¹) to re-equilibrate the column prior to the next injection.

The Q-ToF system was equipped with an electrospray ionization interface (ESI) operating in positive or negative ionization modes with the following settings: capillary voltage of 3,600 V, end plate offset of 500 V, nebulizer pressure of 3 bar (N₂), drying gas of 9 L min⁻¹ (N₂), and drying temperature of 200°C. The analysis was performed in full scan over the mass range of 80-1000 Da, with a scan rate of 1 Hz. The analysis was carried out in profile mode with the following transfer parameters: funnel 1 RF of 200 Vpp, multipole RF of 50 Vpp, quadrupole energy of 5 eV, collision energy of 7 eV, stepping basic and a pre-

pulse storage of 5 ms. The instrument resolution was estimated at 20,738 (FWHM) at $m/z = 376.0381$. A solution of sodium formate and acetate (10 mM) to form clusters was used for external calibration at the beginning of each run. The ions selected for recalibrating the mass axis were the protonated reference ions ($[M+H]^+$, 34 masses from 90.9766 to 948.8727) with high precision calibration (HPC) mode at a search range $\pm 0.05 m/z$. Accepted standard deviations were below 0.5 ppm.

2.5. Liquid chromatography-Q-ToF data acquisition

MS/MS experiments were conducted using three different data acquisition modes: MS, broadband collision induced dissociation mode (bbCID, data independent analysis) and auto-MS/MS mode (data dependent analysis) with a cycle time of 3 s and an acquisition frequency of 1 Hz in order to record 1 spectra s^{-1} . Unspiked and spiked extracts (with reference compounds at $500 \mu\text{g L}^{-1}$) were injected using the auto-MS/MS mode.

For quality assurance / quality control (QA/QC), several laboratory control samples were used. Mass accuracy of the detector was monitored at the beginning of each run and recalibrated if mass error exceeded 0.5 ppm. A quality control was injected every 12 analyses to check retention times and sensitivity during data acquisition. This was a mix of $10 \mu\text{L}$ of each extract and spiked at $500 \mu\text{g L}^{-1}$ with a standard solution of eight compounds: atrazine, atrazine-desethyl-desisopropyl, boscalid, carbendazim, diclofenac, imidacloprid, prochloraz and sulfamethoxazole. These compounds were also used to correct the database retention times. Background signals were identified by analysis of blanks (solvent blank and procedural blank). Solvent blanks were also injected to monitor column carryover.

2.6. Filtering strategy

Filtering of information was undertaken by comparing experimental sample data with theoretical data for each compound. All precursor and product ions were evaluated using three criteria (i) retention time (Δt_R), (ii) m/z ($\Delta m/z$) and (iii) isotope pattern (expressed as mSigma) (Table S2). Deviations between experimental and theoretical data were scored high [H], medium [M] or low [L] according to tolerance thresholds set for each of the three criteria. Additionally, the detection of at least one product ion for each precursor ion was mandatory. T-scores correspond to the combination of the scores for each of the three criteria for both precursor and product ions; the detailed calculation of these values is detailed in Table S2. Compounds had to meet three criteria to appear in the wide list of suspects: a retention time deviation within the tolerance threshold of ± 0.5 min, a low T-score and at

least one product ion detected (Figure 3). Then, the final list of suspects was built as follows: compounds having a very high T-score were definitively considered as suspects without further verification; for compounds having high, medium or low T-scores, manual verification of chromatographic peak shapes, $\Delta m/z$ and S/N ratios was carried out in order to reduce false positives. Manual verification of such parameters remains necessary even when comparing with a database (Hug et al., 2014; Pochodylo and Helbling, 2017; Segura et al., 2011). Suspects exhibiting a chromatographic peak without Gaussian peak shape or having a S/N ratio below 10 were excluded. Furthermore, those having a precursor ion with [L] $\Delta m/z$ score were excluded (Figure 3). The mSigma parameter was not taken into account at this stage, as a poor peak intensity could lead to a wrong mSigma calculation, even with a true positive because of possible interferences. Therefore, compounds present at low concentration in the sample extract or displaying a low sensitivity with the analysis method may be improperly excluded.

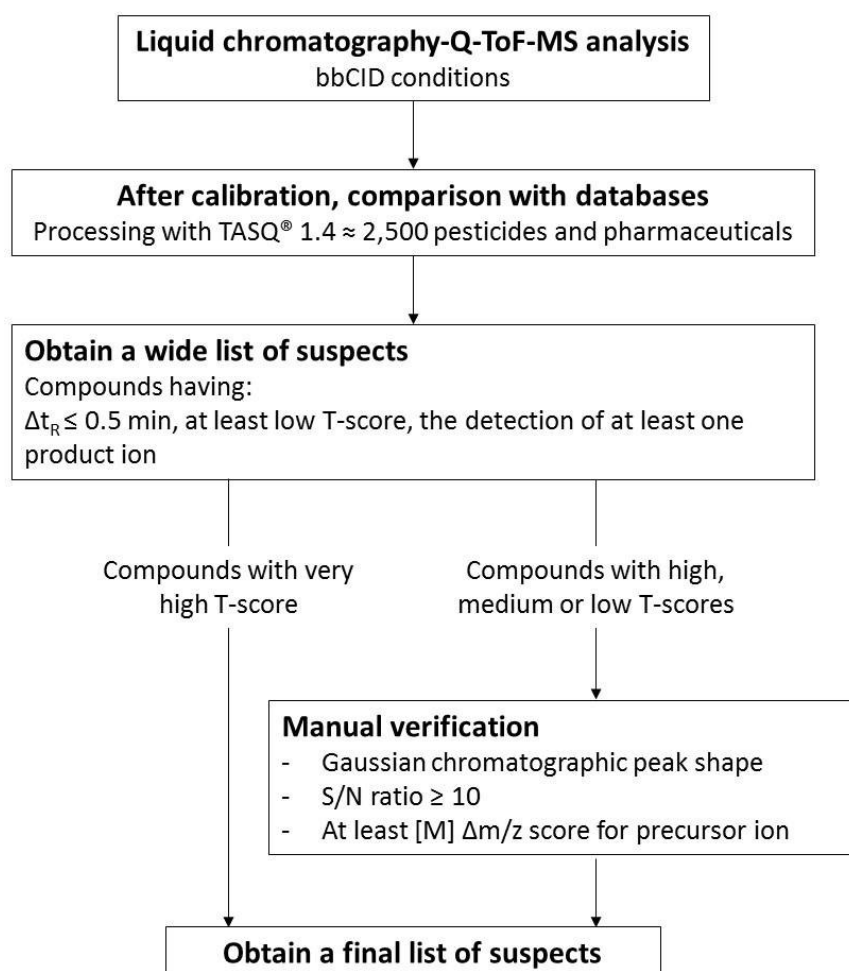


Figure 3. Schematic of workflow used for the suspect screening of compounds.

2.7. Evaluation of contamination in stormwater runoff and groundwater

Based on the list of contaminants detected in the three water types (stormwater runoff, SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater) at the five SIS, we evaluated the mean number of pesticide and pharmaceutical compounds found. The 40 confirmed compounds exhibit a S/N ratio high enough to enable the comparison of the three water types. The range of pesticide and pharmaceutical compounds were compared among the three water types using a mixed model with SIS as the random factor and water types as the fixed factor to take into account the statistical dependence of waters collected at the same SIS. When mixed models gave significant results for water type differences, *post hoc* Tukey's honest significance difference tests were performed to determine whether significant pairwise differences occurred among water types. For the two variables (pesticide and pharmaceutical compounds), the normality and the homoscedasticity of the residues were tested using the Shapiro-Wilk's test and the Bartlett's test, respectively. As these assumptions were not met for pharmaceutical compounds, data were log transformed before statistical analyses. Venn diagrams were also constructed for each site to determine the percentages of pesticide and pharmaceutical compounds that were obtained from the three water types. This type of analysis highlighted the percentages of compounds that were found from one, two or the three water types. The percentages obtained from the five SIS independently were averaged to obtain Venn diagrams illustrating the mean percentages of pesticides and pharmaceutical compounds found in each water type and in several water types. In addition, a more precise description of the compounds found allowed us to evaluate which compounds were only found in one water type for the five sites. The percentages obtained from the five SIS were averaged to obtain Venn diagrams for pesticide and pharmaceutical compounds within the whole dataset. Statistical tests were performed using R software (R Development Core Team 2008) (Bunn and Korpela, n.d.) (<https://www.R-project.org/>) and Venn diagrams were constructed using Venny 2.1.0 (<http://bioinfogp.cnb.csic.es/tools/venny>).

3. Results and discussion

3.1. Design and use of passive samplers

Passive sampling devices have been used for many years to monitor pollutants (mainly low molecular mass hydrocarbons and other volatile and semi-volatile non-polar chemicals) in groundwater. There is a wide range of different devices available and these have been reviewed (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2012). Little work has been undertaken to monitor polar pollutants e.g. pharmaceuticals and personal

care products in this medium using these devices. To our knowledge there are only three applications of the use of passive samplers to monitor polar substances in groundwater (Berho et al., 2013; Soulier et al., 2016; Ahkola et al., 2017).

We designed a simple sampler based on the Chemcatcher[®] principles, designed to fit comfortably down the well bore holes, that used only a naked Empore[™] disk as the active receiving phase (Figures 2, S1a, b). Such an approach has been used previously to sequester a wide range of polar pollutants (Stephens et al., 2005; Shaw and Mueller, 2009; Stephens et al., 2009; Vermeirssen et al., 2013) in coastal and surface waters. The attractiveness of this design over the POCIS is that there is no polyethersulphone (PES) diffusion membrane overlying the receiving phase. It has been reported that some of the more hydrophobic compounds (e.g. $\log K_{ow} > 4.25$) can be retained in the PES membrane and, thereby, do not reach the sorbent layer and be detected in the subsequent analytical screening procedures (Soulier et al., 2016). Not having a PES membrane also helps to increase the diffusional uptake of analytes and thereby decrease the resultant analytical detection limits. This simple, low cost, yet robust, cage design also permitted the deployment of up to nine (similar or different types of sorbent chemistries) Empore[™] disks on one rig and also maintained an open structure to allow good lateral flow of water whilst within the bore hole well.

No pharmaceuticals or polar pesticides, that were subsequently screened for, were detectable in the pre-washed Empore[™] disks (fabrication blanks) prior to their use in the passive sampler rigs. After the 10-day deployment all the disks were still retained in place by the secured outer cage support. There was no visible biofouling of the surface of the Empore[™] disks in those rigs deployed in bore hole wells. In addition, the use of a bound sorbent in the form of an Empore[™] disk, ensured that the active sampling area did not alter during the field deployments. This can be a problem with the use of loose sorbent material, as is used in the POCIS and can lead to variable results (Mills et al., 2014).

3.2. Suspect screening and confirmation

All the extracts from the passive sampling devices were analyzed by LC-Q-ToF. Using the workflow described in the Material and Methods section, 101 suspected compounds were finally selected. Compounds formula, theoretical exact masses, theoretical retention times, detection rates in SIS-non-impacted and in SIS-impacted groundwater and in runoff water as well as average T-scores and levels of confidence are details in Table S3. The workflow proposed by Schymanski et al. (2014) divides the confidence of identification into 5 levels: level 5 = exact mass, level 4 = unequivocal molecular formula, level 3 = tentative

candidate, level 2b = probable structure by diagnostic evidence, level 2a = probable structure by library spectrum match and level 1 = confirmed structure by reference standard. In order to reach the level 1 confidence, confirmation by injection of a reference standard for the measurement of retention time, MS and MS/MS spectra was carried out. Among the final list of suspects, compounds with high and very high T-score and considered to be relevant according to the literature (Lopez et al., 2015; Marmonier et al., 2013) were selected for confirmation as well as compounds that were available in our laboratory. In total, 43 compounds were selected in positive ion mode. No compound was selected in negative ion mode as none was suspected except a few already detected in positive ion mode (bromacil, diuron, propyzamide). Among the 30 analysed samples, a set of six representative samples of all the compounds to be confirmed (i.e. with the highest intensities) were selected for re-injection. Unspiked and spiked samples ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) were injected with the auto-MS/MS mode. Thus, 33 compounds were fragmented and 10 were not fragmented probably due to low concentrations and/or co-elutions with compounds more concentrated or more sensitive. For these 10 compounds, specific selected mass by daughter scan mode method was created. Retention time and MS/MS spectra of unspiked and spiked samples were compared. Furthermore, experimental product ions were matched with the literature. A schematic workflow of the structure confirmation of identified compounds is shown Figure S3 together with an example of identification of metolachlor (Figure S4). The application of the suspect screening workflow is helpful in the search for contaminants in groundwater. TASQ[®] 1.4 software provides a turnkey solution for the screening and allows narrowing the search to a list of almost 2,500 pesticides and pharmaceuticals. However, the quasi-systematic verification of some criteria such as chromatographic peak shape and S/N ratio cannot be neglected. The manual verification of these criteria for each suspect is time consuming, but the overall suspect screening workflow remains very helpful to have an overview of the occurrence of contaminants in groundwater.

Finally, of the 43 compounds to be confirmed, 40 were effectively confirmed. Only three were false positives: indomethacin, phenazone and simazine. Although 2-hydroxysimazine appeared with a high average T-score in the list of suspects of 17 samples, it resulted a false positive as the retention time differed from that of the reference standard ($\Delta t_R = 0.2 \text{ min}$). Indomethacin and phenazone showed insufficient matching with the reference standard MS/MS spectra (Table S4).

3.3. Water quality monitoring using passive samplers

3.3.1. Comparison of SDB-RPS and SDB-XC disks

A total of 30 samples were analyzed: three samples per site (SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater and runoff water) with two extraction disks each (SDB-RPS and SDB-XC). Our results showed that SDB-RPS and SDB-XC extraction disks displayed similar sampling properties. Indeed, for a given site, the comparison of the positive findings showed as expected, that the majority of the contaminants sampled were comparable between the disks (Figure S5). These results confirmed those of Vermeirssen et al. (2009) in a study comparing the performance of the two disks for sampling polar organic compounds in treated sewage effluent. As a result, in order to take advantage of the complementarity provided by the two disks, no distinction was made between the two disks and combined results are presented.

3.3.2 Occurrence of contaminants in groundwater and runoff water

The application of passive sampling in combination with the suspect screening allowed the detection of 101 suspects of pesticides and pharmaceuticals. From the 40 confirmed compounds, 30 were detected in groundwater (Table 1), including 16 pesticides and 14 pharmaceuticals.

Table 1. List of contaminants identified (Level 1) in SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater samples collected from EDs exposed in the five SIS around Lyon, France.

Compound	Formula	Theoretical exact mass	Theoretical t_R (min)	Detection rate in SIS-non- impacted groundwater (%) (n = 10)	Detection rate in SIS- impacted groundwater (%) (n = 10)
Pesticides					
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	216.1010	8.85	80	80
Atrazine-desethyl	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	188.0697	6.49	80	80
Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261.0233	7.83	50	80
Carbendazim + benomyl	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	192.0768	6.08	0	80
DEET	C ₁₂ H ₁₇ NO	192.1383	8.87	80	100
Dichlorobenzamide	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	189.9821	5.14	80	100
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.0243	9.24	100	100
Ethidimuron	C ₇ H ₁₂ N ₄ O ₃ S ₂	265.0424	5.63	30	40
Fluopyram	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	397.0537	10.44	20	80
Hexazinone	C ₁₂ H ₂ ON ₄ O ₂	253.1659	7.85	60	50
Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	256.0596	5.53	20	50
Isoproturon	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	207.1492	9.00	20	20
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	284.1412	10.85	100	100
Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.0771	11.49	10	0
Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.0290	10.28	20	40
Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	202.0854	7.81	80	80
Pharmaceuticals					
Adenine	C ₅ H ₅ N ₅	136.0618	2.20	80	60
Adenosine	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	268.1040	3.72	100	80
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	195.0877	5.06	100	100
Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	237.1022	8.21	80	80
Cotinine	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	177.1022	4.27	20	0
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.0240	11.00	10	0
Irbesartan	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	429.2397	9.89	0	20
Lamotrigine	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.0151	5.99	50	100
Lidocaine	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	235.1805	5.21	10	10
Nicotinamide	C ₆ H ₆ N ₂ O	123.0553	2.80	20	0
Nicotine	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	163.1230	1.98	10	0
Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	254.0594	5.34	60	80
Theobromine	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	181.0720	3.92	60	30
Tramadol + <i>o</i> -desvenlafaxine	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	264.1958	5.57	0	20

The majority of the pesticides found in groundwater had already been reported previously in other European studies. Atrazine, desethyl atrazine, DEET, 2,6-dichlorobenzamide, diuron, isoproturon, metolachlor, propiconazole, propyzamide and simazine were quantified by Lopez et al. (2015) during two screening trials of 494 French groundwater sites. Hexazinone was found by Berho et al. (2013) during four trials at two French groundwater sites. Bromacil and imidacloprid were previously detected in Spain (Pitarch et al., 2016) and a German study reported the presence of carbendazim (Reh et al., 2013). In contrast, to the best of our knowledge, there is no other study reporting the presence of ethidimuron and fluopyram in European groundwaters. In the case of pharmaceuticals, caffeine, carbamazepine, cotinine, diclofenac, sulfamethoxazole and tramadol were detected by Lopez et al. (2015) in French groundwater. Lidocaine and nicotine have been reported to be present in European groundwater (Lapworth et al., 2012), irbesartan was found by Pitarch et al. (2016) in Spain and lamotrigine and theobromine were detected in Germany (Bollmann et al., 2016; Reh et al., 2013). To our knowledge, adenine, adenosine and nicotinamide have never been detected previously in groundwater samples.

In runoff, 31 compounds were confirmed (Table S5) that included 11 pesticide and 20 pharmaceutical compounds. Only a few studies have assessed pesticides contamination of urban runoff in Europe. Bollmann et al. (2014) found diuron and propiconazole in runoff in a study in Denmark, and metolachlor was reported by Gasperi et al. (2014) in stormwater collected in France. Dichlorobenzamide, diflufenican, propyzamide and prosulfocarb were previously detected in Sweden rivers and streams (Jansson and Kreuger, 2010). DEET was previously reported by Moschet et al. (2015) during a large field study of urban affected rivers in Sweden and bromacil was detected in river water in Spain (Pitarch et al., 2016). To the best of our knowledge, no study has reported the presence of atrazine-desethyl-desisopropyl (DEDIA) neither in runoff nor in surface water, but it has been found in groundwater (Lopez et al., 2015). In addition, fluopyram has not been reported to be present in either groundwater, runoff or surface water. Like pesticides, very few European studies have dealt with the occurrence of pharmaceuticals in urban runoff. Carbamazepine and diclofenac were found in stormwater by Launay et al. (2016) in a study undertaken in Germany. Atenolol, caffeine, irbesartan, lamotrigine, lidocaine, metformin, paracetamol, telmisartan, tramadol, valsartan and venlafaxine were found by Moschet et al. (2015) in urban affected rivers in Sweden. Cotinine, nicotine and morphine have been found in rivers of the United Kingdom (Petrie et al., 2016a).

3.3.3 Potential transfer of pesticides and pharmaceutical compounds from surface to groundwater

The number of pesticides detected in the SIS was significantly different among water types (Figure 4a, mixed model, water type effect, $F_{(2,8)} = 14.2$, $p < 0.01$) with a higher diversity of compounds in SIS-impacted groundwater than in stormwater runoff and SIS-non-impacted groundwater (Tukey's *post hoc* tests, $p < 0.05$ for comparison between SIS-impacted groundwater and other water types). This "enrichment" in pesticide compounds of SIS-impacted groundwater in comparison with SIS-non-impacted groundwater might have been due to the contamination of groundwater with pesticides occurring in stormwater runoff. Nevertheless, only 9 ± 7 % of the pesticides were uniquely shared by stormwater runoff and SIS-impacted groundwater (Figure 4b) and this percentage was not associated with specific compounds only detected from ED deployed in these two water types (Figure 5). Thus, our results did not suggest that some pesticides originating from urban stormwater runoff significantly contaminated the aquifer. Several pesticides are ubiquitous (detected in the three water types) and represented 19% of compounds (Figure 4b) including diuron, DEET, fluopyram and metolachlor (Figure 5). Such results are not surprising, as these compounds are known to be common persistent contaminants in groundwater and are also widely used in urban areas. For example, diuron is constantly emitted as it is used as film preservatives and slowly released to the environment (Bollmann et al., 2014) and DEET is a domestic insect repellent widely used across the world (Loos et al., 2010; Sorensen et al., 2015; Stuart et al., 2014). We also observed that more than 51% of pesticide compounds were only collected from EDs deployed in groundwater (SIS-impacted and SIS-non-impacted), highlighting the impact of agricultural practices on aquifer contamination. Indeed, the listing of pesticides detected in groundwater showed the occurrence of contaminants such as atrazine, atrazine-desethyl or simazine associated with agricultural practices (Böhlke, 2002). It is also worth noting that about 17% of pesticides in stormwater runoff were not detected in groundwater (Figure 4b) and could be associated with three molecules: DEDIA, prosulfocarb and diflufenican (Figure 5). The lack of detection of these stormwater runoff compounds in groundwater samples suggests an efficient effect of soil and vadoze zone to prevent the contamination of groundwater by these pesticides. Such interpretation would be highly dependent on the chemical properties of the three pesticides that determine their sorption and their degradability in the environment. Indeed, the Groundwater Ubiquity Score (GUS), which is a leaching potential indicator based on the physico-chemical properties, is among the lowest for these pesticides in comparison to all 19 confirmed pesticides (Köck-

Schulmeyer et al., 2014). Our analysis also indicated that 16% of pesticides were only detected in SIS-impacted groundwater (Figure 4b) with one specific compound (carbendazim, Figure 5). This observation suggested that the infiltration of stormwater runoff from surface to groundwater might have remobilized and transferred pesticides from the soil and the vadose zone, leading to the detection of these compounds in SIS-impacted groundwater whereas they were not present in stormwater runoff. These results were also found in a study of the effectiveness of a detention basin in removing emerging contaminants (Sébastien et al., 2015). It was found that carbendazim might be temporary stored at the bottom of the basin and thereafter remobilized and released.

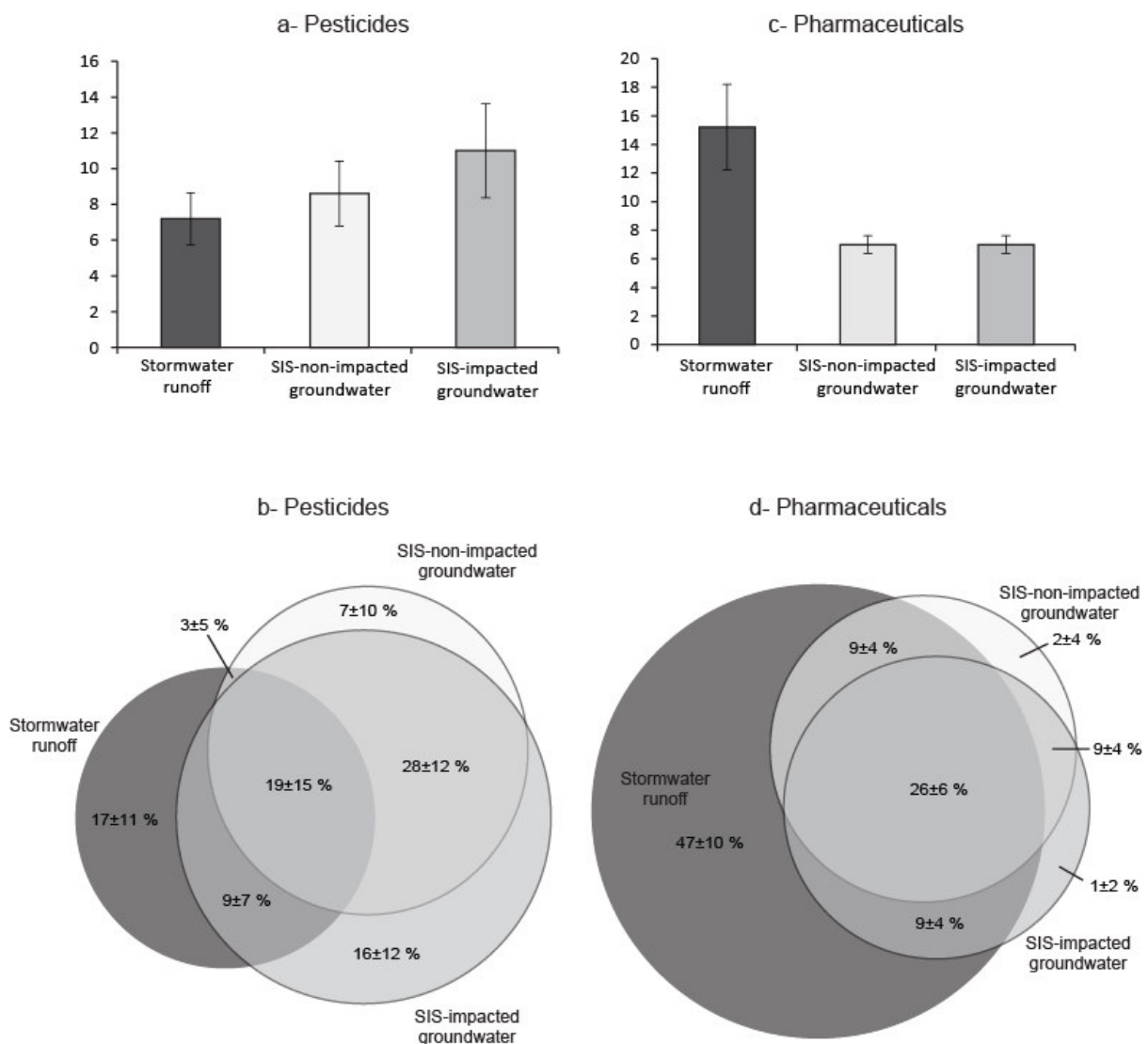


Figure 4. Mean number of pesticide (a) and pharmaceutical compounds (c) detected in each water type (mean ± confidence interval %, n = 5 stormwater infiltration systems). Venn diagrams showing the percentages of pesticide (b) and pharmaceutical compounds (d) found in each water type and common between two or three water types (percentages are means ± confidence interval, n = 5 stormwater infiltration systems)

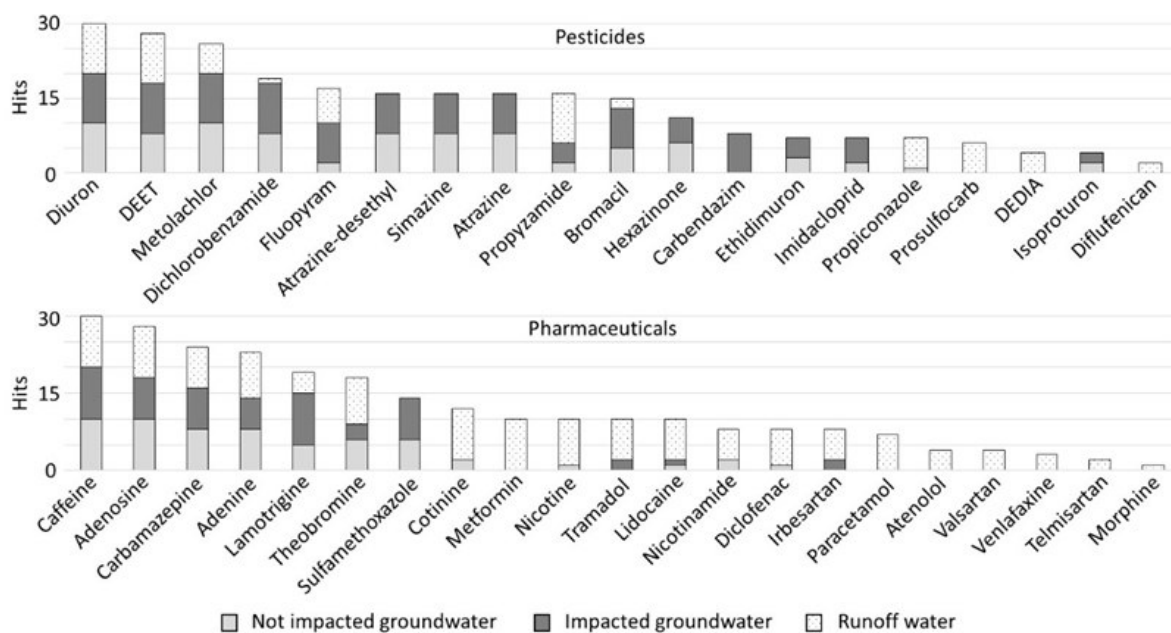


Figure 5. Detection of confirmed pesticide and pharmaceutical compounds in SIS-non-impacted and SIS-impacted groundwater and runoff water. Data for the two extraction disks (SDB-RPS and SDB-XC) are combined.

The number of pharmaceutical compounds detected in SISs was significantly different among water types (Figure 4c, mixed model, water type effect, $F_{(2,8)} = 30.7$, $p < 0.001$) with a higher diversity of compounds in stormwater runoff than in groundwater (Tukey's *post hoc* tests, $p < 0.001$ for comparison between stormwater runoff and other water types). Indeed, only 12% of compounds were detected from EDs deployed in groundwater (Figure 4d) with sulfamethoxazole as the unique compound recovered from groundwater and not detected in stormwater runoff (Figure 5). It was previously found that sulfamethoxazole is mobile, only slightly degradable and therefore easily transported to groundwater (Banzhaf et al., 2012). Thus, the occurrence of this compound in groundwater might be due to an ancient aquifer contamination without any link with SIS impact. More than 85% of pharmaceutical compounds were detected in stormwater runoff for the five SISs, including a mean percentage of 47% that were only detected in stormwater runoff (Figure 4d). Seven pharmaceutical compounds were only found in stormwater runoff: atenolol metformin, morphine paracetamol, telmisartan valsartan and venlafaxine. Our results suggest that these compounds were not significantly transferred from surface to groundwater in the studied SISs.

In addition, the mean percentage of pharmaceutical compounds uniquely shared by stormwater runoff and SIS-impacted groundwater was quite low $9 \pm 7\%$ (similar to the mean percentage uniquely shared by stormwater runoff and SIS-non-impacted groundwater, Figure

4d) and was due in part to irbesartan and tramadol which were two compounds only detected in 2 of the 10 analyses performed on EDs deployed in SIS-impacted groundwater (Figure 5). As observed for pesticides, our results did not indicate a significant contamination of the aquifer by pharmaceutical compounds occurring in urban stormwater runoff. It is also worth noting that around 25% of pharmaceutical compounds were detected in the three water types for the five SISs (Figure 4d) including adenosine, adenine, caffeine, carbamazepine, lamotrigine, and theobromine (Figure 5). The large distribution of these compounds in both stormwater runoff and groundwater might have been due to (1) multiple sources of contaminants for aquifers and urban areas and/or (2) persistence of these compounds in the environment.

Overall, the results of the present study indicated a low influence of SIS on the contamination of groundwater by pesticides and pharmaceutical compounds contained in stormwater runoff. Nevertheless, these conclusions must be taken with caution because the present study was based on one campaign performed during a classical autumnal rainy period. More experiments are clearly needed to consider the influence of rainfall characteristics (intensities, duration) or/and the season on the potential transfer of contaminants through SIS. A quantification (or semi-quantification) of contaminant concentrations is also of major importance to evaluate processes occurring in SISs influencing the dynamics of contaminants.

4. Conclusion

This study showed the performance of novel ED passive samplers used in combination with high resolution mass spectrometry analysis and suspect screening processing workflow to detect groundwater contamination. Our results highlighted the relevance of our strategy to characterize the occurrence of pesticides and pharmaceuticals in groundwater in a simple way. The new design of the passive samplers enables deployment in well bore holes, allowing a more accurate assessment of groundwater contamination than spot sampling. Passive samplers allowed the detection of contaminants usually found at very low concentration in water as compounds were accumulated on the extraction disk. As a result, our strategy allowed the analysis of a large number of contaminants: a wide list of suspects was obtained as the suspect screening approach has the ability to prioritize also the less well-known compounds. 101 suspects were detected in the five SIS, including 40 confirmed compounds. Overall, pesticides were mainly found in groundwater unlike pharmaceuticals which were more detected in runoff waters. Therefore, the presence of

pesticides in groundwater cannot be explained exclusively by the infiltration of the runoff water. Several pesticides, like atrazine, have probably reached and contaminated groundwater for many years. In the case of pharmaceuticals, our results suggest that they were brought by runoff water. However, pharmaceuticals found in runoff waters were not always found in SIS-impacted groundwater. In addition, when comparing the frequency of detection, SIS-impacted groundwater was not significantly more contaminated than non-impacted zones. This suggests a lower transfer from the infiltration basin to the groundwater. To better understand the mechanisms involved in the migration of contaminants through the soil, a supplementary field exposure with a semi-quantitative approach will be undertaken. In addition, this would allow the approach to be validated and proposed for groundwater monitoring applications.

Acknowledgements

This work was supported by ANR FROG-ANR-16-CE32-0006 project. The authors thank Alexandre Verdu (Bruker Daltonics) for his collaboration, Jérémy Voisin for assisting with the field observatory in urban water management (OTHU - www.othu.org/ - FED 4161) and Adil Bakir (University of Portsmouth) for assistance with the sampler deployment rigs. We also acknowledge the Greater Lyon Water Agency, the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency and the Rhône Alpes Auvergne Region for logistic support.

Supplementary information

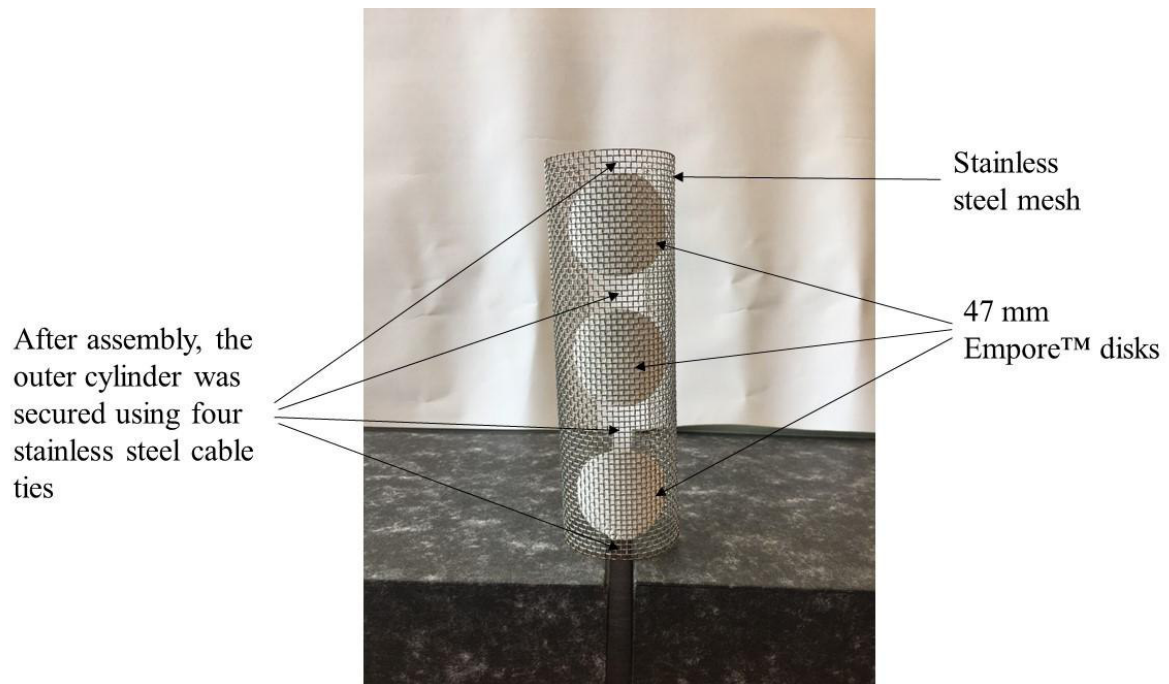


Figure S1a. Outer stainless steel mesh cylinder, in this example, supporting three Empore™ disks. Up to nine Empore™ disks can be supported by the mesh cylinder.

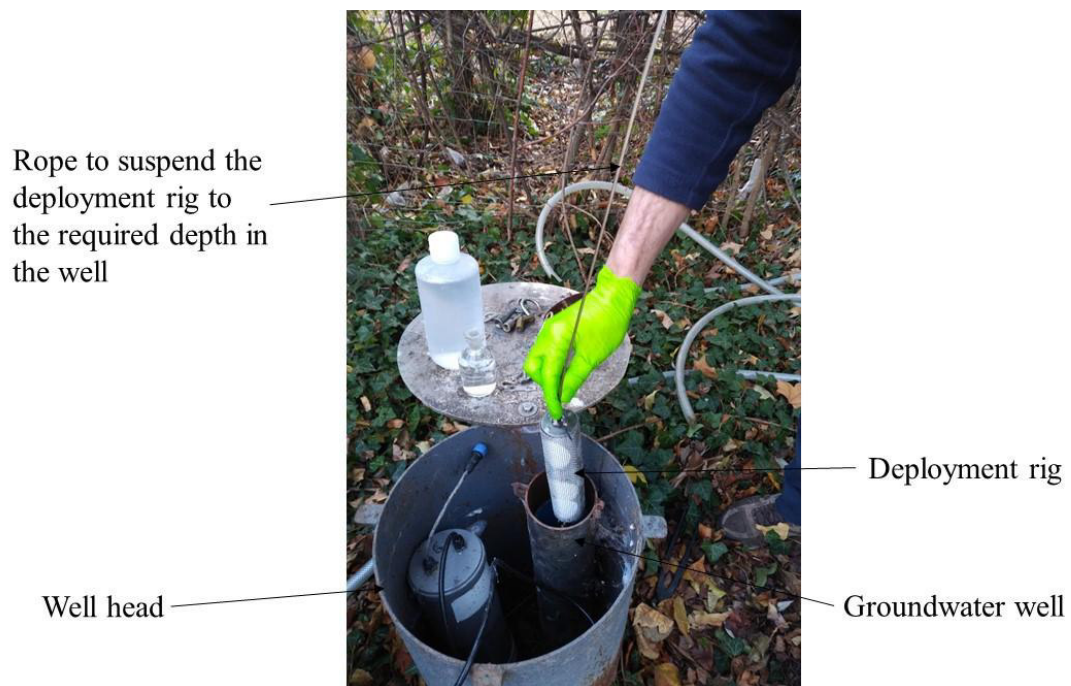


Figure S1b. Empore disk deployment rig being lowered into a groundwater well.

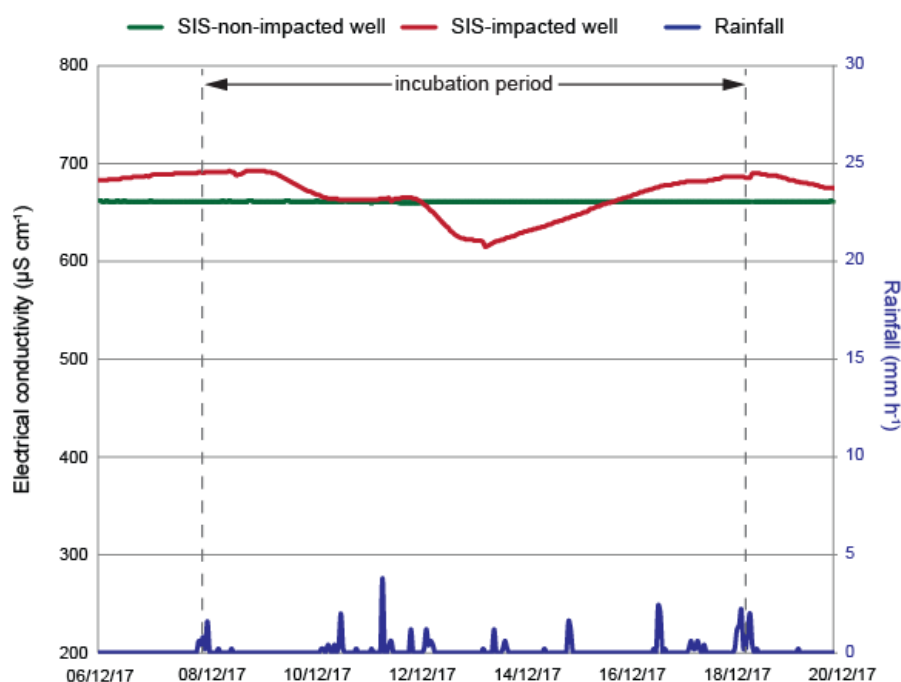


Figure S2. Continuous recordings of electrical conductivity (with LTC Levelogger[®] Junior, Solinst, Canada) in SIS-non-impacted (green) and in SIS-impacted (red) groundwater at the DJR site during the deployment period of the rigs. This period was characterized by several rainfall events (blue). Decrease in electrical conductivity following rainfall highlights the presence of low-mineralized stormwater in SIS-impacted groundwater.

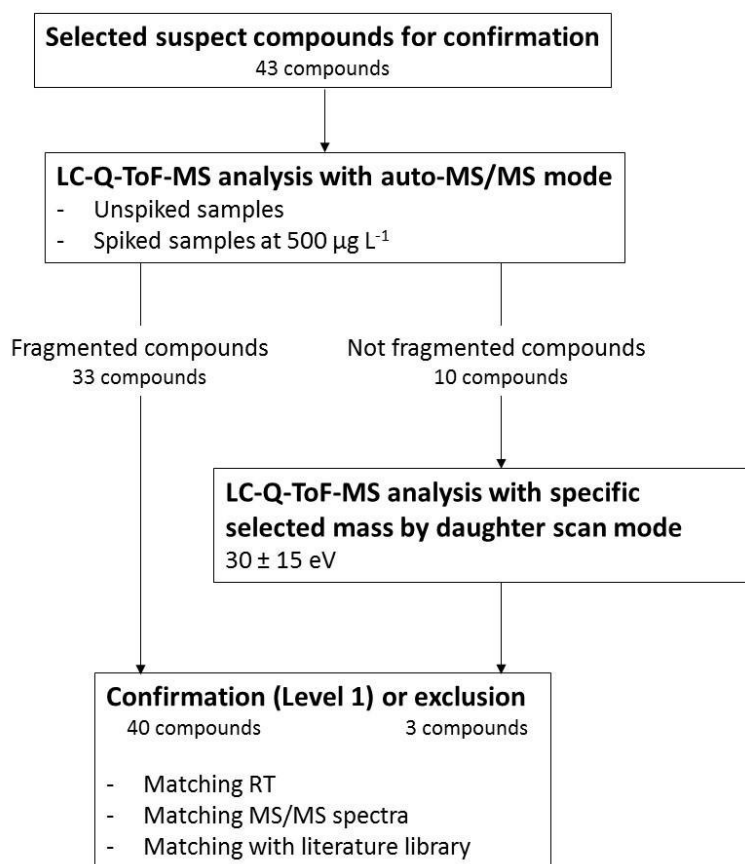


Figure S3. Schematic workflow for the structure confirmation of identified compounds.

Combination of precursor and product ions (T-score):

Analyte	Formula	S/N	Tscore	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	$\Delta m/z$ [mDa]	m/z exp.	m/z meas.	ΔRT [min]	RT [min] exp.	RT [min]	mSigma
Metolachlor	C ₁₃ H ₂₃ ClNO ₂	402	+++	++	++	++	++	0.36	284.1412	284.1415	-0.02	10.87	10.85	19.0

Analyte	Formula	S/N	m/z Score	RT Score	mSigma Score	$\Delta m/z$ [mDa]	m/z exp.	m/z meas.	ΔRT [min]	RT [min] exp.	RT [min]	mSigma	Ion Type
Metolachlor	C ₁₃ H ₂₃ ClNO ₂ ¹⁺	402	++	++	++	0.36	284.1412	284.1415	-0.02	10.87	10.85	19.0	M+nH
Metolachlor	C ₁₃ H ₂₃ ClNO ₂ ²⁺	218	++	++	++	0.16	286.1387	286.1389	-0.02	10.87	10.85	19.1	M+nH+2
Metolachlor	C ₁₂ H ₁₈ N ¹⁺	204	++	++	++	0.19	176.1434	176.1436	-0.02	10.87	10.85	3.7	176.143
Metolachlor	C ₁₄ H ₁₅ ClNO ¹⁺	18	++	++	---	0.01	252.1150	252.1150	-0.02	10.87	10.86	361.8	252.115
Metolachlor	C ₉ H ₁₂ N ¹⁺	55	++	++	++	0.07	134.0964	134.0965	-0.02	10.87	10.85	4.5	134.096
Metolachlor	C ₁₀ H ₁₂ N ¹⁺	7	+	++	++	0.97	146.0964	146.0974	-0.02	10.87	10.85	20.3	146.096
Metolachlor	C ₁₁ H ₁₄ N ¹⁺	47	---	++	+	1.48	160.1121	160.1136	-0.03	10.87	10.85	58.5	160.112
Metolachlor	C ₁₁ H ₁₅ ClNO ¹⁺	4	++	++	---	-0.44	212.0837	212.0832	-0.03	10.87	10.85	637.3	212.084
Metolachlor	C ₁₄ H ₁₅ ClNO ¹⁺	479	++	++	++	0.14	252.1150	252.1151	-0.02	10.87	10.85	15.1	Metolachlor Fragm 252

Very high T-score
 High T-score
 Medium T-score
 Low T-score

[H] score
 [M] score
 [L] score

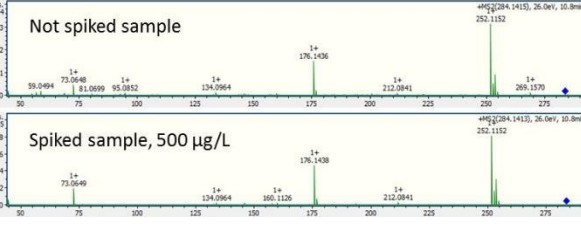
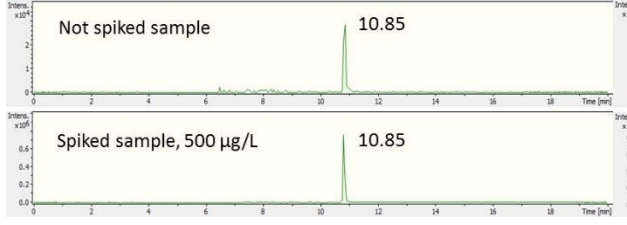
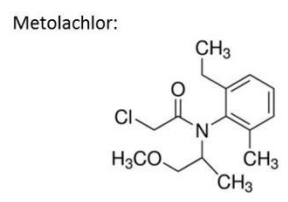
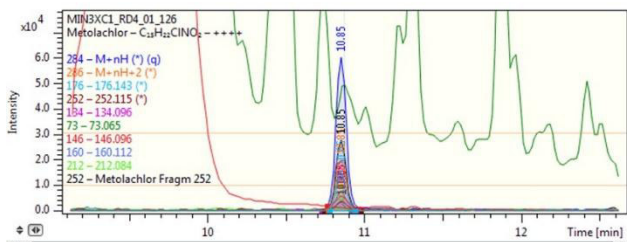


Figure S4. Workflow used for the identification of PesticideScreener 2.1.

In this sample, the herbicide metolachlor exhibited a very high T-score as the three parameters $\Delta m/z$, Δt_R , and mSigma showed [H] scores for precursor ion, in addition to [H] scores for the majority of the product ions. Comparison between chromatograms and MS/MS spectra of unspiked and spiked samples showed a high quality matching. Furthermore, experimentally measured product ions matched with the ions indexed in the PesticideScreener 2.1 database.

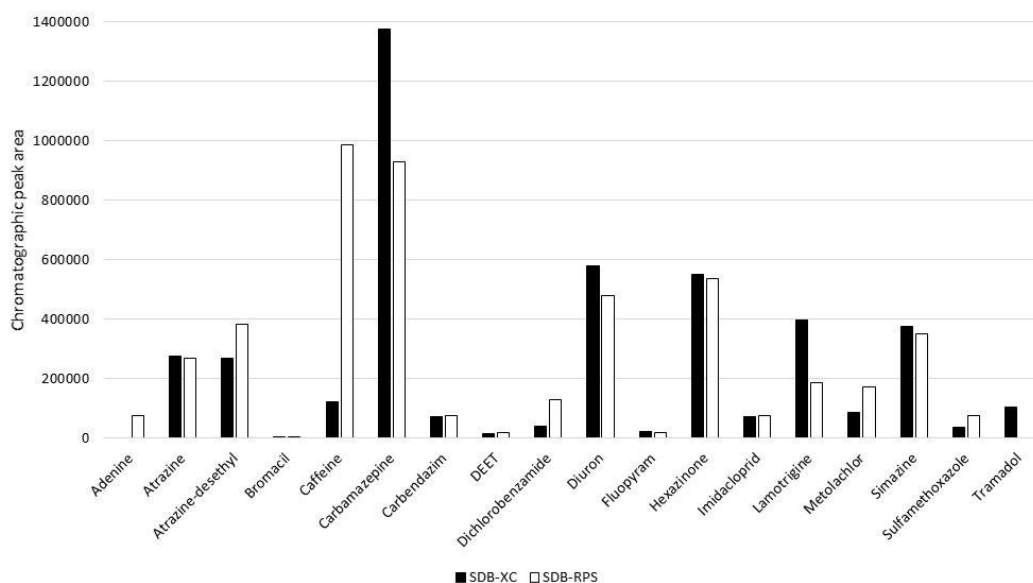


Figure S5. Chromatographic peak areas of the selected pesticide and pharmaceutical contaminants found among the forty confirmed compounds in the SIS-impacted groundwater of the GB site with the two (SDB-RPS and SDB-XC and) EDs.

Table S2. Characteristics of the five stormwater infiltration systems and wells. Unsaturated zone thickness: distance between soil surface and groundwater table, well depth: vertical length of the well below soil, infiltration surface: area of the infiltration basin, catchment area: area of impervious surface collecting stormwater drained to the basin, surrounding areas: activities in the catchment area.

Site	Unsaturated zone thickness (m)	Well depth (below soil) (m)	Infiltration surface (ha)	Catchment area (ha)	Surroundings areas
Django Reinhard (DJR)	19	25.0	0.875	185	Industrial buildings and roads
Chemin de Feyzin (FEY)	18	28.0	0.255	315	Intensive cultivation (corn and wheat), small houses and roads
Minerve (MIN)	3.0	4.8	0.42	165	Urban land use, commercial centres, lawns and large roads, fire station
Campus of the University Lyon 1 (IUT)	2.5	4.5	0.09	2.5	Teaching and research buildings, parking lots, roads and lawns
Grange Blanche (GB)	1.5	3.6	0.32	300	Intensive cultivation (corn and wheat), small houses and roads

Table S2. Combination of scores of each of the three criteria for both precursor and product ions used to calculate the Tscore.

Tscore Ions	Very high		High		Medium		Low	
	Precursor	Product	Precursor	Product	Precursor	Product	Precursor	Product
Number of criteria with [H] score ^a ($\Delta m/z$ [mDa] ^b ; Δt_R [min] ^c ; mSigma ^d)	3	3	3	1 or 2	2	1 or 2	1	1 or 2

^a When the number of criteria with [H] score is < 3, it means that missing criteria were inferiorly scored (i.e. [M] or [L])

^b $\Delta m/z$ [mDa] scores: [H] = $\pm 0.1-1.5$; [M] = $\pm 1.6-2.5$; [L] = $\pm > 2.5$

^c Δt_R [min] scores: [H] = ± 0.25 ; [M] = ± 0.40 ; [L] = ± 0.50

^d mSigma scores: [H] = ≤ 25 ; [M] = $25 < mSigma \leq 60$; [L] = $<$

Table S3. List of 101 contaminants identified in stormwater runoff, SIS-impacted and non-impacted groundwater collected from the both types of EDs exposed in the five SIS around Lyon.

Compound	Formula	Theoretical exact mass (Da)	Theoretical t _R (min)	Detection rate in SIS-non-impacted groundwater (%) (n = 10)	Detection rate in SIS- impacted groundwater (%) (n = 10)	Detection rate in runoff water (%) (n = 10)	Average T-score	Level*
Pesticides								
2-Hydroxyterbutylazine	C ₉ H ₁₇ N ₅ O	212.1506	6.57	20	50	0	Medium	2b
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	216.1010	8.85	80	80	0	Very high	1
Atrazine 2-Hydroxy	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	198.1349	5.56	60	60	0	High	2b
Atrazine-desethyl	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	188.0697	6.49	80	80	0	Very high	1
Atrazine-desethyl-desisopropyl (DEDIA)	C ₃ H ₄ ClN ₅	146.0228	3.01	0	0	40	Medium	1
Atrazine-desisopropyl	C ₅ H ₈ ClN ₅	174.0541	5.48	30	30	0	High	2b
Azaconazole	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₂	300.0301	9.20	20	60	0	Low	2b
Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261.0233	7.83	50	80	20	High	1
Carbendazim + benomyl	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	192.0768	6.08	0	80	0	Medium	1
CGA 321113 (Trifloxystrobin Metabolite)	C ₁₉ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₄	395.1213	10.78	20	20	0	Low	2b
Chlorantraniliprole	C ₁₈ H ₁₄ BrCl ₂ N ₅ O ₂	483.9758	9.31	0	20	0	Low	2b
Chlorotoluron	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	213.0789	8.72	80	10	40	Medium	2b
Cycluron	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O	199.1805	9.04	20	20	80	Medium	2b
DCPMU (Monomethyldiuron)	C ₈ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	219.0086	9.10	0	10	0	Low	2b
DEET	C ₁₂ H ₁₇ NO	192.1383	8.87	80	100	100	Medium	1
Dichlorobenzamide	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	189.9821	5.14	80	100	10	Very high	1
Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	395.0813	12.15	0	0	20	Low	1
Dimefuron	C ₁₅ H ₁₉ ClN ₄ O ₃	339.1218	9.39	40	40	0	Low	2b
Dimethenamid	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	276.0820	9.89	20	20	0	Medium	2b
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.0243	9.24	100	100	100	Very high	1
Ethidimuron	C ₇ H ₁₂ N ₄ O ₃ S ₂	265.0424	5.63	30	40	0	Very high	1
Flufenacet	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	364.0737	10.61	10	0	10	Medium	2b
Fluopicolide	C ₁₄ H ₈ Cl ₃ F ₃ N ₂ O	382.9727	10.10	0	60	0	High	2b
Fluopyram	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	397.0537	10.44	20	80	70	Very high	1
Fluxapyroxad	C ₁₈ H ₁₂ F ₅ N ₃ O	382.0973	10.18	0	20	0	High	2b
Hexazinone	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	253.1659	7.85	60	50	0	High	1
Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	256.0596	5.53	20	50	0	Medium	1
Isoproturon	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	207.1492	9.00	20	20	0	Low	1
Methiocarb-sulfone	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄ S	258.0795	6.00	30	0	0	Low	2b
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	284.1412	10.85	100	100	60	Very high	1
Monuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O	199.0633	7.75	40	60	10	Medium	2b
Norflurazon	C ₁₂ H ₉ ClF ₃ N ₃	304.0459	9.18	20	0	0	Medium	2b
Norflurazon Desmethyl	C ₁₁ H ₇ ClF ₃ N ₃ O	290.0303	8.68	20	0	0	High	2b
Oxadiazon	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	345.0767	12.74	0	0	30	Low	2b
Oxadixyl	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	279.1339	7.07	20	20	0	High	2b
Prometryn/Terbutryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	242.1434	10.76	0	0	20	High	2b
Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.0771	11.49	10	0	60	High	1
Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.0290	10.28	20	40	100	Very high	1
Prosulfocarb	C ₁₄ H ₂₁ NOS	252.1417	12.35	0	0	60	Low	1
Sebuthylazine	C ₆ H ₁₆ ClN ₅	230.1167	9.79	20	10	0	Very high	2b
Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	202.0854	7.81	80	80	0	Very high	1

Simazine 2-Hydroxy	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	184.1193	4.49	40	80	50	High	Excluded
Tebuthiuron	C ₆ H ₁₆ N ₄ OS	229.1118	7.99	40	0	0	Low	2b
Terbutylazine	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	230.1167	9.97	20	40	0	Very high	2b
Thiazafluron	C ₆ H ₇ F ₃ N ₄ OS	241.0365	8.17	30	0	0	Low	2b
Pharmaceuticals								
1-Piperonylpiperazine	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	221.1285	5.02	40	70	0	Low	2b
Acebutolol	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄	337.2122	5.53	0	0	30	High	2b
Adenine	C ₅ H ₅ N ₅	136.0618	2.20	80	60	90	Very high	1
Adenosine	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	268.1040	3.72	100	80	100	Very high	1
Amisulpiride	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	370.1795	4.62	0	0	10	Medium	2b
Apophedrin	C ₈ H ₁₁ NO	138.0913	3.42	60	50	40	Medium	2b
Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	267.1703	3.63	0	0	40	Medium	1
Bezafibrate	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	362.1154	9.52	0	0	20	High	2b
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	195.0877	5.06	100	100	100	Very high	1
Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	237.1022	8.21	80	80	80	Very high	1
Carbamazepine-10,11-epoxide	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	253.0972	6.57	30	20	20	Low	2b
Celiprolol	C ₂₀ H ₃₃ N ₃ O ₄	380.2544	6	0	0	30	Medium	2b
Clopidogrel	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₂ S	322.0663	11.9	0	0	20	High	2b
Codeine	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	300.1594	4	0	0	40	High	2b
Cotinine	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	177.1022	4.27	20	0	100	Very high	1
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.0240	11.00	10	0	70	Very high	1
Dienogest	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂	312.1958	8.35 8.49 8.62	40	60	60	Medium	2b
Disopyramide	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O	340.2383	5.51	0	0	10	High	2b
Flecainide	C ₁₇ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₃	415.1451	7.2	0	0	10	Medium	2b
Fluconazole	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O	307.1113	5.96	20	30	0	Low	2b
Hydroxycotinine	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂	193.0972	3.3	0	0	80	High	2b
Indomethacin	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	358.0841	11.12	0	20	0	Medium	Excluded
Irbesartan	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	429.2397	9.89	0	20	60	Very high	1
Ketamine	C ₁₃ H ₁₆ ClNO	238.0993	5.32	10	0	0	High	2b
Lamotrigine	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.0151	5.99	50	100	40	High	1
Lidocaine	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	235.1805	5.21	10	10	80	Medium	1
Metformin	C ₄ H ₁₁ N ₅	130.1087	1.25	0	0	100	High	1
Methocarbamol	C ₁₁ H ₁₅ NO ₅	242.1023	6.1	0	0	40	Low	2b
Morphine	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	286.1438	2.40	0	0	10	High	1
Nicotinamide	C ₆ H ₆ N ₂ O	123.0553	2.80	20	0	60	High	1
Nicotine	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	163.1230	1.98	10	0	90	High	1
Niflumic acid	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₂ O ₂	283.0689	10.43	0	0	40	High	2b
O-Desmethyltramadol	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂	250.1802	4.45	0	0	70	Medium	2b
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	152.0706	4.00	0	0	70	High	1
Phenazone	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	189.1022	5.50	10	20	0	Low	Excluded
Phenprocoumon	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	281.1172	10.01	20	0	100	Low	2b
Pirenzepine	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	352.1768	4.63	0	0	40	Low	2b
Prometryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	242.1434	10.75	0	0	20	High	2b
Retrorsine	C ₁₈ H ₂₅ NO ₆	352.1755	4.64	0	0	50	Medium	2b
Retrorsine-N-oxide	C ₁₈ H ₂₅ NO ₇	368.1704	4.98	40	60	100	High	2b
Rivaroxaban	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ S	436.0728	7.76	0	0	20	High	2b
Senecionine-N-oxide	C ₁₈ H ₂₅ NO ₆	352.1755	5.71	40	20	90	Medium	2b
Seneciphylline-N-oxide	C ₁₈ H ₂₃ NO ₆	350.1598	5.2	0	0	40	Low	2b

Senkirkine	C ₁₉ H ₂₇ NO ₆	366.1911	5.88	20	0	10	Low	2b
Sotalol	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	273.1267	3.35	0	0	20	High	2b
Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	254.0594	5.34	60	80	0	Medium	1
Sulpiride	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	342.1482	3.5	0	10	40	Medium	2b
Tacrine	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	199.1230	5.33	10	0	0	Low	2b
Telmisartan	C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₂	515.2442	10.99	0	0	20	High	1
Theobromine	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	181.0720	3.92	60	30	90	Very high	1
Theophylline	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	181.0720	4.6	10	30	40	Very high	2b
Tiapride	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	329.1530	3.91	0	0	10	High	2b
Tramadol + <i>o</i> -desvenlafaxine	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	264.1958	5.57	0	20	80	Medium	1
Valsartan	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃	436.2343	9.80	0	0	40	Very high	1
Venlafaxine	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	278.2115	6.82	0	0	30	Medium	1
Vildagliptin	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O ₂	304.2020	3.7	0	20	40	Medium	2b

*According to Schymanski et al. (2014)

Table S4. List of contaminants identified and excluded after injection of a reference standard in groundwater and stormwater runoff samples collected from ED exposed in the five SIS around Lyon, France.

Compound	Formula	Theoretical exact mass	Theoretical t_R (min)	Detection rate (%) (n = 30)	Average T-score
Pesticide					
2-Hydroxysimazine	C ₇ H ₁₃ N ₅ O	184.1193	4.49	57	High
Pharmaceuticals					
Indomethacin	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	358.0841	11.12	7	Medium
Phenazone	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	189.1022	5.50	10	Low

Table S5. List of contaminants identified (Level 1) in stormwater runoff samples collected from EDs exposed in the five SIS sites around Lyon.

Compound	Formula	Theoretical exact mass	Theoretical t _R (min)	Detection rate (%) (n = 10)
Pesticides				
Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261.0233	7.83	20
Atrazine-desethyl-desisopropyl (DEDIA)	C ₃ H ₄ ClN ₅	146.0228	3.01	40
DEET	C ₁₂ H ₁₇ NO	192.1383	8.87	100
Dichlorobenzamide	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	189.9821	5.14	10
Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	395.0813	12.15	20
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.0243	9.24	100
Fluopyram	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	397.0537	10.44	70
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	284.1412	10.85	60
Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.0771	11.49	60
Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.0290	10.28	100
Prosulfocarb	C ₁₄ H ₂₁ NOS	252.1417	12.35	60
Pharmaceuticals				
Adenine	C ₅ H ₅ N ₅	136.0618	2.20	90
Adenosine	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	268.1040	3.72	100
Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	267.1703	3.63	40
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	195.0877	5.06	100
Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	237.1022	8.21	80
Cotinine	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	177.1022	4.27	100
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.0240	11.00	70
Irbesartan	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	429.2397	9.89	60
Lamotrigine	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.0151	5.99	40
Lidocaine	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	235.1805	5.21	80
Metformin	C ₄ H ₁₁ N ₅	130.1087	1.25	100
Morphine	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	286.1438	2.40	10
Nicotinamide	C ₆ H ₆ N ₂ O	123.0553	2.80	60
Nicotine	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	163.1230	1.98	90
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	152.0706	4.00	70
Telmisartan	C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₂	515.2442	10.99	20
Theobromine	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	181.0720	3.92	90
Tramadol + o-desvenlafaxine	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	264.1958	5.57	80
Valsartan	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃	436.2343	9.80	40
Venlafaxine	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	278.2115	6.82	30

Principaux résultats du chapitre 2

- ❖ Pour un déploiement dans les eaux souterraines, le nouvel ED-based sampler spécialement conçu pour les travaux de cette thèse a plusieurs avantages par rapport aux ED-based samplers existants: sa structure et ses dimensions permettent une introduction dans les piézomètres usuels, assurent un bon écoulement latéral de l'eau souterraine au travers de l'échantillonneur et permettent d'accueillir jusqu'à neuf disques d'extraction de natures identiques ou différentes tout en exploitant la totalité de leurs surfaces. Ainsi, cet échantillonneur permet de pallier les deux défis majeurs rencontrés lors de l'analyse de contaminants organiques dans les eaux souterraines: des concentrations généralement inférieures aux limites de quantification des méthodes d'analyse et un accès aux eaux souterraines difficile, au travers de piézomètres ou puits de forages de seulement quelques centimètres de diamètres.
- ❖ Les évaluations préliminaires ont permis dans un premier temps de déterminer les performances de rétention et d'élution des membranes réceptrices Anion-exchange, SDB-RPS et SDB-XC sur quelques composés types. Tandis qu'avec la membrane Anion-exchange les résultats obtenus sont variables d'un composé à l'autre et peu répétables (rendements s'étendant de 0 à 149%, effets matrices lors de l'analyse en spectrométrie de masse), les résultats obtenus avec les membranes SDB-RPS et SDB-XC sont davantage répétables avec des rendements compris entre 70 et 117 % pour les composés avec $1 < \log D_{ow} < 3$. Ainsi, ces deux dernières ont été conservées pour la suite des travaux de thèse. Dans un second temps, les performances des membranes réceptrices ont été évaluées suite à deux protocoles de conditionnement et d'élution: l'un basé sur la notice d'utilisation fournie avec les membranes, et l'autre issu de la littérature. Le protocole issu de la littérature, plus simple et moins chronophage, a fourni des résultats satisfaisants pour nos objectifs (rendements compris entre 70 et 120 % pour les composés avec $1 < \log D_{ow} < 3$) et a donc été retenu.
- ❖ Le déploiement *in situ* des nouveaux ED-based samplers sur les SIS lors de la première campagne a permis de réaliser un screening de suspects de pesticides et pharmaceutiques après une analyse par HRMS des extraits d'eaux souterraines et de ruissellement. L'article correspondant publié dans Science of the Total Environment

souligne la pertinence de l'utilisation combinée de l'échantillonnage passif et d'un screening de suspects pour caractériser de manière simple la présence de pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines. Cette stratégie a permis la détection de 101 contaminants suspects (fongicides, herbicides, insecticides, indicateurs d'activité humaine, antibiotiques, antiépileptiques, antihypertenseurs et anti-inflammatoires non stéroïdiens ainsi que leurs métabolites) dont des composés moins connus/recherchés habituellement dans la littérature, et la confirmation de 40 sur 43 d'entre eux. Aussi, le premier déploiement en condition de terrain a permis de valider nos conclusions quant au choix des membranes réceptrices ainsi que du protocole de conditionnement et d'élution.

L'évaluation de l'applicabilité de l'échantillonnage passif, et notamment du nouvel ED-based sampler, pour l'étude qualitative des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines a montré des résultats prometteurs. Dans le chapitre suivant il convient maintenant d'évaluer son applicabilité pour une étude (semi-)quantitative.

3

(SEMI-)QUANTIFICATION DES PESTICIDES ET PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

Ce chapitre propose d'étudier l'applicabilité à des fins (semi-)quantitatives de l'ED-based sampler. Il traite également de l'évaluation (semi-)quantitative des pesticides et pharmaceutiques présents dans les eaux souterraines des sites d'étude.

Les objectifs du chapitre 3 sont :

- ❖ Optimiser la méthode globale d'analyse pour les composés d'intérêts sélectionnés au préalable.
- ❖ Réaliser en laboratoire une étude cinétique d'adsorption des composés d'intérêts sur la membrane SDB-XC dans des conditions propres aux eaux souterraines rencontrées sur nos sites d'études, puis entreprendre un deuxième déploiement *in situ* des ED-based samplers sur les SIS en vue cette fois de réaliser une (semi-)quantification.

La partie A traite tout d'abord du choix des composés d'intérêts puis de l'optimisation de la méthode d'analyse ciblée en HPLC-MS/MS ainsi que de l'optimisation du protocole d'élution.

La partie B correspond à un article publié dans Talanta, dont le sujet porte sur l'étude cinétique d'adsorption des composés d'intérêts sur la membrane SDB-XC dans un microcosme simulant les conditions observées dans les eaux souterraines des sites d'études, ainsi que d'une application *in situ* qui correspond à la deuxième campagne.

A - Optimisation de la méthode globale d'analyse pour les composés d'intérêts

A.1 - Choix des composés d'intérêts

Pour la suite du projet, une liste de 16 contaminants a été sélectionnée (Tableau 12) sur la base de plusieurs critères. Tout d'abord, ces 16 contaminants (excepté le diclofénac) ont été fréquemment détectés dans les eaux souterraines des six SIS du projet FROG (Article 1, Table 1). Ensuite, ces 16 contaminants (excepté le fluopyram) ont déjà été reportés au moins une fois dans les eaux souterraines en Europe (Tableaux 2 et 3). Le fluopyram étant un fongicide, il a tout de même été considéré du fait que le projet FROG vise à comprendre la résistance et la résilience des communautés microbiennes face, entre autre, aux perturbations chimiques. De plus, il a été jugé pertinent d'étudier de « nouveaux » contaminants moins recherchés dans la littérature. La recherche de substances peu ou pas encore étudiées permet d'apporter de nouvelles données sur la contamination des eaux souterraines, tandis que l'étude des contaminants clés permet de comparer et/ou valider les données acquises par échantillonnage ponctuel précédemment publiées. Enfin, afin d'évaluer l'applicabilité et les limites de la membrane SDB-XC, les composés ont également été choisis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. Ils couvrent donc une gamme de $\log D_{ow}$ allant de 0,00 à 4,23, et une gamme de pKa allant de 2,5 à 9,9. L'atrazine, le diuron et la simazine font partie de la liste des composés prioritaires de la DCE, et le BAM et la DEA sont des produits de dégradation souvent retrouvés dans les eaux souterraines.

Finalement, la liste comporte 2 fongicides (dont l'un autorisé et l'autre autorisé seulement dans certains produits de protection), 6 herbicides interdits (excepté le diuron dans certains produits de protection), 2 insecticides autorisés, 2 métabolites d'herbicides et 4 pharmaceutiques (Tableau 12).

Tableau 12. Les 16 contaminants sélectionnés pour la (semi-)quantification.

Composé	Utilisation	N° CAS	Formule brute	Masse molaire (g mol ⁻¹)	pKa ^a	Log K _{ow} ^a (Log D _{ow} , pH = 7,4) ^a	Log K _{oc} ^b	S ^b (mg L ⁻¹)	GUS ^{c,d}	
Atrazine	Herbicide	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,68	4,2	2,20	2,4	214,1	3,20	Interdit en 2003
BAM	Métabolite dichlobénil et fluopicolide	2008-58-4	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	190,02	/	2,03	2,1	10810,0	7,35	/
Bromacil	Herbicide	314-40-9	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261,12	9,9	1,69	1,7	323,6	3,44	Interdit en 2001
Carbamazépine	Antiépileptique	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,27	/	2,77	3,6	17,7	n.a.	Autorisé
Carbendazime	Fongicide	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191,19	4,3	1,80	2,2	2441,0	2,53	Interdit en 2009 pour l'usage agricole – Autorisé comme biocide dans certains produits de protection
DEA	Métabolite atrazine	6190-65-4	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187,63	4,4	1,54	1,9	2593,0	4,37	/
DEET	Insecticide et produit de soins corporels	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191,27	/	2,50	2,7	666,0	n.a.	Autorisé
Diclofénac	Anti-inflammatoire non-stéroïdien	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,15	4,0	4,26 (1,10)	2,9	4,5	n.a.	Autorisé
Diuron	Herbicide	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,10	/	2,53	2,1	150,6	1,83	Interdit en 2003 pour l'usage agricole – Autorisé comme biocide dans certains produits de protection
Fluopyram	Fongicide	658066-35-4	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	396,72	/	4,23	5,7	0,3	3,87	Autorisé
Hexazinone	Herbicide	51235-04-2	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252,32	2,5	1,37	2,8	604,2	4,43	Interdit en 2007
Imidaclopride	Insecticide	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,66	/	0,78	3,8	49730,0	3,74	Autorisé
Lamotrigine	Antidépresseur	84057-84-1	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256,09	5,9	1,91	3,1	3127,0	n.a.	Autorisé
Métolachlore	Herbicide	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,79	/	3,45	2,5	50,9	3,32	Interdit en 2003 – S-métolachlore autorisé
Simazine	Herbicide	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,66	4,2	1,78	2,2	589,9	3,35	Interdit en 2003
Sulfaméthoxazole	Antibiotique humain et vétérinaire	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28	6,2	0,79 (0,00)	3,2	3942,0	n.a.	Autorisé

S : solubilité dans l'eau ; n.a. : non applicable

^a Calculé d'après Chemicalize (<https://chemicalize.com/>)^b D'après Chemspider (<http://www.chemspider.com>)^c D'après The PPDB, Pesticide Properties Database. University of Herfordshire, UK. (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>)^d D'après Köck-Schulmeyer et al. (2014)

A.2 - Optimisation de la méthode d'analyse HPLC-MS/MS

Les extraits d'échantillonneurs passifs ont été analysés sur un système HPLC (Agilent Series 1200) équipé d'une pompe binaire et couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle (5500 QTrap, AB Sciex) avec une source ESI fonctionnant en mode positif. Les conditions chromatographiques de la méthode d'analyse ont été optimisées à partir de celle décrite et employée dans le Chapitre 2, Partie B. La colonne Poroshell 120 EC-C₁₈ (50 x 2,1 mm, 2,7 µm) (Agilent Technologies) a été choisie de préférence à la précédente Acclaim RSLC 120 C₁₈ (100 x 2,1 mm, 2,2 µm) (Thermo Fischer Scientific®) afin d'écourter la durée totale d'analyse. De plus, les bonnes performances de la colonne Poroshell 120 EC-C₁₈ ont déjà été avérées pour des composés pharmaceutiques (Wiest & Vulliet, 2017). Le précédent temps d'analyse de 20 min a donc pu être réduit à 12 min, avec un débit de 0,5 mL min⁻¹ et une température de four de 30°C. Le volume d'injection a été augmenté de 5 µL à 20 µL afin d'augmenter le rapport S/N. Les sels de formiate d'ammonium ont été supprimés des phases mobiles par rapport à la méthode précédente (Chapitre 2, Partie B) puisque les 16 composés ciblés s'ionisent en mode positif. Par conséquent, les phases mobiles sont : (A) eau et (B) MeOH avec 0,1% d'acide formique dans chaque phase.

La détection par spectrométrie de masse est réalisée en mode MRM. Deux transitions MRM sont suivies, une de quantification et une de confirmation. Le gradient d'élution est décrit par la suite dans la Partie B, Article 2, Materials and Methods, les détails de la méthode MRM dans l'Article 2, Table S1, et les limites instrumentales de détection (IDL) et de quantification (IQL), comprises entre 1,8 et 45,1 ng L⁻¹ sont résumées dans l'Article 2, Table S2.

Les extraits d'échantillonneurs passifs engendrent généralement des effets matrices lors de l'analyse par HPLC-MS/MS. La plupart du temps, ce sont des effets de suppression de signaux qui sont observés (Mills et al., 2014; Mutzner et al., 2018; Vermeirssen et al., 2009). Afin de corriger les effets matrices et donc de minimiser les erreurs induites lors de la quantification, il est alors recommandé, entre autres, d'utiliser des étalons internes marqués et/ou de diluer les extraits (Vrana et al., 2016). En conséquence, six étalons internes marqués (atrazine-D₅, carbendazim-D₄, diclofenac-D₄, isoproturon-D₃, simazine-D₁₀ et sulfamethoxazole-D₄) ont été introduits à des teneurs de 100 ng L⁻¹ dans les extraits avant l'injection, et la (semi-)quantification a été réalisée par étalonnage interne (Partie B, Article 2, Table S1).

Les effets matrices observés après différentes dilutions ont été évalués sur un extrait d'eau de ruissellement, considéré comme l'échantillon présentant le plus d'effets matrices en

comparaison aux eaux souterraines. Les aires des pics chromatographiques pour l'atrazine-D₅, la carbendazim-D₄ et la simazine-D₁₀ après dilution de l'extrait d'eau de ruissellement par 10, 20, 30 et 100 ont été comparées aux aires obtenues dans du solvant (Figure 18).

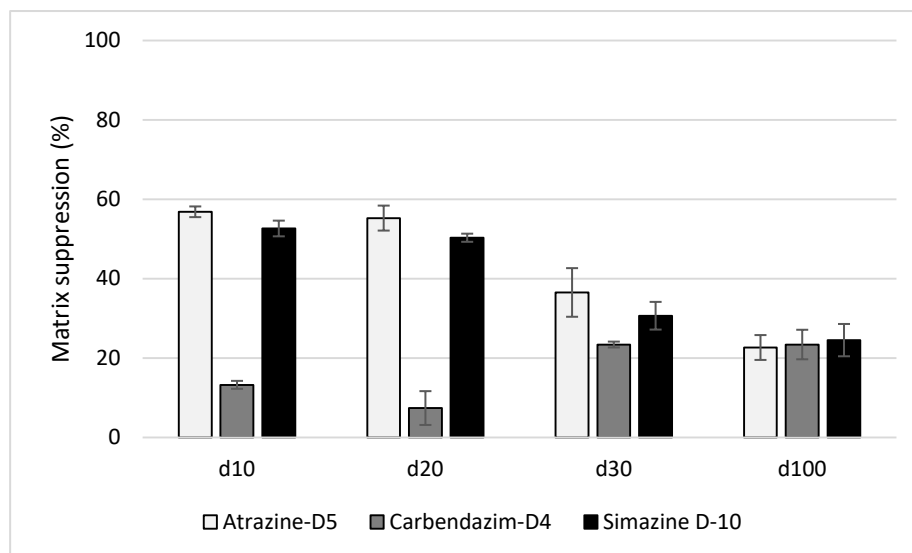


Figure 18. Suppression de signal de l'atrazine-D₅, la carbendazime-D₄ et la simazine-D₁₀ observée après une dilution par 10, 20, 30 et 100 d'un extrait d'eau de ruissellement (n = 3).

La dilution par 30 semble être la plus adaptée puisque c'est la plus petite dilution qui permet d'avoir au maximum environ 30 % de suppression de signal pour les extraits d'eau de ruissellement.

Ensuite, les effets matrices observés sur les extraits de blancs membrane, d'eaux souterraines impactées et non impactées par l'infiltration et d'eaux de ruissellement ont donc été évalués suite à une dilution par 30, sur l'ensemble des six étalons internes marqués (Figure 19). On observe une suppression de signal d'environ 7 % pour les blancs membrane pour les six étalons internes marqués. Ceci confirme le fait que la membrane réceptrice de l'échantillonneur passif engendre elle-même des effets matrices, comme précédemment publié (Vrana et al., 2016). Les suppressions de signaux observées pour les eaux souterraines se situent en moyenne aux alentours de 20 %, excepté pour le diclofénac-D₄ (36 %). Enfin, comme précédemment supposé, les extraits d'eaux de ruissellement sont ceux qui présentent le plus d'effets matrices avec une suppression de signal moyenne d'environ 40 %, mais ils sont exploités uniquement qualitativement pour les travaux de thèse.

Au vu de ces résultats, tous les extraits seront donc dilués 30 fois.

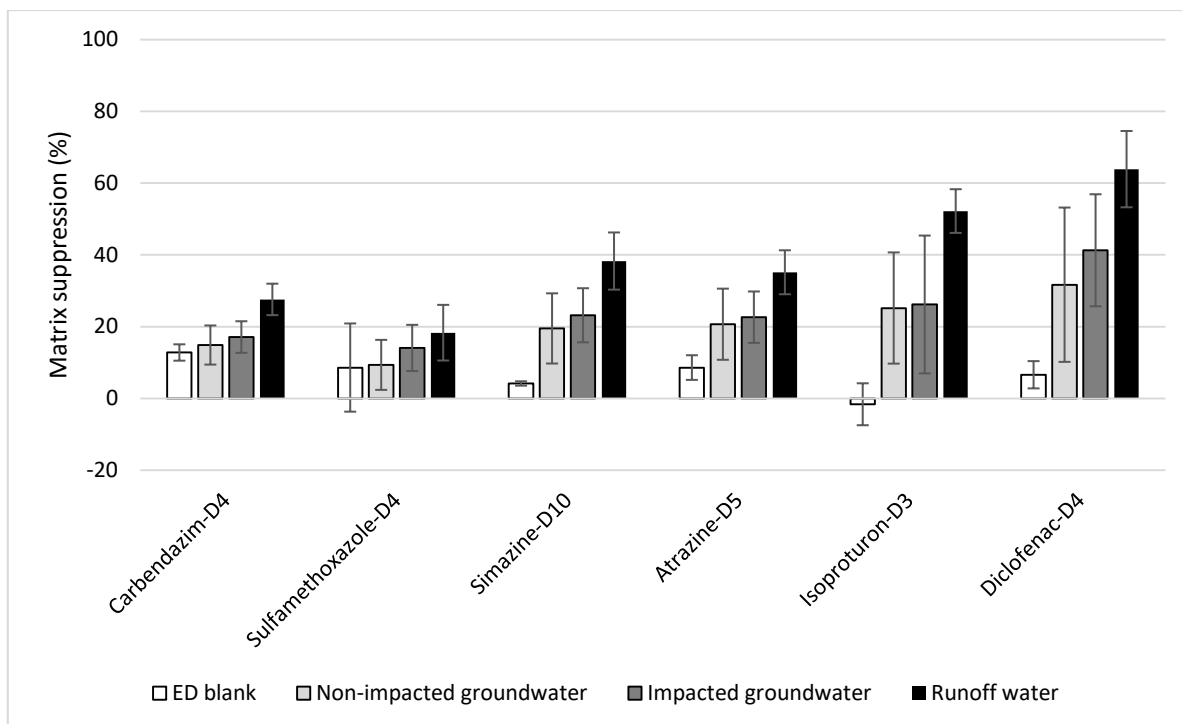


Figure 19. Suppression de signal des six étalons internes marqués observée après une dilution par 30 d'extraits de différentes matrices (n = 18).

A.3 - Optimisation du protocole d'élution

Objectifs

A partir du protocole d'élution utilisé dans l'Article 1, les objectifs sont à la fois de réduire les temps de contacts et volumes de solvants nécessaires en vue du nombre important de membranes à éluer pour l'étude cinétique d'adsorption et après chaque campagne, tout en assurant des rendements d'extraction satisfaisants pour les 16 composés ciblés. Pour cela, l'influence de plusieurs types et volumes de solvants ainsi que différents temps de contact a été évaluée.

Matériels et méthodes

Seule la membrane SDB-XC est désormais étudiée. En effet, les membranes SDB-RPS et SDB-XC ont des performances similaires pour les mêmes types de contaminants, mais la membrane SDB-XC pourvoit des rendements légèrement supérieurs et plus répétables (Tableau 11). Le protocole de conditionnement et d'élution est le protocole (L) (Chapitre 2, Partie B), correspondant également à celui décrit dans l'Article 1. Afin d'évaluer l'influence de plusieurs types et volumes de solvants ainsi que différents temps de contact, sept

expériences ont été réalisées, l'expérience 1 correspondant au protocole réalisé dans l'Article 1 et servant de référence (Tableau 13).

Tableau 13. Expériences effectuées pour l'optimisation du protocole d'élution sur la membrane SDB-XC.

Expérience	Solvant (v/v)	Volume (mL)	Temps (min)
1 (référence)	Acétone puis MeOH	10 + 10	10 + 10
2	(50/50) Acétone / MeOH	10	10
3	(50/50) Acétone / MeOH	10	20
4	(50/50) Acétone / MeOH	10	30
5	(50/50) Acétone / Acétonitrile	10	20
6	(50/50) Acétonitrile / MeOH	10	20
7	(90/10) MeOH / eau	10	20

Les expériences ont été réalisées avec l'eau synthétique décrite précédemment (Chapitre 2, Partie B). L'eau synthétique a été dopée à 100 ng L⁻¹ avec les 16 composés ciblés. Après l'étape de conditionnement, la membrane réceptrice est placée sur la base de support en verre du Disk Vacuum Manifold System et 30 mL (n = 3) d'eau synthétique dopée sont ensuite percolés au travers de la membrane, avec l'aide d'un léger vide. Les différentes expériences d'élution sont ensuite réalisées.

Les échantillons sont analysés avec la méthode d'analyse précédemment décrite (Chapitre 3, Partie A.2).

Résultats et discussions

Dans le Tableau 14 sont résumés les rendements d'extraction moyens des 16 composés pour les 7 expériences réalisées sur la membrane SDB-XC.

Tableau 14. Rendements d'extraction moyens des 16 composés sur la membrane SDB-XC pour les 7 expériences à 100 ng L⁻¹ (n = 3) (Les composés sont classés par log D_{ow} croissants).

Composé	1 (référence)	2	3	4	5	6	7
Sulfaméthoxazole	103,1 ± 1,3	80,7 ± 3,3	70,3 ± 1,1	72,7 ± 1,5	59,3 ± 0,4	84,4 ± 3,9	78,1 ± 1,3
Imidaclopride	101,4 ± 3,1	104,5 ± 3,2	94,0 ± 1,0	81,2 ± 2,4	91,7 ± 2,6	100,3 ± 6,3	79,6 ± 1,6
Diclofénac	127,7 ± 53,9	95,0 ± 11,8	121,4 ± 10,3	118,8 ± 3,5	61,5 ± 3,8	69,7 ± 1,6	49,1 ± 1,3
Hexazinone	95,8 ± 0,2	88,2 ± 0,4	89,9 ± 1,1	90,7 ± 0,6	82,2 ± 1,5	86,9 ± 2,5	46,1 ± 0,6
DEA	101,8 ± 1,6	95,4 ± 0,8	108,2 ± 0,4	108,8 ± 0,2	77,1 ± 1,2	86,8 ± 1,4	81,8 ± 0,5
Bromacil	95,2 ± 1,4	93,8 ± 1,1	98,9 ± 1,0	95,7 ± 0,4	73,1 ± 0,8	86,4 ± 1,5	68,5 ± 2,3
Simazine	85,3 ± 1,1	80,6 ± 0,7	85,9 ± 1,2	86,9 ± 1,3	67,9 ± 0,9	74,3 ± 0,4	48,2 ± 0,2
Carbendazime	73,1 ± 1,0	75,3 ± 2,0	94,1 ± 0,4	110,3 ± 0,8	77,0 ± 0,2	90,4 ± 1,7	33,1 ± 0,1
Lamotrigine	90,5 ± 1,8	88,8 ± 0,5	93,9 ± 0,5	98,2 ± 2,7	76,2 ± 0,0	87,9 ± 1,0	73,6 ± 1,6
BAM	86,0 ± 1,3	91,7 ± 2,0	90,7 ± 1,3	78,8 ± 0,3	58,8 ± 1,8	67,7 ± 1,3	75,6 ± 0,9
Atrazine	84,2 ± 2,5	79,1 ± 0,9	83,8 ± 1,5	85,9 ± 1,2	56,7 ± 1,2	81,7 ± 2,0	33,5 ± 0,2
DEET	47,6 ± 0,5	49,5 ± 0,6	56,2 ± 1,2	54,7 ± 0,3	34,1 ± 0,5	56,3 ± 1,2	26,1 ± 0,4
Diuron	92,9 ± 2,9	83,4 ± 1,3	83,0 ± 1,2	90,9 ± 0,2	58,3 ± 1,5	66,8 ± 0,8	29,8 ± 1,8
Carbamazépine	79,6 ± 0,8	77,5 ± 2,2	81,1 ± 1,0	91,3 ± 0,8	62,7 ± 0,6	63,9 ± 1,7	34,6 ± 0,3
Métolachlore	50,2 ± 2,4	43,9 ± 2,3	38,8 ± 2,0	46,0 ± 1,9	17,9 ± 0,4	40,3 ± 1,0	4,0 ± 0,0
Fluopyram	66,2 ± 3,0	49,1 ± 1,0	42,2 ± 0,8	56,8 ± 1,6	22,7 ± 0,4	47,6 ± 1,2	6,7 ± 0,2

- Type de solvant (exp 3, 5 et 6)

L'élution effectuée avec un mélange acétone/MeOH (50/50) (v/v) (exp. 3, rendement moyen de 83,3%) a donné dans l'ensemble de meilleurs rendements que les éluions réalisées avec un mélange acétone/acétonitrile (50/50) (v/v) (exp. 5, rendement moyen de 61,1%) et acétonitrile/MeOH (50/50) (v/v) (exp. 6, rendement moyen de 74,5%) (Tableau 14). L'acétone et le MeOH sont donc les solvants les plus adaptés pour désorber les composés polaires et semi-polaires de la membrane SDB-XC. Ceci est en accord avec les protocoles les plus courants reportés dans la littérature (Münze et al., 2015; Novic et al., 2017; D. O'Brien et al., 2011; Shaw and Mueller, 2009; Tran et al., 2007).

- Présence d'eau (exp 7)

La présence d'une faible proportion d'eau dans le solvant d'élution ne semble pas adaptée puisque le mélange MeOH/eau (90/10) (v/v) est celui qui a donné les moins bons rendements d'extraction (rendement moyen de 48,0%) (Tableau 14). Cette observation est d'autant plus marquée pour les composés ayant un $\log D_{ow} > 3$ (métolachlor et fluopyram), pour lesquels on peut supposer qu'ils restent adsorbés sur la membrane réceptrice.

- Temps de contact (exp 2, 3 et 4)

Plus le temps de contact est important, meilleurs sont les rendements obtenus. En effet, l'élution effectuée avec un temps de contact de 30 min (exp. 4, rendement moyen de 85,5%) a donné dans l'ensemble de meilleurs rendements que les éluions réalisées avec des temps de contact de 10 min (exp. 2, rendement moyen de 79,8%) et 20 min (exp. 3, rendement moyen de 83,3%) (Tableau 14). Cette observation est d'autant plus marquée pour les composés ayant un $\log D_{ow} > 3$.

- Volume de solvant (exp 1 et 3)

A priori, le volume de solvant ne semble pas avoir d'influence significative sur les rendements d'extraction, excepté pour les composés ayant un $\log D_{ow} > 3$ pour lesquels 10 + 10 mL (exp. 1, rendement moyen de 86,3%) donnent de meilleurs rendements que 10 mL (exp. 3, rendement moyen de 83,3%) (Tableau 14).

Conclusions

Les objectifs étaient à la fois de réduire les temps de contacts et volumes de solvants tout en assurant des rendements d'extraction satisfaisants pour les 16 composés ciblés. Au vu

des résultats obtenus grâce aux 7 expériences réalisées, l'expérience 4 a été sélectionnée pour la suite des travaux de thèse car elle pourvoit des rendements similaires à l'expérience 1 (référence) pour la majorité des composés. Augmenter le temps de contact de 10 min permet de compenser la diminution de 10 mL du volume de solvant, et le temps global d'élution est tout de même plus court puisque le volume de solvant à évaporer est moins important. Ainsi, les membranes seront éluées avec 10 mL d'un mélange acétone/MeOH (50/50) (v/v) pendant 30 min. Avec ce protocole, plus de 81% des composés (13 sur 16) ont un rendement d'extraction compris entre 70 et 120%. Les trois exceptions sont le DEET, le métolachlor et le fluopyram. Les deux derniers correspondent aux composés les plus hydrophobes ($\log D_{ow} > 3$) et représentent donc les limites de l'application des disques SDB-XC. Dans l'Article 2 qui suit, l'effet de la concentration sur les performances de ce protocole sera évalué plus en détail pour trois concentrations (10, 100 et 500 ng L⁻¹) choisies conformément aux normes de qualité fixées par la Commission Européenne.

D'une manière générale, les données de quantifications acquises par échantillonnage passif sont exprimées en ng échantillonneur⁻¹ ou ng disque⁻¹, et le terme « (semi-)quantification » semble plus approprié que « quantification ». En effet, même si des efforts particuliers sont apportés afin de minimiser et de maîtriser au mieux les paramètres qui peuvent induire des erreurs lors de l'annonce d'une concentration, il en subsistera toujours qui engendreront des écarts avec les concentrations réelles. Dans le cas de l'échantillonnage passif, les paramètres qui ont le plus d'influence sur le résultat final sont ceux qui jouent un rôle sur l'adsorption des composés sur la membrane réceptrice, comme vu dans le Chapitre 1, Partie B.3 (le débit, le biofouling, etc), ainsi que les effets matrices lors de l'analyse. Ainsi, dans notre cas, des concentrations et des limites de quantification (MQL) en ng L⁻¹ (MQL ~ 0,5 ng L⁻¹ en moyenne) seront données dans l'Article 2 qui va suivre étant donné qu'il porte sur l'étude cinétique d'adsorption et sur l'application/la validation sur le terrain par une (semi-)quantification. En revanche, les concentrations et MQL données par la suite (Chapitre 4, Article 3) seront exprimées uniquement en ng disque⁻¹ (MQL ~ 0,1 ng disque⁻¹ en moyenne) étant donné que l'objectif principal de la suite du travail de thèse est avant tout de comparer l'état de contamination des eaux souterraines en amont et en aval des SIS.

L'optimisation de la méthode d'analyse HPLC-MS/MS a permis de réduire le temps d'analyse de 20 à 12 min par rapport à la méthode initiale (Chapitre 2, Partie B). En moyenne sur l'ensemble des composés ciblés, les IDL atteintes sont de 15 ng L⁻¹, et les MQL de 0,5 ng L⁻¹ et 0,1 ng disque⁻¹. Les valeurs seuils pour les pesticides dans les eaux souterraines étant actuellement fixées par la Commission Européenne à 0,1 µg L⁻¹ (pesticide ou TP seul) et 0,5 µg L⁻¹ (somme de tous les pesticides et TPs), nos limites de quantifications se trouvent être largement en dessous.

L'optimisation du protocole d'élution a permis, quant à elle, de diminuer le volume de solvant nécessaire ainsi que la durée globale d'élution, et d'évaluer les rendements d'extractions.

Afin de pouvoir réaliser une (semi-)quantification lors du deuxième déploiement *in situ* des ED-based samplers, il convient de réaliser au préalable une étude cinétique d'adsorption des composés d'intérêts sur la membrane SDB-XC dans un microcosme simulant les conditions observées dans les eaux souterraines des sites étudiés. Cette étude a pour principaux objectifs de calculer les taux d'échantillonnages et de déterminer la durée du régime cinétique.

**Calibration and field application of an innovative passive sampler for
monitoring groundwater quality**

**Lucie Pinasseau,^a Laure Wiest,^a Laurence Volatier,^b Gary R. Fones,^c Graham A. Mills,^d
Florian Mermillod-Blondin,^b Emmanuelle Vulliet^{a*}**

^aUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques,
UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France

^bUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ENTPE, Ecologie des
Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, UMR 5023, 6 Rue Raphaël Dubois, 69622
Villeurbanne, France

^cSchool of Earth and Environmental Sciences, University of Portsmouth, Burnaby Road,
Portsmouth, PO1 3QL, UK

^dSchool of Pharmacy and Biomedical Sciences, University of Portsmouth, White Swan Road,
Portsmouth, PO1 2DT, UK

**Article published in
Talanta**

Talanta 208 (2020) 120307

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120307>

Abstract

This study describes the development of a novel Empore™ disk-based passive sampler specially adapted to groundwater monitoring. The sampler was calibrated in the laboratory using conditions that corresponded to groundwater (i.e. matrix medium, water temperature, flow rate and water flow across the disks). The retention and elution performance for sixteen semi-polar and polar pollutants on the Empore™ disk (47 mm diameter, SDB-XC) was evaluated. Recoveries were ~ 80% for the majority of compounds. Sampler uptake kinetics were measured over fourteen days at three concentrations (10, 100 and 500 ng L⁻¹) and the sampling rate (R_S) calculated for four compounds. There was no influence of concentration of the test analyte on the uptake profile; with mean R_S varying between 0.018 ± 0.007 L day⁻¹ and 0.047 ± 0.001 L day⁻¹. Passive samplers were deployed in twelve characterized groundwater wells near Lyon (France). Atrazine, atrazine-desethyl and diuron were the main pollutants found with a maximum time-weighted concentration of 61, 62 and 127 ng L⁻¹ respectively.

Keywords: Emerging polar pollutant, groundwater, passive sampling, uptake kinetic

1. Introduction

Global demand for water (i.e. for agriculture, drinking water, and industrial uses) is constantly growing and water supplies are relying increasingly on groundwater (GW) sources (Konikow and Kendy, 2005). In some cases, drinking water is pumped from GW aquifers, even from areas known to be impacted by urban and/or agricultural activities. Therefore, monitoring the quality of GW has become a necessity in many parts of the world.

Over the past decade many European monitoring studies (based on spot (bottle or grab) water sampling procedures) have investigated the occurrence of organic pollutants (e.g. hormones, pesticides, pharmaceuticals, personal care products, plasticizers, polyaromatic hydrocarbons and their environmental transformation products (TPs)) in GW (Konikow and Kendy, 2005; Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015; Vulliet et al., 2014; Vulliet and Cren-Olivé, 2011). In France and in French overseas departments, the most frequently detected pesticides and pharmaceuticals in GW were atrazine and its TPs with concentrations up to 500 ng L⁻¹ and acetaminophen and carbamazepine with concentrations up to 100 ng L⁻¹ (Lopez et al., 2015; Vulliet and Cren-Olivé, 2011; Vulliet et al., 2014). Larger scale GW studies conducted in several countries in Europe found 2,6-dichlorobenzamide (BAM), boscalid,

caffeine, and N,N-diethyl-meta-toluamide (DEET) were among the most frequently detected compounds in GW with maximum concentrations between several hundred of ng L^{-1} to several $\mu\text{g L}^{-1}$ (Lapworth et al., 2015; Loos et al., 2010). Hence there is a growing interest to have a reliable and representative method of quantification for such semi-polar and polar contaminants in GW. Although spot sampling monitoring procedures are commonly used, this method does not provide data on the average concentration of pollutants in aquatic systems as it does not integrate pollution events between two given sampling periods. Furthermore, pollutants in GW can be present at concentrations below limits of quantification (low ng L^{-1} to pg L^{-1}) of analytical methods. This makes their detection difficult when using low volume (e.g. 0.5-1.0 L) spot sampling methods. Passive samplers deployed in water column are potentially able to overcome these limitations as analytes accumulate on a receiving phase over several days or weeks. These device can yield time-weighted average (TWA) concentrations over their deployment period (Mills et al., 2014) and the degree of analyte pre-concentration allows for an increase overall analytical sensitivity of the procedure.

Four designs of passive samplers are frequently used to monitor semi-polar and polar pollutants in water namely: organic-diffusive gradient in thin film (o-DGT), polar organic chemical integrative samplers (POCIS), devices with granular activated carbon receiving phases (Cerar and Mali, 2016), and Empore™ disk (ED)-based samplers such as the Chemcatcher® (Gong et al., 2018; Mills et al., 2014). o-DGT is generally composed of a limiting diffusion membrane, a thick diffusion hydrogel layer and a receiving phase. With this type of sampler, the uptake of analytes is independent of hydrodynamic conditions (Guibal et al., 2019). However, although it is a promising tool, to the best of our knowledge no study has reported the use of o-DGT in groundwater. POCIS consists of a loose receiving phase solid sorbent held between two limiting diffusion membranes, that are compressed between two stainless steel ‘o’ rings. Four studies reported the use of POCIS to sequester pollutants in GW (Berho et al., 2013; Dougherty et al., 2010; Metcalfe et al., 2011; Soulier et al., 2016). Based on the use of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) solid-phase sorbent, POCIS can sequester molecules covering a large range of polarity (Gong et al., 2018). However, the loose sorbent can move during deployment and this can lead to non-reproducible data as sampler’s active sampling surface area can differ over time (Mills et al., 2014). Activated carbon passive samplers use a granular material held in stainless steel mesh pouches that are fixed to a thick wire. Three studies used of such devices to assess contamination by organic compounds in GW (Cerar and Mali, 2016; Mali et al., 2017; Verreydt et al., 2010). However, only

qualitative results were obtained, and further research is needed in order to achieve quantitative results using such a device.

ED passive samplers such as Chemcatcher[®] are composed of a receiving phase that can in some instances be covered by a thin diffusion limiting membrane. In the Chemcatcher[®], EDs (47 mm) are held in place by a screw together polytetrafluoroethylene (PTFE) housing which (~7.0 cm in diameter). However, this type of design does not easily allow for a deployment in GW as the internal diameter of the well bore-holes (typically ~5.5 cm diameter) is smaller than the PTFE housing. This probably explains why, to the best of our knowledge, only two studies dealt with the assessment of GW contamination by the ED passive sampler.

The first studied five different passive samplers, including the ED (with styrenedivinylbenzene-reversed-phase sulfonated (SDB-RPS) sorbent) sampler, and concluded that they were suitable to characterise organic pollutants in an aquifer system in Australia. But the precise sampler design used in this work was not mentioned (Page et al., 2014). In the second study, SDB-RPS EDs, fixed around a glass bottle with three cable ties, were found to be suitable for detecting active pharmaceutical ingredients in GW in Finland (Ahkola et al., 2017). In these two studies sampling rates were determined in the laboratory for surface water conditions and, only in the case of the first study, were these adjusted for flow rate using a passive flow monitor (Page et al., 2014). However, as GW conditions (e.g. biofouling, water flow rate and water temperature) differ significantly from surface water, the calculated concentrations of the pollutants present may not be accurate. As a consequence, it appears necessary to develop an ED passive sampler design specially adapted to GW monitoring, and to calibrate the device in conditions that correspond typically to GW. To the best of our knowledge, no study deals with such a calibration of a passive sampler in the literature. Hence the objectives of this study were to:

- (i) determine the sampling (uptake) rates of semi-polar and polar pollutants using a laboratory calibration experiment performed in environmental conditions as found in GW.
- (ii) assess the influence of aqueous concentration of analyte on the uptake behaviour.
- (iii) investigate the contamination by semi-polar and polar pesticides and pharmaceuticals in urban GW aquifers.

In order to fulfil these objectives, we first performed a laboratory calibration experiment in order to determine sampler uptake rates. Then a field study was undertaken in

twelve GW wells, presenting contrasting physico-chemical conditions, which allowed for the measurement of 16 pesticides and pharmaceuticals.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals.

HPLC-MS grade acetone, methanol (MeOH) and formic acid used in the preparation of the HPLC mobile phases, were from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin, Fallavier, France). Compounds selected for the study were considered to be ecotoxicologically relevant according to the literature (Kurwadkar, 2017; Lapworth et al., 2012; Marmonier et al., 2013; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012) and were detected in GW in a previous study (Pinasseau et al., 2019). Atrazine, 2,6-dichlorobenzamide (BAM), bromacil, carbamazepine, carbendazim, desethyl-atrazine (DEA), N,N-diethyl-meta-toluamide (DEET), diclofenac, diuron, fluopyram, hexazinone, imidacloprid, lamotrigine, metolachlor, simazine and sulfamethoxazole were purchased from Sigma-Aldrich. The internal standards atrazine-D₅, carbendazim-D₄, diclofenac-D₄ and isoproturon-D₃ were from CDN Isotopes (Pointe-Claire, Quebec, Canada). Sulfamethoxazole-D₄ was from Toronto Research Chemicals (North York, Canada) and simazine-D₁₀ was from HPC Standard (Cunnersdorf, Germany). The purity of all standards was higher than 98%. Individual stock solutions were prepared at concentrations of 1 mg mL⁻¹ in MeOH or pure water depending of the solubility of the compound. Working solutions and mixtures were prepared by dilution of stock solutions in MeOH. For the preparation of synthetic GW (SGW), calcium sulfate dihydrate (CaSO₄·2H₂O) and magnesium sulfate heptahydrate (MgSO₄·7H₂O) both from Merck (Darmstadt, Germany) and potassium chloride (KCl) and sodium bicarbonate (NaHCO₃) both from Sigma-Aldrich were used. Pure water (18.2 MΩ quality) was obtained from a MilliQ device (Millipore, Saint-Quentin-en-Yvelines, France).

Polystyrene divinylbenzene (SDB-XC) Empore™ EDs (47 mm diameter, 12 μm particle size, 0.5 mm thick) were purchased from 3M (Neuss, Germany). Deployment rigs (holding nine individual EDs) designed to fit into GW well dimensions were from the University of Portsmouth (Portsmouth, UK) (see Figure S1) (further details of their construction are given in Pinasseau et al. (2019).

2.2. Analytical methods

2.2.1. Preparation and extraction of SDB-XC disks

SDB-XC disks were cleaned and conditioned by soaking in MeOH overnight, and then washed in water (5 min) prior to placing them on deployment rigs. Nine EDs were placed per rig. After deployment EDs were extracted individually on a tube rotator (20 min) using 10 mL of acetone/MeOH (50/50; v/v). Triplicate extracts from three EDs were pooled and then evaporated to dryness under a gentle stream of nitrogen and stored at -20°C until analysis. Finally, samples were reconstituted in 500 µL of water/MeOH (95/5; v/v) and diluted 30 times prior to instrumental analysis.

2.2.2 High-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) analysis

All samples were analyzed using an Agilent Series 1200 HPLC system (Agilent Technologies, Massy, France) equipped with a binary pump coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (5500 QTrap, AB Sciex, Les Ulis, France) with an electrospray ion (ESI) source working in positive ionization mode. Chromatographic separation was carried out using a Poroshell 120 EC-C₁₈ column (2.1 × 50 mm, 2.7 µm particle size) (Agilent Technologies) maintained at 30°C; the injection volume was 20 µL. The mobile phases consisted of: (A) water and (B) MeOH with 0.1% formic acid in both phases. The flow rate was 0.5 mL/min. The elution gradient started with 5% of (B), gradually increasing to 70% (B) for the next 6 min then increasing to 100% (B) for 1 min. Then the initial conditions (5% B, 95% A) were restored within 0.1 min to re-equilibrate the column for the next injection. MS detection was carried out in the multiple reaction monitoring (MRM) mode. Two MRM transitions were monitored for quantitation and confirmation purposes (see Table S1). No pharmaceuticals or pesticides were detected in solvent and procedural blanks. Method performance data are given in Table S2.

2.3. Recovery studies

In order to determine analytical recoveries from the EDs, a SGW was prepared by dissolution of appropriate amount of CaSO₄·2H₂O (60 mg L⁻¹), MgSO₄·7H₂O (60 mg L⁻¹), NaHCO₃ (96 mg L⁻¹) and KCl (4 mg L⁻¹) in deionized water in order to get a conductivity ~ 300 µS, a water hardness ~ 90 mg L⁻¹ of CaCO₃, an alkalinity ~ 65 mg L⁻¹ of CaCO₃ and a pH ~ 7.5 (US EPA, 1991). The SGW was spiked at 10 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ and 500 ng L⁻¹ with a MeOH-mixture of the 16 compounds listed above. A 30 mL aliquot (n = 3) of each spiked

solution was filtered through the previously conditioned ED using a 47 mm glass vacuum filter holder. EDs were then extracted as described above and both extracts and eluted filtrate were analysed in order to evaluate the retention and the elution performance of the ED for each analyte.

2.4. Calibration experiments

2.4.1. Experimental set up

Atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole were selected for the laboratory calibration experiment as they were representative of the physico-chemical properties of the targeted 16 compounds (see Table S3). A microcosm experiment was performed using sealable columns (24 cm high, 10 cm diameter, 1.9 L volume) made from methacrylate (Figures 1 and S2). A peristaltic pump with Tygon tubing (2.79 mm internal diameter) ensured a constant analyte concentration by continuous renewal of SGW that was spiked with a MeOH-mixture of atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole. During the experiment the SGW stock was stored in a 150 L high-density polyethylene tank.

According to literature (BURGEAP, 2001; Chocat et al., 2001; Foulquier et al., 2010), glacio-fluvial sediments of the aquifer of Eastern Lyon are highly permeable (10^{-3} to 10^{-2} m s⁻¹) and the slope of GW table is on average 2‰, leading to GW flow rate of around 1 m day⁻¹. To fit with this condition, a flow rate of 5.9 mL min⁻¹ was applied in each column with a diameter of 10 cm to obtain a Darcy velocity of 1.08 m day⁻¹ in our experimental calibration system.

Experiments took place in the dark with room temperature maintained to 16°C in order to mimic field conditions (average GW temperature of 15°C) (Foulquier et al., 2009). We used a set of seven columns: one column control (without rig) and one column for each of the six exposure times (1, 3, 6, 8, 10 and 14 days). No adsorption effects were observed on either the columns or the tubing during 14 days, as assessed before the calibration started. At the beginning of the calibration, six rigs were submerged in columns, one for each tested exposure time. One rig was sampled at 1, 3, 6, 8, 10 and 14 days of exposure and EDs were extracted and analysed as described above. The experiment was undertaken at three test concentrations: 10 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ and 500 ng L⁻¹. Concentrations were chosen according to the GW quality standard of 100 ng L⁻¹ set in the European Union (EU) for individual pesticides and TPs and 500 ng L⁻¹ for total concentration of pesticides and TPs in GW (Commission Européenne, EC, 2006). For renewal, freshly prepared SGW was spiked with a MeOH-mixture of atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole and left in the

fridge to cool to 16°C and equilibrate before being pumped from the 150 L tank. Concentrations in the tank and at the outlet of the control column were analyzed at each sampling day and at each SGW renewal (Table S4). Temperature and flow rate were controlled during the experiment. Between experiments, the entire system was left to equilibrate.

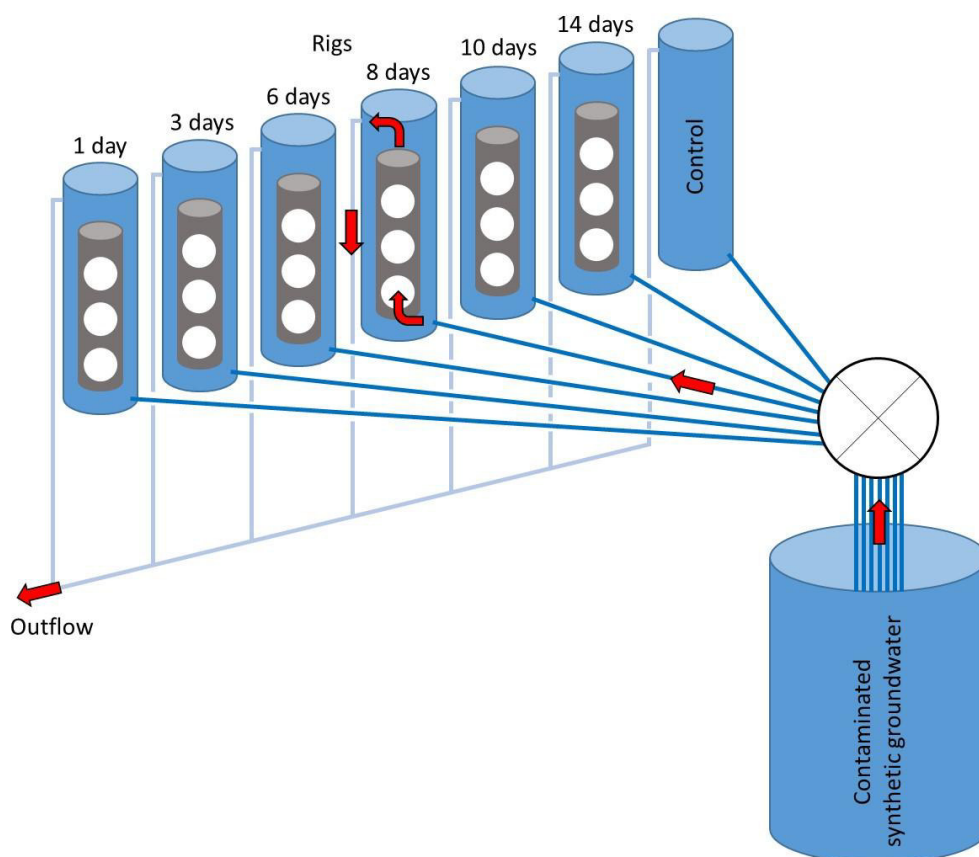


Figure 1. Experimental set up used for the uptake experiments of the four pollutants onto the SDB-XC disk at each tested concentration (10 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ and 500 ng L⁻¹).

2.4.2. Uptake kinetic calculations

The theory of the uptake of chemicals by a passive sampler has been described previously (Vrana et al., 2005, 2006). The accumulation of analytes in the ED follows a first-order kinetic model. Between the start of exposure and the half-time to equilibrium, the uptake of an analyte is linear and can be described using eq 1:

$$M_S(t) = C_W R_S t \quad (1)$$

where $M_S(t)$ is the mass (ng) of analyte accumulated in the ED after exposure time t (day), C_W is the concentration (ng L⁻¹) of an analyte in the GW and R_S is the sampling rate (L day⁻¹) and represents the volume of water extracted by a sampler per unit of time. During a calibration

experiment, R_S can be determined from the slope of the regression between the mass of analyte accumulated against the time of exposure. Once R_S is known, C_W , which corresponds to the TWA concentration during a field deployment, can be calculated.

2.5. Field study

Field trials were undertaken in the eastern metropolitan area of Lyon (France) using twelve GW wells located in sites monitored in the framework of the field observatory in urban hydrology (OTHU, Marmonier et al., 2013; Pinasseau et al., 2019; Voisin et al., 2018). By selecting monitored wells, we were confident that water chemistry in the wells did not differ from that of GW in the aquifer (Foulquier et al., 2010; Voisin et al., 2018). A total of twelve ED rigs were used (one rig per well) and deployed for ten days between 26th of October - 5th of November, 2018. Water conductance and temperature (LTC Levellogger[®] Junior, Solinst, Canada), dissolved oxygen (DO) (HOBO[®] U26, Onset, USA) and pH were measured during the deployment period. Co-ordinates of the twelve wells, well depths and mean physico-chemical values measured during the deployment period are given in Table S5.

3. Results and Discussion

3.1. Uptake of compounds on a SDB-XC disk

3.1.1. Empore[™] disk performance and recoveries

Due to their ability to retain a large range of compounds with differing properties, two of the most commonly used EDs are SDB-RPS and SDB-XC. Our previous study (Pinasseau et al., 2019) showed a similar performance of these two solid-phase sorbents for semi-polar and polar compounds, but our preliminary experiments showed slightly better and more repeatable recoveries for SDB-XC (data not shown). Consequently, SDB-XC was chosen for this investigation. No polyethersulfone (PES) limiting diffusion membrane was used as is normal in the conventional Chemcatcher[®] passive sampler. Hence, this allowed for decreasing analytical detection limits as diffusional uptakes of analytes into the ED increased. In addition, there was no need to slow down the sampling process by fitting a PES limiting diffusion membrane, as GW flow velocities are low. Finally, in GW there are few or no biofouling issues, so that protection (as used in surface water investigations) of the ED was not necessary.

In order to evaluate the retention and the elution performance of the EDs for each of the 16 pollutants, 30 mL of SGW (spiked at 10 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ and 500 ng L⁻¹) was filtered through the ED as described in Materials and Methods section. Each experiment was

conducted three times. An aliquot of eluted filtrate was analysed in order to estimate the percentage retention of each analyte. The totality of each analyte was retained on the ED, except sulfamethoxazole for which the retention was ~ 98% (i.e. ~ 2% was found in the eluted filtrate). For two compounds (bromacil and BAM), recoveries increase with concentration (Table 1). On the opposite, for six compounds (diclofenac, hexazinone, DEA, simazine, carbendazim and diuron), recoveries decrease as concentration increases. For these compounds, breakthrough may take place as found by D'Archivio et al. (2007). Increases or decreases in recoveries do not seem to be related to polarity or molecule size. Finally, for the remaining eight compounds, no upward or downward trend is observed as a function of concentration.

When considering the overall mean recoveries, more than half of the compounds had a recovery above 80%. Three had a recovery above 60% and three (fluopyram, metholachlor and sulfamethoxazole) between 42 and 53% (Table 1). Only a few studies reported the evaluation of the retention performance of EDs. Sánchez-Bayo and Hyne (2014) found that SDB-XC EDs achieved 100% retention for the five neonicotinoids they studied; including imidacloprid, for which we found a similar result. In another study using the same EDs, retention for three highly polar herbicides ranged between 20-95% (Sánchez-Bayo et al., 2010). Furthermore, our recoveries for atrazine, diuron, metolachlor and simazine from SDB-XC disk were comparable to the ones calculated in another study (i.e. $82\% \pm 1$, $82\% \pm 1$, $83\% \pm 1$, $80\% \pm 2$ respectively with 5 mL acetone then 5 mL MeOH used as solvent elution) (Tran et al., 2007).

No trend with polarity (i.e. $\log D_{ow}$) was observed (Table 1), except for the most hydrophilic and hydrophobic compounds that exhibited lower recoveries (52.6 ± 20.5 for sulfamethoxazole and 41.9 ± 4.3 and 51.2 ± 7.4 for metolachlor and fluopyram respectively). Therefore, in accordance with the findings of Charriau et al. (2016), SDB-XC disks are generally suitable for the sequestration of compounds with $\log D_{ow}$ between ~ 1 to 3, which was the case for the majority of the compounds selected in this study.

Table 1. Log D_{ow} and mean percentage recovery of the sixteen pollutants from the SDB-XC disk at three concentrations (10, 100 and 500 ng L⁻¹, n = 3) (pollutants are ordered by their log D_{ow}).

Pollutant	Log D_{ow} (pH = 7.4) ^a	Mean recoveries (%)			Overall mean recoveries (%)
		10 ng L ⁻¹	100 ng L ⁻¹	500 ng L ⁻¹	
Sulfamethoxazole	0.00	53.5 ± 0.6	72.7 ± 1.5	31.6 ± 0.4	52.6 ± 20.5
Imidacloprid	0.78	98.3 ± 3.8	81.2 ± 2.4	82.6 ± 4.8	87.4 ± 9.5
Diclofenac	1.10	122.6 ± 5.1	118.8 ± 3.5	106.8 ± 3.3	116.1 ± 8.2
Hexazinone	1.37	99.1 ± 1.5	90.7 ± 0.6	85.5 ± 1.2	91.8 ± 6.9
DEA	1.54	116.4 ± 0.3	108.8 ± 0.2	99.3 ± 0.6	108.2 ± 8.6
Bromacil	1.69	91.8 ± 0.8	95.7 ± 0.4	101.9 ± 0.4	96.5 ± 5.1
Simazine	1.78	91.8 ± 0.3	86.9 ± 1.3	84.3 ± 0.2	87.7 ± 3.8
Carbendazim	1.80	114.2 ± 1.5	110.3 ± 0.8	85.0 ± 1.0	103.2 ± 15.8
Lamotrigine	1.91	128.5 ± 2.9	98.2 ± 2.7	96.8 ± 1.7	107.8 ± 17.9
BAM	2.03	60.5 ± 0.7	78.8 ± 0.3	91.3 ± 1.7	76.8 ± 15.5
Atrazine	2.20	65.1 ± 0.8	85.9 ± 1.2	70.1 ± 0.5	73.7 ± 10.9
DEET	2.50	72.2 ± 0.9	54.7 ± 0.3	56.8 ± 0.9	61.2 ± 9.5
Diuron	2.53	109.3 ± 2.2	90.9 ± 0.2	87.2 ± 0.6	95.8 ± 11.8
Carbamazepine	2.77	82.8 ± 1.9	91.3 ± 0.8	87.5 ± 0.6	87.2 ± 4.3
Metolachlor	3.45	42.8 ± 1.3	46.0 ± 1.9	37.5 ± 1.0	41.9 ± 4.3
Fluopyram	4.23	42.8 ± 2.2	56.8 ± 1.6	54.1 ± 2.8	51.2 ± 7.4

^aAs calculated on Chemicalize (<https://chemicalize.com>)

3.1.2. Uptake kinetics at different concentrations

In order to evaluate the uptake behavior of the selected pollutants, as well as the influence of analyte concentration, a calibration experiment was performed in conditions similar to those found in GW (see Materials and Methods section). The uptake test was undertaken for atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole at 10 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ and 500 ng L⁻¹ and results are shown in Figure 2. It was observed that the linear uptake time window decreases with the log D_{ow} of the molecule. Indeed, integrative sampling windows were up to 1 and 10 days for the two most polar compounds, sulfamethoxazole and hexazinone respectively, whereas the uptake was still linear at 14 days for atrazine and metolachlor. In previous studies, integrative sampling time windows for SDB-XC disks (but covered with a PES membrane) were found to be greater than 14 days for atrazine and hexazinone with water flow rates of at least 13.5 cm s⁻¹ (Gunold et al., 2008), and 21 days for atrazine and metolachlor with flow rates of 0.4 cm s⁻¹ (Tran et al., 2007). Vermeirssen et al. (2009) found shorter time windows of up to 6 days for atrazine and sulfamethoxazole with

water flow rates of 13.0 cm s^{-1} . However, it is difficult to compare calibration data from different authors as experiments were performed using different exposure designs, which induces different hydrodynamic conditions. In our case, data indicated that the linear sampling time window was up to 10 days for the majority of the selected compounds and in conditions close to those found on the GW field sites.

With regard to the mass of analyte accumulated on the ED, hexazinone and atrazine showed similar uptake behavior with a maximum accumulated mass of about 320 ng disk^{-1} (Figure 2). Performance of the ED was lower for the two other compounds with a maximum accumulated mass of about 30 and 150 ng disk^{-1} for sulfamethoxazole and metolachlor respectively. Therefore, these results confirm those found in the previous section concerning the analytical recoveries, i.e. the ED is more suitable for compounds with $\log D_{ow}$ between ~ 1 and 3.

Our results suggested that there was no influence of concentration of analyte on the uptake profile (Figure 2). Linear sampling time windows (i.e. 1 day for sulfamethoxazole, 10 days for hexazinone, and 14 days for atrazine and metolachlor) were the same for all three concentrations, based on the profile of their uptake curves. These results were in accordance with those found in previous studies (Sánchez-Bayo and Hyne, 2014; Tran et al., 2007).

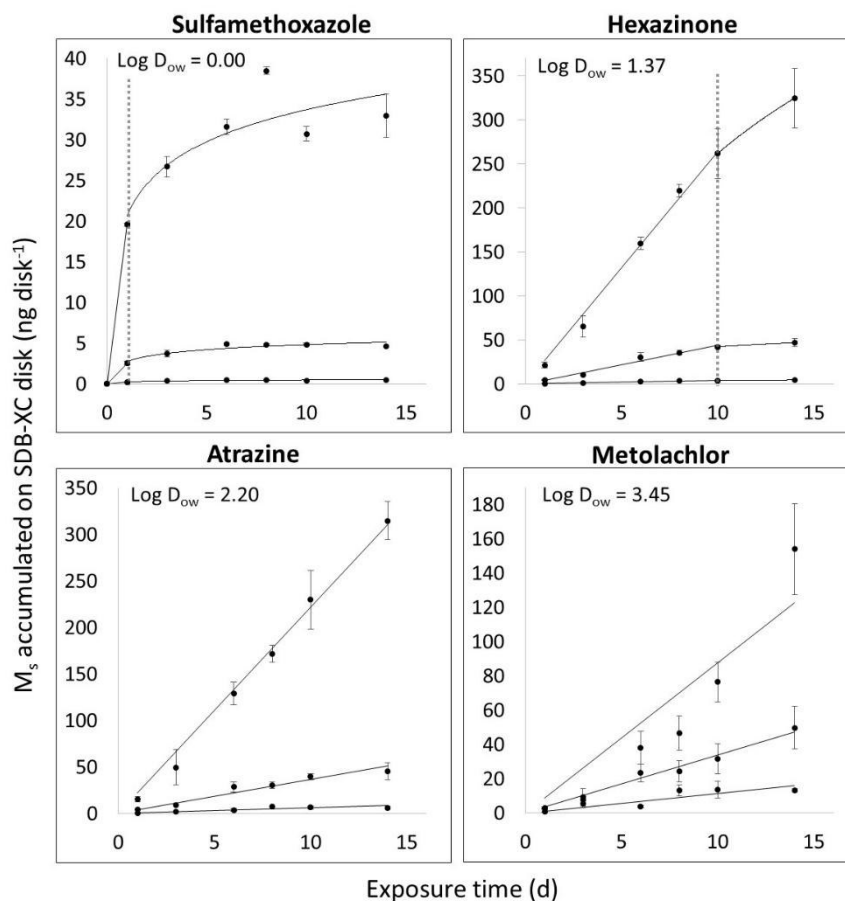


Figure 2. Analyte uptake on SDB-XC Empore™ disks for atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole over 14 days at three concentrations (10, 100 and 500 ng L⁻¹, n = 3). The dotted lines show the limit of the linear uptake sampling time window.

3.1.3. Calculated sampling rates

In order to determine the TWA concentration (C_W) of the analytes, it was necessary to calculate the sampling rate (R_S) as described in eq 1. R_S is calculated from the slope of the regression between the mass of analyte accumulated against the time of exposure (Figure 2). As a result, we found R_S varied between 0.012 ± 0.001 L day⁻¹ for metolachlor at 500 ng L⁻¹ and 0.048 ± 0.001 L day⁻¹ for hexazinone at 100 ng L⁻¹; with mean R_S of 0.026 ± 0.003 , 0.047 ± 0.001 , 0.035 ± 0.003 , 0.018 ± 0.007 L day⁻¹ for sulfamethoxazole, hexazinone, atrazine and metolachlor, respectively (Table 2). R_S were slightly lower for sulfamethoxazole and metolachlor, for which the SDB-XC disk gave lower recoveries than for the two other compounds.

Table 2. Duration of linear uptake period and sampling rates (R_S) of the SDB-XC Empore™ disk calculated after a 14-day exposure in the experimental calibration set up (water temperature, 16°C and water flow rate, 5.9 mL min⁻¹ (Darcy velocity of 1.08 m day⁻¹) (n = 3).

Pollutant	Linear uptake (d)	R_S (L day ⁻¹)			Mean R_S (L day ⁻¹)
		10 ng L ⁻¹	100 ng L ⁻¹	500 ng L ⁻¹	
Sulfamethoxazole	1	0.024 ± 0.003	0.024 ± 0.003	0.029 ± 0.001	0.026 ± 0.003
Hexazinone	10	0.047 ± 0.003	0.048 ± 0.001	0.046 ± 0.003	0.047 ± 0.001
Atrazine	14	0.037 ± 0.007	0.031 ± 0.002	0.036 ± 0.002	0.035 ± 0.003
Metolachlor	14	0.026 ± 0.005	0.016 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.018 ± 0.007

The main differences between our experimental sampling rates and extant literature concerned the water flow rate, the water temperature, the experimental calibration set up and the passive sampler geometry. Concerning water flow rates, it is well known that the higher the flow rate, the higher the R_S (Lissalde et al., 2016; D. O'Brien et al., 2011; Vermeirssen et al., 2009, 2008; Vrana et al., 2006). Therefore, our calculated R_S were much lower than those found in other studies probably because our experiment was conducted with a flow velocity corresponding to GW flow. This is much lower than those measured in river water (i.e. a few mm s⁻¹ for GW against several tens cm s⁻¹ for river water). Similarly, the higher the water temperature, the higher the sampling rate (Kingston et al., 2000; Söderström et al., 2009; Vrana et al., 2006). In our case, the water temperature set for the experiment was slightly lower than those generally found in the literature (i.e. 16 °C against an average temperature of 20 °C) and this could lead to a lower R_S . Furthermore, the configuration of the experimental calibration set up plays a major role in the uptake of the analyte. Indeed, it was already shown that the design of the experimental set up leads to significant differences in the uptakes (Roll and Halden, 2016). Vermeirssen et al. (2013) found difference factors of up to almost four in the values of R_S obtained between calibration experiments conducted in a river water channel and in a circular tank. Hence, the calibration experiment should be designed to be the most relevant to the appertaining field conditions. With this in mind, we used columns for the laboratory calibration experiment that were similar to GW wells found in the field. Finally, sampler geometry has an impact on the uptake (Lobpreis et al., 2008; Roll and Halden, 2016). Further comparison of our sampling rate data with that in the literature was difficult as our novel sampler was especially designed for GW monitoring and no similar designs have been described previously.

To the best of our knowledge, no other study aimed at determining R_S used an experimental rig that simulated GW conditions. Six other studies measured R_S for semi-polar and polar pesticides and pharmaceuticals using a SDB-XC disk (Gunold et al., 2008;

Kaserzon et al., 2014; Sánchez-Bayo and Hyne, 2014; Schäfer et al., 2008a; Tran et al., 2007; Vermeirssen et al., 2009). Calibration experiments were conducted with tap water (Gunold et al., 2008; Kaserzon et al., 2014; Sánchez-Bayo and Hyne, 2014; Tran et al., 2007) or surface water (Schäfer et al., 2008a; Vermeirssen et al., 2009) (i.e. streams and treated sewage effluents), with water temperature varying between 14 and 27 °C. Flow-through systems (i.e. tanks) were mainly used with samplers supported on carousel devices (Gunold et al., 2008; Kaserzon et al., 2014) or an artificial channel replicating an outdoor stream (Schäfer et al., 2008a; Vermeirssen et al., 2009). Flow rates were much higher than the one in our experiment set up (i.e. from 0.4 to 40.0 cm s⁻¹ against 0.0001 cm s⁻¹). Accordingly, R_S were also generally higher than in our study. Indeed, with a flow rate of 13.5 cm s⁻¹, Gunold et al. (2008) found R_S varied from 0.120 to 0.440 L day⁻¹ with 0.260 and 0.280 L day⁻¹ for hexazinone and atrazine respectively. With a flow rate of 13.0 cm s⁻¹, Vermeirssen et al. (2009) found R_S from 0.080 to 1.120 L day⁻¹ with 0.080 and 0.520 L day⁻¹ for sulfamethoxazole and atrazine respectively. Sánchez-Bayo and Hyne (2014) and Schäfer et al., (2008a) calculated R_S of the same order of magnitude as ours with average R_S of 0.010 and 0.045 L day⁻¹ respectively. Tran et al. (2007) also found R_S from 0.021 to 0.026 L day⁻¹ with 0.024 and 0.021 L day⁻¹ for atrazine and metolachlor respectively; but with an ED covered by a PES diffusion limiting membrane and a water flow rate of 0.4 cm s⁻¹.

Our study showed that no trend in R_S was seen with the polarity or physico-chemical properties of the analytes; this was already discussed in previous studies using different sorbents (Moschet et al., 2015; Petrie et al., 2016a). This was not surprising as it was recently shown that the overall uptake behavior is controlled by multiple other factors such as molecular diffusion, lag-times and equilibrating behavior (Endo et al., 2019). Furthermore, our results showed no influence of the concentration of analyte on R_S , as found in other studies (Sánchez-Bayo and Hyne, 2014; Tran et al., 2007). Therefore, as standard deviations for R_S between the three concentrations were on average no more than 15% of the R_S value (Table 2), the overall mean R_S was used to determine C_W in the subsequent field trials.

3.1.4. Calculated method quantification limit

Method quantification limits (MQL) were calculated from the calibration experiment at $t = 10$ days. The regression curve between the signal-to-noise (S/N) ratio of the extracts against the concentration of pollutant in SGW (10, 100 or 500 ng L⁻¹) was established. With a S/N ratio of 10, the calculated MQL were 0.13, 0.03, 0.17 and 1.35 ng L⁻¹ for atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole respectively. When comparing IQL (Table S2)

and MQL, it appears that the applied passive sampling methodology allows a gain of sensitivity of at least 14 (14, 156, 85 and 14 for atrazine, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole respectively). A similar gain of sensitivity using the passive sampler approach was also found in other studies (Moschet et al., 2015; Petrie et al., 2016a).

3.2. Semi-quantitative determination of emerging pollutants in groundwater

To determine TWA concentrations (C_W), the extrapolation of the four R_S values to the 16 other compounds in the test set was made on the basis of retention times, $\log D_{ow}$, and chemical structures. We assumed that compounds with similar physico-chemical properties, and in particular with similar behavior on a reversed-phase chromatographic columns (i.e. retention time) would exhibit similar uptake behavior on the ED during the field trial. Consequently, R_S of hexazinone was applied to BAM, bromacil, carbendazim, imidacloprid and lamotrigine; R_S of atrazine was applied to its metabolite and same class compounds, i.e. DEA and simazine respectively, as well as carbamazepine and DEET; and R_S of metolachlor was applied to diclofenac, diuron and fluopyram. R_S of sulfamethoxazole was not applied to any other compound as its integrative sampling window was found to be up to one day while rigs were deployed for ten days. Moreover, as for sulfamethoxazole, C_W of the most polar compounds (e.g. imidacloprid) must be considered with caution as their integrative sampling windows are probably less than 10 days. Therefore, C_W values determined for sulfamethoxazole and imidacloprid should be considered as rough orders of magnitude only.

One of the issues concerning the HPLC-MS analysis of environmental extracts is matrix effects. Matrix suppressions, or sometimes enhancements, were often observed during analysis of samples by HPLC-MS/MS (Mills et al., 2014; Mutzner et al., 2018; Vermeirssen et al., 2009). Therefore, we diluted samples 30 times before analysis in order to minimize matrix effects. In addition, six internal standards (Table S1) were also added to correct for any matrix effects and to help increase the robustness of the method. After such a dilution, matrix suppressions in the ED blank and GW extracts were all below 30% for the six internal standards, except for diclofenac-D₄ which exhibited a matrix suppression of 36% in GW (Figure S3).

After retrieval of the twelve deployment rigs (six sites, with two GW sampling points per site and analysis of the GW extracts, C_W were determined and average and maximum values are given in Table 3.

Table 3. Detection frequency (%), median, minimum and maximum concentrations (ng L⁻¹) of the 16 targeted pollutants in groundwater from the 12 wells. Pollutants are ordered by their log D_{ow} .

Pollutant	Pollutant class ^a	Detection		Median	Minimum	Maximum	ML
		frequency		C_W	C_W	C_W	(ng L ⁻¹)
		(%)		(ng L ⁻¹)	(ng L ⁻¹)	(ng L ⁻¹)	
		Global	> MQL				
Sulfamethoxazole	Pharmaceutical	75	25	4.7 ^b	2.3 ^b	6.3 ^b	1.35
Imidacloprid	Insecticide	83	75	3.4 ^b	0.4 ^b	12 ^b	*
Diclofenac	Pharmaceutical	58	42	1.0	0.5	2.9	*
Hexazinone	Herbicide	83	83	2.1	0.04	10	0.03
DEA	Herbicide TP	100	92	21	1.0	62	*
Bromacil	Herbicide	58	58	4.2	1.2	12	*
Simazine	Herbicide	92	83	15	1.3	32	*
Carbendazim	Fungicide	100	75	3.2	0.2	5.4	*
Lamotrigine	Pharmaceutical	67	58	0.7	0.4	14	*
BAM	Insecticide TP	92	92	3.5	0.5	17	*
Atrazine	Herbicide	100	92	13	0.4	61	0.13
DEET	Insecticide	100	100	12	0.9	27	*
Diuron	Herbicide	100	100	14	0.4	127	*
Carbamazepine	Pharmaceutical	92	92	8.0	0.3	49	*
Metolachlor	Herbicide	92	83	4.4	0.5	14	0.17
Fluopyram	Fungicide	83	67	8.5	0.5	24	*

^aTP: transformation product

^b C_W values are orders of magnitude only

*For these pollutants, C_W values were calculated when S/N ratio > 10

All pollutants were found with a global detection frequency above 58% and five of them were detected in 100% of cases (atrazine, carbendazim, DEA, DEET and diuron). Frequency of detection of pollutants with $C_W > \text{MQL}$ was lower for several compounds such as fluopyram and sulfamethoxazole for which percentage decreases from 83 to 67% and from 75 to 25% respectively. It means that these compounds are frequently detected, but at very low concentrations. Diuron, DEA and atrazine exhibited the three highest maximum C_W with 127, 62, and 61 ng L⁻¹ respectively, and were also found in 100% of cases. Diuron (one sample) was the only pollutant that exceeded the European GW quality standard of 100 ng L⁻¹. DEA, simazine, diuron, atrazine and DEET were the five pollutants with the highest median C_W with 21, 15, 14, 13 and 12 ng L⁻¹ respectively (Table 3). Similar results were found previously during a screening of 411 emerging pollutants undertaken through two sampling campaigns at 494 GW sites in France (Lopez et al., 2015). Atrazine and atrazine TPs were the most commonly detected pesticides with spot sample concentrations up to 500 ng L⁻¹ and

carbamazepine was found to be one of the most frequently detected pharmaceuticals with spot sample concentrations up to 100 ng L⁻¹. Two other studies confirmed similar results to ours: one was a regional south-east quarter of France screening program where 70 GW wells were assessed (Vulliet and Cren-Olivé, 2011); the other was a screening of 40 GW sampling points of French overseas department (Vulliet et al., 2014). A larger scale study (42 target pollutants, during a survey of 345 GW sites) conducted in France and the United Kingdom found that BAM was the highest pesticide detected, with a concentration of up to 10 µg L⁻¹ (Lapworth et al., 2015). Atrazine, DEA and diuron were among the most frequently detected pesticides in French GWs. In a pan-European investigation (59 pollutants targeted in 164 GW samples) involving 23 countries, DEET and atrazine were most frequently detected with spot sample maximum concentrations of 454 ng L⁻¹ and 253 ng L⁻¹ respectively (Loos et al., 2010). DEA, simazine, carbamazepine, diuron and sulfamethoxazole were also found to be present in many samples. The pesticides, atrazine, metolachlor, simazine and diuron were withdrawn from sale in France in 2003 (Le Coadou et al., 2017). However, these persistent pollutants are still widely detected in the environment and found increasingly in GW. The long renewal times of the aquifers (Gleeson et al., 2012), which may take years to decades, can partially explain the occurrence of such contaminants in GW even several years after their banning (Gutierrez and Baran, 2009). Furthermore, the high frequency of detection and high concentration of diuron can be explained by the fact that it is constantly released to the environment as it is used in film preservatives (Bollmann et al., 2014).

4. Conclusions

This work used a novel ED-based passive sampler that was specially designed to be used in standard sized GW wells. Using such a device has many advantages over the conventional spot water sampling procedures that are used currently in GW monitoring programs across the globe. The use of passive samplers may help in the prioritization of emerging chemicals of concern in ground water; it is recognized that there is an urgent need for such a classification (Gaston et al., 2019).

A simple laboratory set up can be used to calibrate the samplers using a matrix-matched medium and in conditions that replicate those found in GW aquifers. In future, uptake rate (R_S) values for a wider range of compounds of environmental interest need to be obtained to facilitate the measurement of time-weight average concentrations of additional key pollutants in the GW wells. As increased monitoring of GW wells will be needed in the future, the use of passive samplers represents a viable new monitoring approach for end-users.

This, however, will require the development of quality assurance and control procedures, as well as validated guidelines for use of the technology as are available for monitoring pollutants surface waters (Miège et al., 2015).

Acknowledgements

This work was supported by the ANR FROG-ANR-16-CE32-0006 project. The authors thank Simon Navel for assisting with the field observatory in urban water management (OTHU - www.othu.org/ - FED 4161) work. We also acknowledge the Greater Lyon Water Agency, the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency and the Rhône Alpes Auvergne Region for logistic support during the various field trials.

Supporting information



Figure S1. Photographs of ED supports designed specially adapted to GW well dimensions.

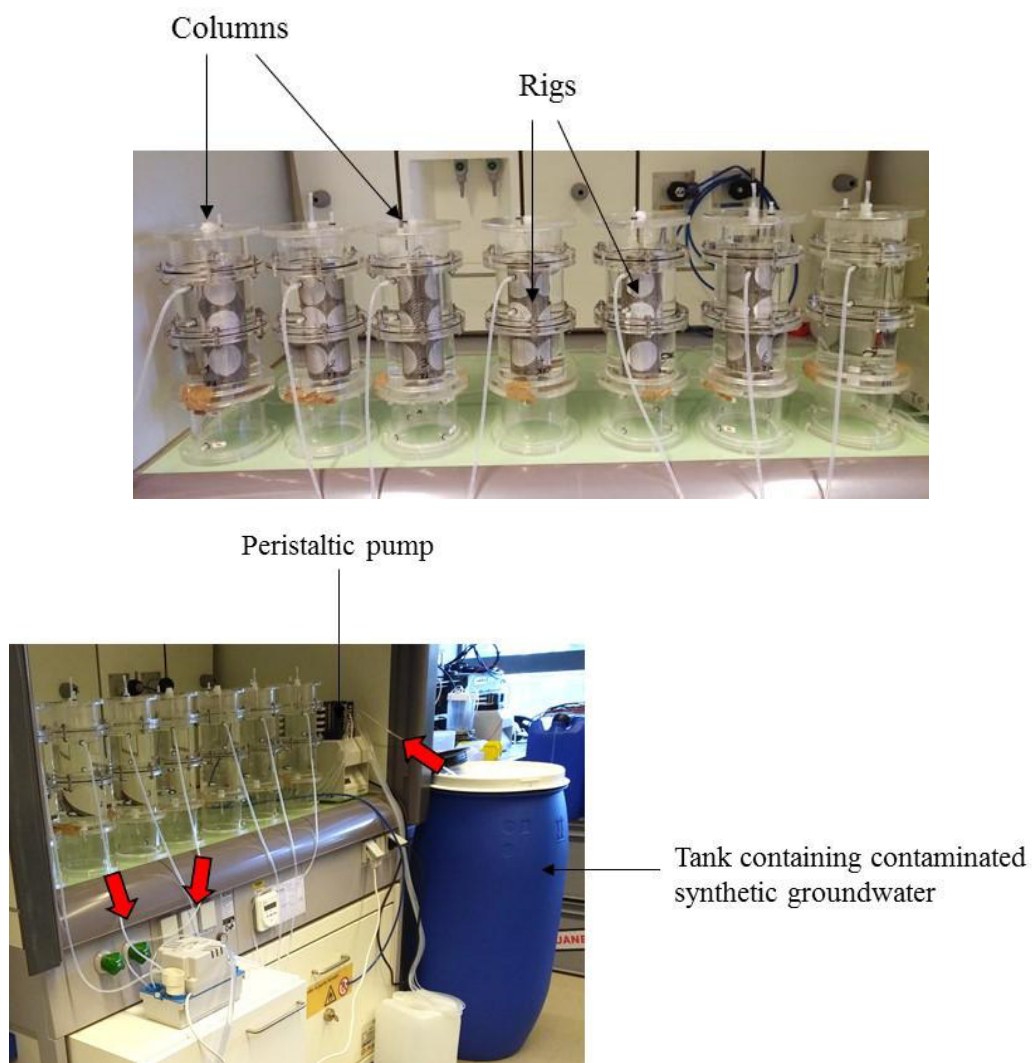


Figure S2. Photographs of the experimental set up used for the adsorption experiment.

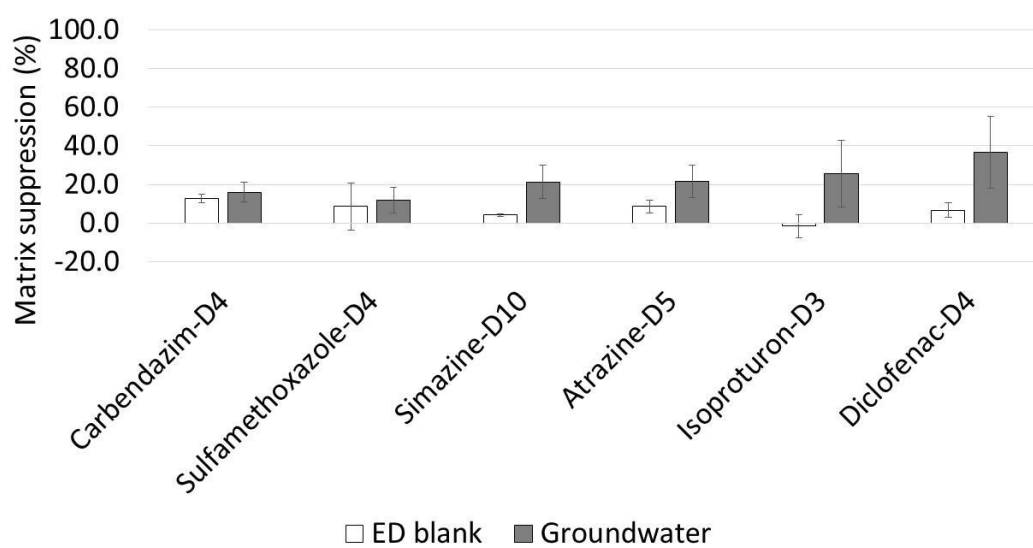


Figure S3. Matrix suppression of studied pollutants (ordered by retention time); response in ED blank and groundwater extracts after dilution 30 times.

Table S1. Details of HPLC-MS/MS method (pollutants are ordered by retention time).

Pollutant	R _t (min)	Precursor ion (m/z)	DP (V)	Product ion 1 (m/z)	CE 1 (V)	CXP 1 (V)	Product ion 2 (m/z)	CE 2 (V)	CXP 2 (V)	Ion ration ^a	Corresponding labelled internal standard
BAM	3.1	190.0	76	173.0	27	14	109.0	49	12	2.34 ± 0.12	Sulfamethoxazole-D ₄
Carbendazim	3.6	192.1	86	160.0	25	14	132.1	41	12	4.56 ± 0.25	Carbendazim-D ₄
Sulfamethoxazole	4.6	254.1	76	156.0	21	12	92.0	35	12	1.02 ± 0.11	Sulfamethoxazole-D ₄
Imidacloprid	4.8	256.1	66	209.1	23	20	175.1	27	12	0.97 ± 0.05	Sulfamethoxazole-D ₄
DEA	5.3	188.1	86	146.0	25	12	104.0	35	10	3.65 ± 0.17	Atrazine-D ₅
Lamotrigine	5.3	256.0	141	211.0	37	18	145.0	53	12	1.44 ± 0.21	Simazine-D ₁₀
Bromacil	6.5	261.1	76	205.0	21	16	187.9	39	14	6.04 ± 0.38	Simazine-D ₁₀
Simazine	6.5	202.1	106	132.0	27	10	124.1	25	10	1.08 ± 0.05	Simazine-D ₁₀
Hexazinone	6.6	253.2	81	171.1	23	12	71.1	41	10	2.93 ± 0.23	Atrazine-D ₅
Carbamazepine	7.1	237.1	101	194.1	27	18	179.1	49	14	6.47 ± 0.97	Atrazine-D ₅
Atrazine	7.2	216.1	106	174.1	25	12	104.0	39	12	2.96 ± 0.39	Atrazine-D ₅
DEET	7.3	192.1	96	119.0	25	12	91.0	41	12	1.45 ± 0.10	Isoproturon-D ₃
Diuron	7.5	233.0	81	72.0	23	12	160.0	23	12	15.79 ± 3.35	Isoproturon-D ₃
Fluopyram	8.0	397.0	86	208.0	29	14	145.0	73	12	0.91 ± 0.09	Diclofenac-D ₄
Metolachlor	8.0	284.1	76	176.2	35	12	252.2	21	18	0.32 ± 0.07	Isoproturon-D ₃
Diclofenac	8.1	296.0	66	214.1	27	14	151.1	87	12	4.66 ± 0.54	Diclofenac-D ₄
Carbendazim-D ₄	3.6	196.1	60	164.2	25	12	-	-	-	-	-
Sulfamethoxazole-D ₄	4.6	258.1	66	160.0	23	12	-	-	-	-	-
Simazine-D ₁₀	6.5	212.0	66	137.1	29	20	-	-	-	-	-
Atrazine-D ₅	7.2	221.1	106	179.1	25	14	-	-	-	-	-
Isoproturon-D ₃	7.7	210.1	86	75.1	25	10	-	-	-	-	-
Diclofenac-D ₄	8.1	300.0	66	218.1	47	14	-	-	-	-	-

Key: R_t, retention time; DP, declustering potential; CE, collision energy; CXP, collision cell exit potential. Entrance potential = 10 V, source temperature = 550 °C, ion spray = 5500 eV, nebulizing gas = 50 psi, drying gas = 60 psi.

^aMRM ratio: Product ion 1/Product ion 2 ratio average over the entire calibration range

Table S2. Performance data for the HPLC-MS/MS method.

Pollutant	IDL (ng L⁻¹)	IQL (ng L⁻¹)	RSD (n = 3) (%)
Atrazine	0.5	1.8	9
Hexazinone	1.4	4.7	13
Metolachlor	4.3	14.5	7
Sulfamethoxazole	5.6	14.7	5
BAM	5.2	17.4	6
Bromacil	9.0	30.0	5
Carbamazepine	2.8	9.2	9
Carbendazim	2.4	8.1	8
DEA	1.9	6.3	9
DEET	1.2	3.8	6
Diclofenac	2.9	9.5	7
Diuron	7.1	23.6	3
Fluopyram	1.8	6.1	13
Imidacloprid	13.5	45.1	6
Lamotrigine	9.0	30.0	7
Simazine	1.4	4.6	1

Key: IDL, instrument detection limit; IQL, instrument quantification limit; RSD, relative standard deviation

Table S3. Physico-chemical properties of studied pollutants.

Pollutant	Pollutant class ^b	CAS No.	Molecular formula	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Log D _{ow} (pH = 7.4) ^c	Speciation (pH = 7.4)
Atrazine ^a	Herbicide	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68	2.20	Neutral
BAM	Herbicide TP	2008-58-4	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	190.02	2.03	Neutral
Bromacil	Herbicide	314-40-9	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261.12	1.69	Neutral
Carbamazepine	Pharmaceutical	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27	2.77	Neutral
Carbendazim	Fungicide	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191.19	1.80	Neutral
DEA	Herbicide TP	6190-65-4	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187.63	1.54	Neutral
DEET	Insecticide	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191.27	2.50	Neutral
Diclofenac	Pharmaceutical	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.15	1.10	Anionic
Diuron	Herbicide	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.10	2.53	Neutral
Fluopyram	Fungicide	658066-35-4	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	396.72	4.23	Neutral
Hexazinone ^a	Herbicide	51235-04-2	C ₁₂ H ₂ ON ₄ O ₂	252.32	1.37	Neutral
Imidacloprid	Insecticide	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.66	0.78	Neutral
Lamotrigine	Pharmaceutical	84057-84-1	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.09	1.91	Neutral
Metolachlor ^a	Herbicide	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.79	3.45	Neutral
Simazine	Herbicide	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.66	1.78	Neutral
Sulfamethoxazole ^a	Pharmaceutical	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.28	0.00	Anionic

^aPollutants selected for the calibration experiment^bTP: transformation product^cAs calculated on Chemicalize (<https://chemicalize.com>)**Table S4.** Mean concentrations of the four test analytes measured in the exposure tanks and outlet of the control column at each sampling day and at each SGW renewal (n = 17).

Pollutant	Uptake experiment (500 ng L ⁻¹) (ng L ⁻¹)	Uptake experiment (100 ng L ⁻¹) (ng L ⁻¹)	Uptake experiment (10 ng L ⁻¹) (ng L ⁻¹)
Atrazine	485 ± 17	94 ± 10	10 ± 1
Hexazinone	535 ± 39	86 ± 7	8 ± 1
Metolachlor	445 ± 26	104 ± 5	10 ± 2
Sulfamethoxazole	457 ± 24	73 ± 7	7 ± 1

Table S5. Co-ordinates of the GW wells, well depths and mean physico-chemical values measured during the sampler deployment period.

Wells	Co-ordinates	Unsaturated zone thickness (m)	Well depth (m)	Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	DO (mg L^{-1})	N- NO_3^- (mg L^{-1})	N- NH_4^+ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	P- PO_4^{3-} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DOC (mg L^{-1})
1	45°39'27.8"N 4°53'42.9"E	1.5	3.6	787	7.7	16	7.04	6.83	105.6	66.3	0.83
2	45°39'34.1"N 4°53'43.1"E	2.2	3.6	914	7.9	16	7.27	6.57	75.5	12.2	0.95
3	45°39'42.5"N 4°56'14.5"E	18.0	28.0	556	7.6	18	8.27	4.73	69.5	8.6	0.86
4	45°39'40.8"N 4°56'19.8"E	18.2	28.0	808	7.5	15	8.16	7.22	56.3	10.4	0.66
5	45°40'29.8"N 4°57'29.9"E	13.4	28.9	503	7.7	15	8.17	3.51	75.2	7.6	0.82
6	45°40'30.8"N 4°57'34.5"E	14.1	28.9	455	7.8	16	8.25	3.08	64.0	7.0	0.97
7	45°42'55.9"N 4°54'56.3"E	3.0	4.8	230	8.1	12	7.74	0.49	66.4	3.7	1.92
8	45°42'55.5"N 4°55'14.0"E	3.3	4.8	302	8.2	11	7.90	0.06	56.9	7.6	2.95
9	45°44'12.2"N 4°57'23.3"E	19	25.0	519	7.7	16	6.72	3.64	37.8	7.7	1.00
10	45°44'13.7"N 4°57'32.1"E	17.8	25.0	708	7.6	15	7.55	9.56	45.2	10.0	1.93
11	45°47'14.2"N 4°52'55.3"E	1.5	4.5	143	8.4	11	7.61	0.18	7.2	21.7	1.61
12	45°46'49.2"N 4°52'06.0"E	2.2	4.5	594	8.1	16	6.43	2.40	60.6	7.3	0.76

Key: DOC, dissolved organic carbon

Principaux résultats du chapitre 3

- ❖ La méthode globale d'élution et d'analyse a été optimisée pour la membrane SDB-XC et pour les 16 contaminants ciblés. Afin de minimiser les erreurs dus aux effets matrices souvent observés lors de l'analyse d'extraits d'échantillonneurs passifs en HPLC-MS/MS, six étalons internes marqués ont été sélectionnés pour réaliser une (semi-)quantification par étalonnage interne, et tous les extraits sont dilués 30 fois avant l'analyse. Le volume de solvant nécessaire ainsi que la durée globale d'élution ont été diminués. Ainsi, les membranes réceptrices sont éluées avec 10 mL d'un mélange acétone/MeOH (50/50 (v/v)) pendant 30 min, ce qui permet des rendements d'extractions compris entre 70 et 120 % pour 13 composés sur 16, les trois restants représentant les limites de l'application de la membrane SDB-XC. Des MQL de 0,5 ng L⁻¹ et 0,1 ng disque⁻¹ ont été obtenus en moyenne sur l'ensemble des composés.
- ❖ Une étude cinétique d'adsorption des composés d'intérêts sur la membrane SDB-XC a été réalisée. Dans l'optique de se placer dans des conditions les plus proches possibles de celles observées dans les eaux souterraines de nos sites d'études (paramètres physico-chimiques de l'eau, température, débit et écoulement au travers des échantillonneurs), un microcosme simple et bien adapté a été développé au laboratoire. Les expériences se sont déroulées sur 14 jours, dans l'obscurité, sur une eau souterraine synthétique avec un débit adapté constant et contrôlé grâce à une pompe péristaltique, une température constante de 16°C, et avec un ensemble de plusieurs colonnes similaires aux piézomètres dans lesquels sont déployés les ED-based sampler sur le terrain. L'ensemble de l'expérience a été mené à trois concentrations (10, 100 et 500 ng L⁻¹), choisies conformément aux normes de qualité fixées par la Commission Européenne. La concentration des composés ne semble pas avoir d'influence sur les profils d'adsorption et des taux d'échantillonnages compris entre 0,018 ± 0,007 et 0,047 ± 0,001 L jour⁻¹ et une durée du régime cinétique de 10 jours en moyenne ont pu être déterminés. L'étude cinétique d'adsorption en vue d'un déploiement dans les eaux souterraines n'ayant encore jamais été réalisée en laboratoire ni même *in situ*, ceci a

fait l'objet d'un article publié dans Talanta. Celui-ci a souligné la simplicité et la pertinence du microcosme mis en place en laboratoire afin de reproduire les conditions réelles observées sur le terrain tout en étant parfaitement adapté à notre ED-based sampler.

Il est à noter que parmi les 16 contaminants, nous avons choisi de réaliser l'étude cinétique d'adsorption uniquement sur 4 d'entre eux. En effet, les déploiements *in situ* réalisés au cours des campagnes sur le terrain se déroulant dans le cadre du projet FROG, ils visent avant tout à comparer l'état de contamination des eaux souterraines en amont et en aval des SIS. Dès lors que l'objectif n'est pas d'obtenir des concentrations réelles en ng L^{-1} , les concentrations en ng disque^{-1} semblent plus appropriées étant donné qu'elles sont affranchies des erreurs induites par les différences qui subsistent entre les microcosmes de laboratoire et les conditions réelles du terrain, même si, comme nous l'avons vu, elles sont limitées dans le cas des eaux souterraines. Ainsi, l'étude cinétique d'adsorption que nous avons réalisée nous a permis d'évaluer l'applicabilité de notre ED-based sampler à des fins (semi-)quantitatives, et d'estimer pour la première fois des concentrations réelles observées dans les eaux souterraines de nos sites d'études lors d'une application *in situ* qui correspond à la deuxième campagne.

L'évaluation de l'applicabilité de l'échantillonnage passif, et notamment du nouvel ED-based sampler, pour l'étude (semi-)quantitative des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines a montré des résultats prometteurs. Dans le chapitre suivant il convient maintenant de mettre en avant les intérêts de l'échantillonnage passif pour la surveillance des eaux souterraines au travers du projet FROG. Est étudié l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques à l'aide de l'ED-based sampler.

4

**INTÉRÊTS DE L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF POUR
LA SURVEILLANCE DES EAUX SOUTERRAINES :
ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'INFILTRATION DES
EAUX DE RUISSELLEMENT SUR LA
CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES EN
MILIEU URBAIN**

Ce chapitre met en avant les intérêts de l'échantillonnage passif pour la surveillance des eaux souterraines en abordant les problématiques d'ordre chimique du projet FROG.

L'objectif du chapitre 4 est :

- ❖ Etudier l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques à l'aide d'échantillonneurs passifs.

Cette partie correspond à un article publié dans Environmental Pollution dans lequel sont présentés les résultats combinés des trois campagnes réalisées dans le cadre du projet FROG. Elle comporte également une annexe à l'article qui traite de l'analyse des sédiments des bassins d'infiltration des sites d'études.

Emerging polar pollutants in groundwater: potential impact of urban stormwater infiltration practices

Lucie Pinasseau,^a Laure Wiest,^a Laurence Volatier,^b Florian Mermillod-Blondin,^b Emmanuelle Vulliet^{a*}

^aUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France

^bUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ENTPE, Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, UMR 5023, 6 Rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne, France

**Article published in
Environmental Pollution**

Environmental Pollution 266 (2020) 115387
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115387>

Abstract

The quality of groundwater (GW) resources is decreasing partly due to chemical contaminations from a wide range of activities, such as industrial and agricultural enterprises and changes in land-use. In urban areas, one potential major pathway of GW contamination is associated with urban water management practices based on stormwater runoff infiltration systems (SIS). Data on the performance of the upper layer of soil and the unsaturated zone of infiltration basins to limit the contamination of GW by hydrophilic compounds are lacking. With this aim, the impact of infiltration practices on GW contamination was assessed for 12 pesticides and 4 pharmaceuticals selected according to their ecotoxicological relevance and their likelihood of being present in urban stormwater and GW. For this purpose, 3 campaigns were conducted at 4 SIS during storm events. For each campaign, passive samplers based on the use of Empore™ disk were deployed in GW wells upstream and downstream of SIS, as well as in the stormwater runoff entering the infiltration basins. Upstream and downstream GW contaminations were compared to evaluate the potential effect of SIS on GW contamination and possible relationships with stormwater runoff composition were examined. Our results showed two interesting opposite trends: (i) carbendazim, diuron, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine had concentrations significantly increasing in GW impacted by infiltration, indicating a contribution of SIS to GW contamination, (ii) atrazine, simazine and 2 transformation products exhibited concentrations significantly decreasing with infiltration due to a probable dilution of historic GW contaminants with infiltrated stormwater runoff. The other 7 contaminants showed no general trend. This study demonstrates that passive samplers deployed in GW wells enabled the capture of emerging polar pollutants present at very low concentrations and allowed the assessment of infiltration practices on GW quality. New data on GW and urban stormwater are provided for poorly studied hazardous compounds.

Highlights

- Passive sampling was used to assess GW contamination by emerging polar pollutants
- The impact of infiltration practices on GW quality was studied
- Concentrations of 5 emerging pollutants were higher in GW impacted by infiltration
- Probable dilution of historic GW contaminants, like atrazine, was observed

- New data on little studied compounds such as bromacil and lamotrigine, are provided

Keywords: groundwater; passive sampling; pesticides; pharmaceuticals; stormwater infiltration systems; urban stormwater

1. Introduction

Groundwater (GW) is the greatest source of freshwater in the world and provides about 75% of drinking water in the European Union (Danielopol et al., 2004; European Commission, EC, 2006). Aquifers are also vital for industry, agriculture, and groundwater-dependent aquatic ecosystems such as rivers and lakes. However, GW resources are threatened as they are facing a reduction in their quantity and quality due to increased anthropogenic activities. Over the past decade some organic pollutants (e.g. lifestyle and personal care products, industrial chemicals, pesticides, pharmaceuticals and their transformation products (TPs)) have been detected in European GW from ng L^{-1} to several $\mu\text{g L}^{-1}$ (Jurado et al., 2012; Lapworth et al., 2012; Loos et al., 2010; Lopez et al., 2015; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012; Vulliet et al., 2014). From the several sources and pathways of GW contamination (e.g., agricultural practices, industrial contamination of soils, etc), stormwater infiltration practices remain poorly studied whereas they can constitute a potential major pathway for GW contamination. Stormwater infiltration systems (SIS) are etc developed in urban areas to mitigate the risk of flooding and offset reduced GW recharge due to road surfacing. Detention/infiltration basins in urban areas receive stormwater runoff collected from impervious surfaces (roads and car parks), which is then infiltrated through a porous medium (i.e. soil and unsaturated zone) (Marsalek and Chocat, 2002; Mermillod-Blondin et al., 2015; Voisin et al., 2018). However, urban stormwater runoff are often contaminated by heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polar emerging pollutants such as pesticides and more specifically biocides from building materials, pharmaceuticals and personal care products (Bollmann et al., 2014; Fairbairn et al., 2018; Gasperi et al., 2014, 2012; Launay et al., 2016; Müller et al., 2020; Paijens et al., 2020; Spahr et al., 2020; Zgheib et al., 2012). Pesticides come from the maintenance of urban green surfaces such as public parks, gardens, children's play areas, roadside verges or riverside footpaths. Pharmaceuticals are more rarely investigated in stormwater runoff but several

studies reported stormwater contamination by sewage pollutants in separate sewer systems (Sidhu et al., 2013; Zgheib et al., 2012). Pharmaceuticals in stormwater can also originate from recreational water discharges or outdoor human dejections. Consequently, SIS designed for rapid infiltration of stormwater runoff increase the risks of aquifer contamination. Previous studies demonstrated that the upper layer of soil and the unsaturated zone could act as efficient filters for hydrophobic contaminants (Datry et al., 2004; Tedoldi et al., 2016; Winiarski et al., 2006), with a minor risk of leaching (Nogaro et al., 2007). However, this retention efficiency of the soil and unsaturated zone has not been proven for more hydrophilic compounds such as pesticides and pharmaceuticals that may be present in stormwater runoff. Several studies have already pointed out that SIS are probably responsible for GW contamination by pesticides. By evaluating the influence of detention basins on GW quality, Fischer et al. (2003) showed a higher frequency of atrazine, carbaryl, metolachlor and prometon in wells impacted by detention basins than in wells located outside the influence of detention basins. Marmonier et al. (2013) observed similar results for almost 12 pesticides by comparing GW located in aquifer zones non impacted and aquifer zones impacted by urban stormwater infiltration basins. Likewise, Hensen et al. (2018) measured the transfer of contaminants through a SIS (basin) and showed that stormwater infiltration contaminated GW with 3 biocides applied as preservatives on facades and their TPs. However, it remains several knowledge gaps concerning the assessment of GW contamination by emerging organic contaminants associated with SIS. First, the occurrence and fate of some hazardous pollutants such as certain less-studied polar pesticides, in addition to pharmaceuticals, remain poorly studied. Second, the measurement of organic contaminants in GW is challenging as they occur at low (ng L^{-1} to pg L^{-1}) and variable concentrations. To circumvent this problem, passive sampling approaches have to be deployed to detect contaminants usually found at very low concentrations. Passive sampling also gave a more accurate assessment of groundwater contamination than conventional spot sampling (Brack et al., 2017, Jones et al., 2015, Miège et al., 2015, Mills et al., 2014). Therefore, passive samplers such as Empore™ disk-based samplers appear as promising tools for the determination of contaminants in the environment as they are easy to use for a wide range of applications (Page et al., 2014; Petrie et al., 2016a; Pinasseau et al., 2020; Shaw and Mueller, 2009; Vermeirssen et al., 2013; Vrana et al., 2005). These disks can accumulate analytes on a receiving phase over several days or

weeks and the analyte pre-concentration allows for an overall increase of the analytical sensitivity of the procedure. Moreover, changes in average contaminant concentrations over the sampling period are taken into account. Therefore, these devices are very pertinent to assess the occurrence of emerging polar pollutants in GW impacted by urban stormwater infiltration practices that create pulses of stormwater runoff and solutes in GW during rainfall events (Datry et al., 2003). Nevertheless, to the best of our knowledge, their deployment in GW is still rare and only one study has reported their use for monitoring organic contaminants in such kind of infiltration system (Page et al., 2014).

In this context, the present study aimed to assess the effects of urban stormwater runoff infiltration on GW contamination by polar and semi-polar pesticides and pharmaceuticals using Empore™ disk-based sampler. A list of 16 targeted contaminants was selected according to several criteria: their environmental and ecotoxicological interest, their frequent detection at our study sites based on previous studies (Marmonier et al., 2013; Pinasseau et al., 2019, 2020) and their physico-chemical properties. Less-studied hazardous compounds such as bromacil, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine were also investigated to supplement these works.

Three campaigns of 10 days were conducted at 4 SIS during storm events in winter. For each SIS, the potential impact of infiltration practices on GW contamination was assessed by comparing masses accumulated on passive samplers of the 16 pesticides and pharmaceuticals in GW non impacted by urban stormwater runoff infiltration (aquifer zone located upstream of SIS) and in GW impacted by urban stormwater runoff infiltration (aquifer zone located downstream of SIS in the plume of infiltrated stormwater). Qualitative characterization of the stormwater runoff entering the infiltration basins was also undertaken for the same 16 contaminants in order to evaluate the potential relationships between stormwater runoff composition of pollutants and GW contamination by stormwater runoff infiltration.

2. Material and Methods

2.1 Studied sites and experimental design

The experiments were undertaken in 4 SIS located in the eastern metropolitan area of Lyon (France) and monitored in the framework of the field observatory in urban hydrology

(OTHU) (further details of the SIS are given in Marmonier et al. (2013), Pinasseau et al. (2019), Voisin et al. (2018)). Unsaturated zone thickness, average infiltration time from basin surface to GW, well depth, infiltration surface of the basins, catchment area, and surrounding areas of each SIS are given in Table S1. The 4 SIS (Django Reinhardt (DJR), Chemin de Feyzin (FEY), Grange Blanche (GB) and Campus of the University Lyon 1 (IUT)) collected stormwater runoff from impervious urban areas (mainly roads, car parks and building surface materials) although land use (agricultural, commercial, residential and/or industrial activities) varied among areas surrounding sites. All infiltration basins receive exclusively stormwater runoff. Domestic and industrial wastewaters are conveyed in separate sewer systems and do not reach stormwater infiltration systems. A plastic tank was placed at the bottom of each stormwater infiltration basin (dived in soil) for measurements of contaminants on stormwater runoff entering the basin. Each SIS was equipped with two GW wells: a well located outside the area of influence of the stormwater plume induced by infiltration (SIS-up) which was used as a control well, and a well located in the immediate downstream vicinity of the infiltration basin (SIS-dw) used as a recharge well because it intersected the stormwater plume induced by the infiltration of stormwater runoff (Figs. 1 and S1). As performed for microbial GW assessment using artificial substrates (Mermillod-Blondin et al., 2019; Voisin et al., 2020), these wells were used to incubate passive samplers (see below) during 10 days for contaminant assessment of GW by stormwater infiltration (Pinasseau et al., 2019). The wells consisted in either polyvinyl chloride or methacrylate tubes (with a minimum internal diameter of 5.5 cm) perforated at their lower end (0.5 m) to allow an efficient hydraulic connection with the aquifer. Previous work has shown that at these 4 SIS, the bulk water properties (conductivity, dissolved oxygen, and temperature) measured in the wells was similar to that of the GW in the surrounding aquifer (Foulquier et al., 2010; Voisin et al., 2018).

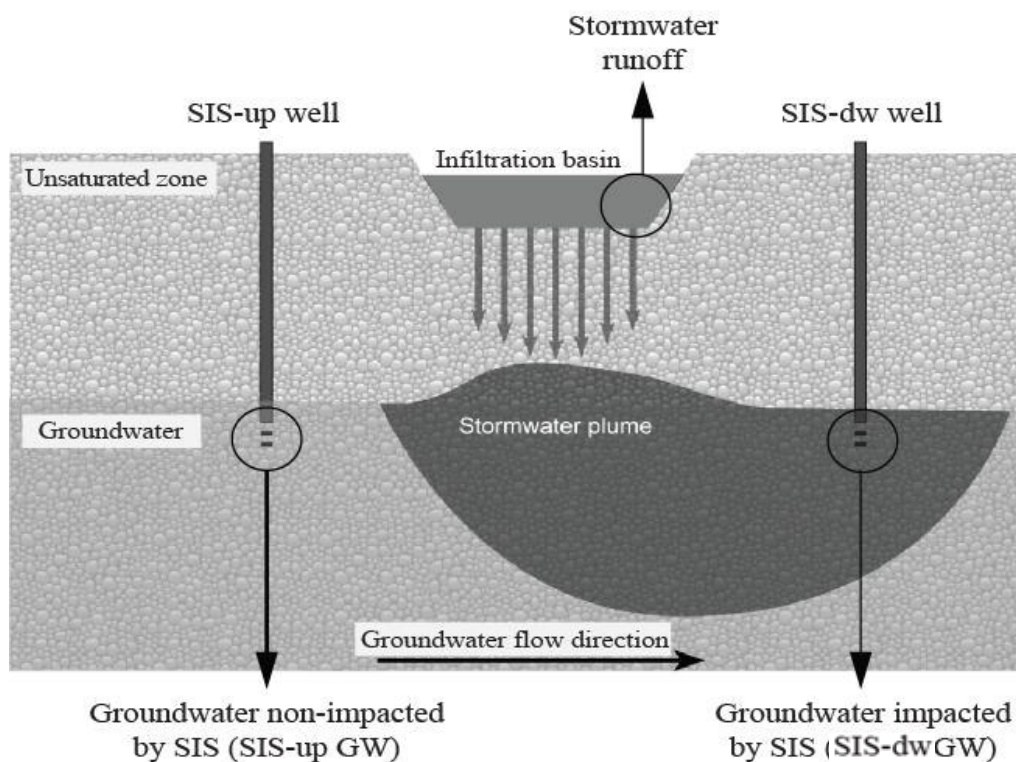


Fig. 1. Position of the surface and groundwater (GW) sampling points (black circles) in each studied stormwater infiltration system (SIS). Figure modified from Voisin et al. (2018) and Pinasseau et al. (2019).

Three campaigns were undertaken over a period of ten days in the 4 studied SIS: between 8th – 18th of December, 2017, between 26th of October – 5th of November, 2018 and between 14th – 24th of November, 2019. The three campaigns were performed in winter to obtain 3 replications of the experiment by limiting a potential seasonal effect on the results. During these three seasons, the amounts of precipitation during the 10 days of passive sampler incubation were 30.3 mm in December 2017, 60.9 mm in November 2018 and 66.1 mm in November 2019. For each campaign, passive samplers were used to analyze target contaminants in runoff drained into the basins (surface plastic tanks) and in GW beneath the basins (SIS-up and SIS-dw wells). Passive samplers were based on polystyrene divinylbenzene (SDB-XC) Empore™ disks (EDs) (47 mm diameter, 12 µm particle size, 0.5 mm thick) purchased from 3M (Neuss, Germany). Deployment rigs were designed with the University of Portsmouth (Portsmouth, UK) to fit into GW well dimensions (see details in Pinasseau et al. (2019)). Each rig held 9 individual EDs (only 4 individual EDs for the campaign 2017) to obtain replicated analyses per rig (each ED being analyzed independently). Details of EDs preparation before deployment in the field as well as passive sampler

adsorption kinetics are given in Pinasseau et al. (2020). A total of 12 ED rigs were used (one rig per plastic tank and well) and deployed per campaign. As environmental conditions (i.e. water turbidity, water temperature, flow rate) measured in the plastic tanks differ from conditions found in GW, contaminant results from stormwater runoff ED rigs were assessed for qualitative purposes only.

In addition, continuous measurements of dissolved oxygen concentration (HOBO® U26, Onset, USA), specific conductance and temperature (LTC Levellogger® Junior, Solinst, Canada) were monitored in GW during the field deployment periods (mean values for each well, SIS and field campaign are reported on Table S2). Physico-chemical measurements were also done on water samples collected in wells with a submerged pump (PP36 inox, SDEC, Reignac sur-Indre, France) at 3 dates during each ED rig deployment period (day 0, day 5 and day 10) to document pH values (portable pH-meter HQ20, HACH, Dusseldorf, Germany), N-NO₃⁻, N-NH₄⁺ and P-PO₄³⁻ concentrations in GW (Table S2).

2.2. Studied contaminants

Compounds selected for the study were chosen according to their ecotoxicological relevance and their presence in urban stormwater (biocides from building materials) and GW according to literature (key compounds including key pharmaceuticals and pesticides TPs) (Gasperi et al., 2014, 2012; Jurado et al., 2012; Lapworth et al., 2012; Launay et al., 2016; Loos et al., 2010; Paijens et al., 2020; Postigo and Barceló, 2015; Stuart et al., 2012). Most of them were also frequently detected at our study sites and are presumably indicators of the SIS catchments pollution (Marmonier et al., 2013; Pinasseau et al., 2019, 2020). Their physico-chemical properties (polar and semi-polar with probability of reaching GW) was also a selection criterion. To supplement these works, little studied hazardous compounds such as bromacil, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine, for which there are still few or no GW data in the literature, were also investigated (Table 1).

Table 1. General data and physico-chemical information properties of studied contaminants (in alphabetical order).

Contaminant	Use	CAS No.	Molecular formula	Molecular weight (g mol ⁻¹)	pKa ^a	Log K _{ow} ^a (Log D _{ow} , pH = 7,4) ^a	GUS ^b	First use - Prohibition
Atrazine	Herbicide	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68	4.2	2.20	3.20	1957 - 2003
BAM	Herbicide TP	2008-58-4	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	190.02	-	2.03	7.35	-
Bromacil	Herbicide	314-40-9	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	261.12	9.9	1.69	3.44	1961 - 2001
Carbamazepine	Antiepileptic	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27	-	2.77	n.a.	1987
Carbendazim	Fungicide	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191.19	4.3	1.80	2.53	1974 - 2009 for agricultural use, still authorized as biocide
DEA	Herbicide TP	6190-65-4	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187.63	4.4	1.54	4.37	-
DEET	Insecticide	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191.27	-	2.50	n.a.	1950
Diclofenac	Non-steroidal anti-inflammatory	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.15	4.0	4.26 (1.10)	n.a.	1999
Diuron	Herbicide	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.10	-	2.53	1.83	1951 - 2003 for agricultural use, still authorized as biocide
Fluopyram	Fungicide	658066-35-4	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	396.72	-	4.23	3.87	2008
Hexazinone	Herbicide	51235-04-2	C ₁₂ H ₂ ON ₄ O ₂	252.32	2.5	1.37	4.43	1978 - 2007
Imidacloprid	Insecticide	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.66	-	0.78	3.74	1990
Lamotrigine	Antidepressant	84057-84-1	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.09	5.9	1.91	n.a.	2002
Metolachlor	Herbicide	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.79	-	3.45	3.32	1976 – 2003, first use of S-metolachlor in 1998
Simazine	Herbicide	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.66	4.2	1.78	3.35	1956 - 2003
Sulfamethoxazole	Antibiotic	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.28	6.2	0.79 (0.00)	n.a.	1973

Key: BAM, 2,6-dichlorobenzamide; DEA, deethylatrazine; DEET, N,N-diethyl-meta-toluamide; TP, transformation product; n.a, non-available

^a As calculated on Chemicalize (<https://chemicalize.com/>)

^b Groundwater Ubiquity Score: index to predict the behavior and occurrence of pesticides in groundwater. According to The PPDB, Pesticide Properties Database. University of Herfordshire, UK. (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>) and Köck-Schulmeyer et al. (2014).

2.3. Sampling and analysis

After passive sampler deployment and collection, contaminant extraction from EDs were performed according to Pinasseau et al. (2020). Briefly, EDs were extracted using 10 mL of acetone/methanol (50/50; v/v). With this extraction protocol, more than 81% of the compounds had a recovery between 70% and 120% (Pinasseau et al., 2020). Then, triplicate extracts were pooled and evaporated to dryness. Finally, samples were reconstituted in 500 μL of water/methanol (95/5; v/v) and diluted 30 times. After such a dilution, observed signal suppression averages around 20%, except for diclofenac-D₄ (36%) (Pinasseau et al., 2020). Six labelled internal standards (atrazine-D₅, carbendazim-D₄, diclofenac-D₄, isoproturon-D₃, simazine-D₁₀ and sulfamethoxazole-D₄) were introduced at 100 ng L⁻¹ in the extracts prior to injection to correct for any matrix effects and to help increase the robustness of the method.

Analysis was performed using an Agilent Series 1200 HPLC system (Agilent Technologies, Massy, France) (binary pump) coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (MS) (5500 QTrap, AB Sciex, Les Ulis, France) equipped with an electrospray ion (ESI) source working in positive ionization mode. The chromatographic separation was performed with a Poroshell 120 EC-C¹⁸ column (2.1×50 mm, 2.7 μm particle size) (Agilent Technologies). The column oven temperature was 30 °C, the injection volume was 20 μL and the flow rate was 500 $\mu\text{L min}^{-1}$. Mobile phase (A) was water and mobile phase (B) was methanol with 0.1% formic acid in both phases (see Pinasseau et al. (2020) for the gradient elution details). MS detection was performed in the multiple reaction monitoring (MRM) mode (see Pinasseau et al. (2020)). A quality control was injected every 9 analyses to check retention times and sensitivity. This was a water/methanol-mixture (95/5; v/v) of the 16 compounds and the 6 labelled internal standards at 100 ng L⁻¹ each. None of the 16 compounds were detected in solvent and procedural blanks. No column carryover was observed in solvent blanks. Method performance data (instrument detection and quantification limits, relative standard deviation, concentration range and R²) are given in Table S3. Method detection and quantification limits are reported in Table S4.

2.4. Statistical analysis

The influence of SIS on GW contamination was visualized using a principal component analysis (PCA) performed with contents of the 16 contaminants measured after deployment in 8 wells (1 SIS-up well and 1 SIS-dw well per SIS, 4 SIS) for the 3 campaigns (2017, 2018, 2019). This analysis allowed to compare samples by transforming pollutant contents to a new set of variables, the principal components (PCs), which were uncorrelated,

and which were ordered so that the 2 first PCs retain most of the variation present in all of the original variables. Scores of the samples ($24 = 4 \text{ SIS} * 2 \text{ wells} * 3 \text{ dates}$) were displayed on a factorial map for comparisons. The variables (pollutants) were represented on a correlation circle indicating the contribution of each variable on PC1 and PC2. Thus, this analysis permitted to determine group of contaminants presenting the same patterns of sample distribution and which contaminants tended to differ between SIS-up and SIS-dw GW extracts. Following this analysis, contents of specific contaminants were compared between SIS-up and SIS-dw wells of each site using repeated-measures ANOVAs (RM-ANOVAs) with site as fixed factor and recharge as repeated factor to take into account the non-independence of SIS-up and SIS-dw wells in each site for each campaign (the 3 campaigns acted as replicates). The Mauchly's sphericity test, the Shapiro-Wilk's test, and the Levene's test, were used to verify the statistical assumptions of sphericity, normality, and homoscedasticity, respectively. When these assumptions were not proved, the variables (contaminant content) were $\log(x+1)$ transformed before RM-ANOVA tests. Statistical analyses were carried out using R version 3.2.3 software (R Development Core Team, 2015). Significance for statistical tests (RM-ANOVA) was accepted for a first species risk set at $\alpha < 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. Stormwater runoff characterization

After each campaign, the deployment rigs placed in the plastic tanks were retrieved and the stormwater runoff extracts were analyzed qualitatively. For each site, results were displayed in a Venn diagram showing the percentage of contaminants that were detected during one, two or three campaigns (Fig. 2). At least, 12 out of the 16 selected contaminants were found in the stormwater runoff extracts of each site by considering all campaigns. Carbendazim, DEET, diclofenac and diuron were detected in all extracts and 50, 54, 62 and 71% of the contaminants were recovered from passive samplers during the 3 campaigns for IUT, FEY, GB and DJR, respectively. In addition, there were only few cases (4.3% in the dataset) where a contaminant was only present in one of the 3 campaigns. This means that the contaminant compositions of stormwater runoff entering each infiltration basin were comparable among the 3 campaigns, suggesting no drastic change in contaminant sources from 2017 to 2019 during winter. Moreover, the contaminants detected in urban stormwater runoff of the 4 SIS were classically observed in urban drainage systems (Fairbairn et al., 2018; Spahr et al., 2020).

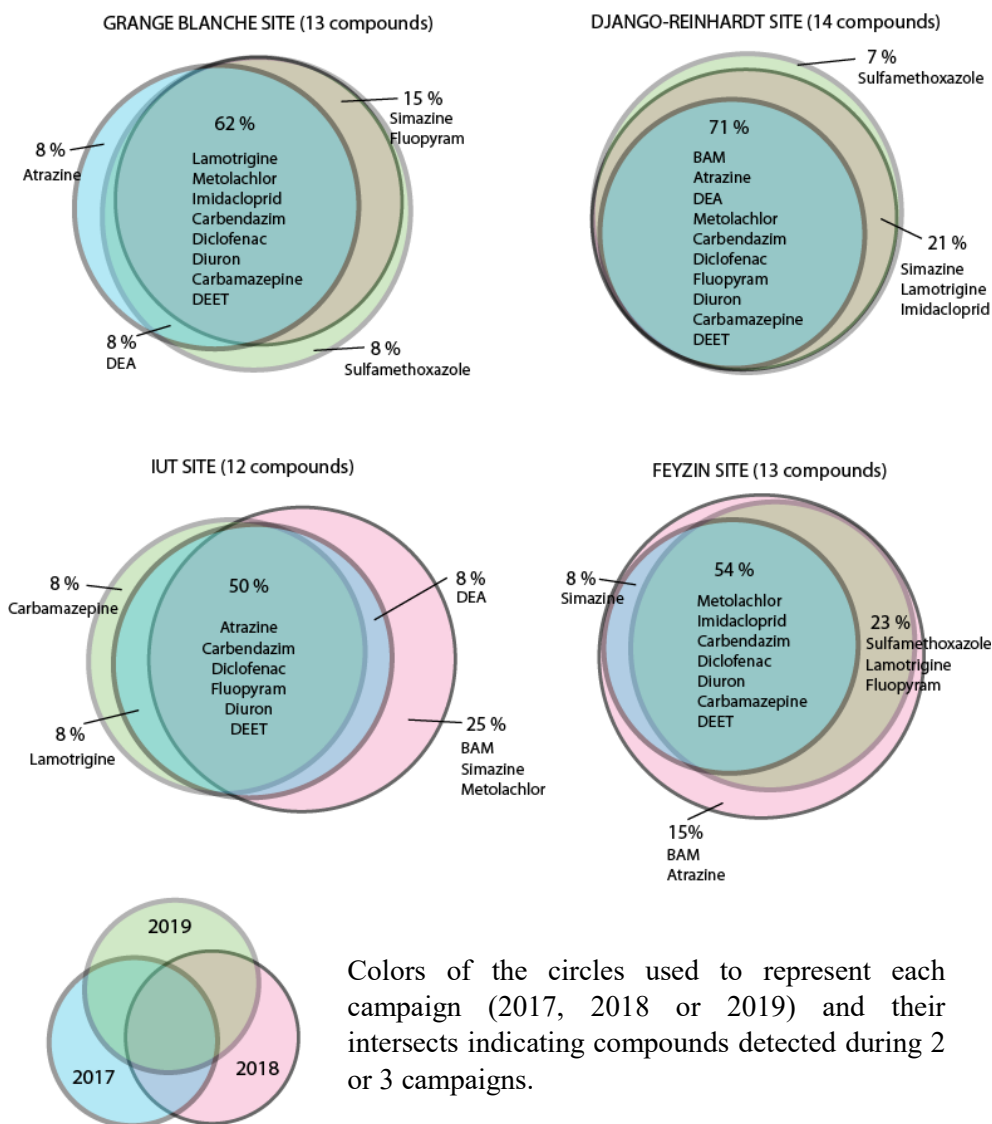


Fig. 2. Venn diagrams showing the percentage of contaminants detected during the 3 campaigns and common between two or three campaigns for the 4 stormwater infiltration systems (Grange Blanche, Django-Rheinhardt, IUT and Feyzin sites). Circle areas were proportional to percentages.

3.2. Consequences of infiltration practices on groundwater contamination by pesticides and pharmaceuticals

For each campaign, contaminant masses accumulated on disks (Table S4) were used to evaluate the impact of SIS on GW contamination by comparing results obtained from non-impacted SIS-up well and SIS-dw well for each SIS. This influence of SIS on GW contaminants was visualized using a PCA (Fig. 3). The PC1 and PC2 axes of the PCA explained 57% of the variability contained in the data matrix, with 32% on the first axis (Fig. 3a). The correlation circle (Fig. 3b) indicated that groups of contaminants having the same

distributions among samples. For example, the three pesticides DEA, simazine and atrazine presented the same distribution among samples with the highest concentrations obtained for samples having a negative score on PC1 and a positive score on PC2 like the sample performed in SIS-up well of Django-Reinhardt in 2017 (left bottom panel in Fig. 3c). To evaluate the impact of stormwater runoff infiltration on GW quality, we observed that extracts obtained from SIS-dw wells tended to have lower scores along axis PC2 than extracts from SIS-up wells for the 4 sites and the 3 campaigns (Fig. 3c). This partitioning was associated with two opposite trends when comparing extracts from SIS-up wells with extracts from SIS-down wells: a decrease in the contents of atrazine, BAM, DEA and simazine and an increase in the contents of carbendazim, diuron, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine, and sulfamethoxazole only for FEY site (Fig. 3b). For FEY site, SIS-dw GW extracts also presented lower scores than SIS-up GW extracts along axis PC1, indicating an increase in carbamazepine and hexazinone in SIS-dw GW for the 3 campaigns. For the other 3 sites, we did not observe clear trends along PC1 axis, except for the campaign of 2017 in the SIS-up GW of DJR site characterized by high contents of atrazine, DEA and simazine.

This PCA analysis allowed to classify the 16 contaminants into 3 main groups depending on their distributions: contaminants with concentrations increasing with infiltration, suggesting a contribution of the SIS on GW contamination (carbendazim, diuron, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine), contaminants with concentrations decreasing with infiltration, suggesting a dilution of GW contamination by SIS (atrazine, BAM, DEA and simazine), and contaminants which were apparently not influenced by infiltration in all sites or whose influence differed among sites (bromacil, carbamazepine, DEET, diclofenac, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole).

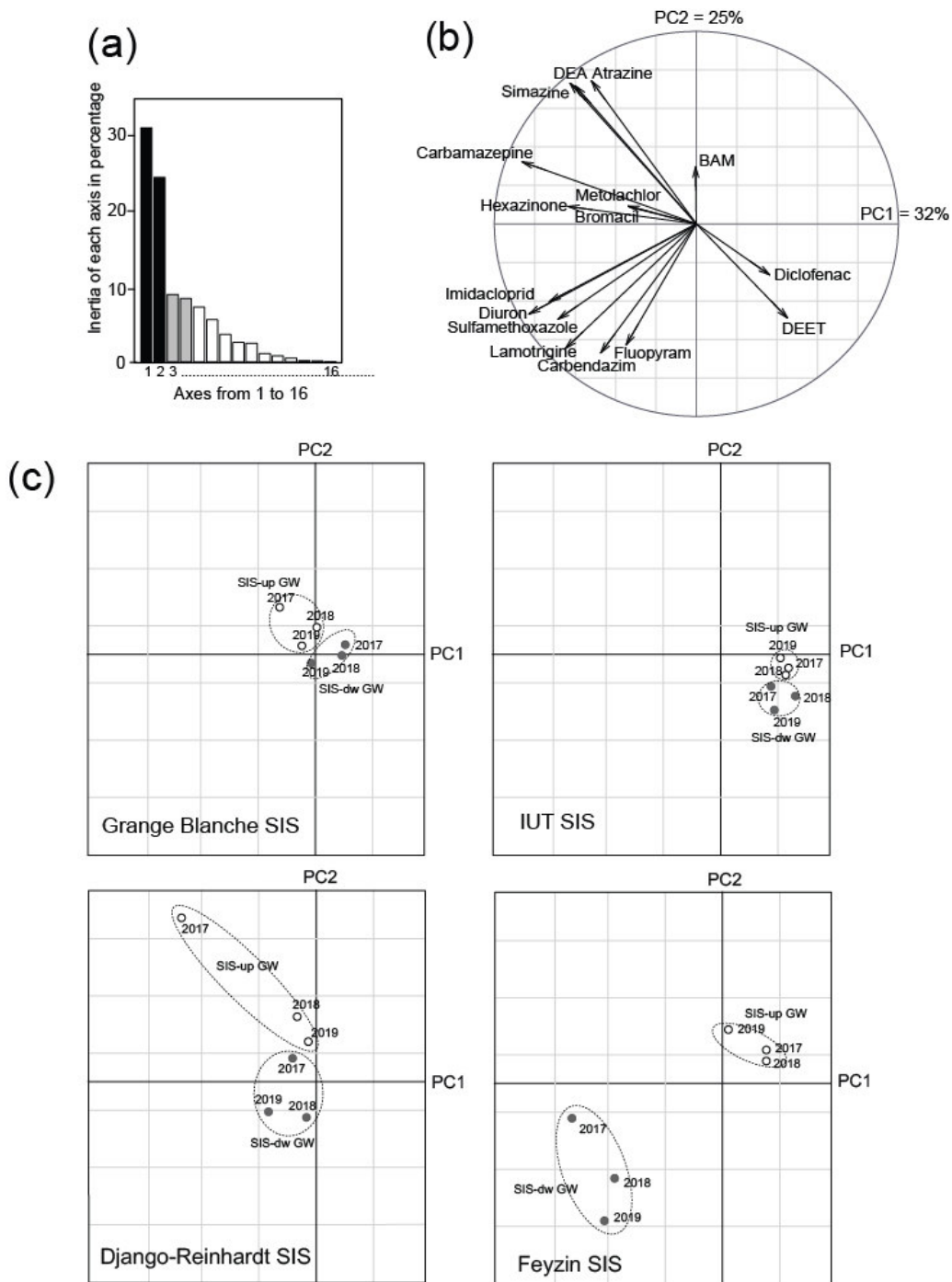


Fig.3. Principal component analysis. Percentages of inertia of the 16 components obtained from the analysis (a), correlation circle of contaminants (b) and factorial scores of samples (contaminants extracted from passive sampler for each well and date) for the SIS-up and SIS-dw GW of the four SIS (GB, IUT, DJR and FEY sites) and the three campaigns (2017, 2018 and 2019). The factorial scores of extracts are displayed on four panels (one panel per SIS) for clarity sake.

3.3. Contaminants with concentrations increasing with stormwater infiltration

For imidacloprid, carbendazim, lamotrigine, diuron and fluopyram, concentrations measured in SIS-dw GW were significantly higher than those measured in SIS-up GW (Fig. 4a, RM-ANOVAs, “SIS-up GW versus SIS-dw GW” effet, $F_{(1,8)} > 19$, $p < 0.01$ for the 5

contaminants), indicating a contribution of SIS to GW pollution by these contaminants. This conclusion was confirmed by the detection of these 5 compounds in runoff collected from the 4 SIS (for at least 2 or 3 dates), at the exception of imidacloprid which was not detected in runoff from IUT site (Fig. 2). Diuron was quantified in 96% of GW extracts, with a maximum concentration reaching 34.8 ng disk⁻¹ (Fig. 4a, Table S4). First used in 1951, it is still authorized in some products for the protection of building materials, despite being banned for agricultural uses since 2003 (Table 1). These diuron usages could explain its occurrence in urban runoff (drainage of built areas) and its impact on GW quality because the aquifer was less contaminated by agricultural practices occurring upstream in its catchment area. Our results also confirmed previous observations reporting the presence of diuron in all environmental compartments and in GW due to its wide spreading and persistence in the environment (Cabeza et al., 2012; Hensen et al., 2018; Lapworth et al., 2015; Loos et al., 2010; Reh et al., 2013). In comparison with diuron, imidacloprid, carbendazim, lamotrigine and fluopyram exhibited very low concentrations or, in most cases, no detection at all in SIS-up GW located outside the influence of stormwater infiltration. This observation suggests that stormwater infiltration was almost exclusively responsible for the presence of these contaminants in SIS-dw GW. These 4 contaminants are in use today (Table 1). Carbendazim, found in 96% of GW extracts with a maximum concentration of 4.2 ng disk⁻¹ (Fig. 4a, Table S4), has been banned for agricultural uses since 2009 but is still authorized in some products for the protection of building materials. It has been already detected in European GW by Hernández et al. (2008), Reemtsma et al. (2013) and Vulliet et al. (2014). Lamotrigine and fluopyram, quantified in 79 and 67% of GW extracts with maximum concentrations of 11.3 and 1.4 ng disk⁻¹, respectively (Fig. 4a, Table S4), are the most recent contaminants among the 16 investigated. They were used for the first time in the 2000s (Table 1). It could explain the lack of study reporting the presence of fluopyram in GW and the presence in literature of only one study reporting lamotrigine (Bollmann et al., 2016). Despite its introduction in 1990s, imidacloprid, an insecticide detected in 71% of GW extracts with a maximum concentration of 5.6 ng disk⁻¹ (Fig. 4a, Table S4), has been poorly investigated in European GW and, consequently, only one study in literature reported the occurrence of this compound in GW (Hernández et al., 2008).

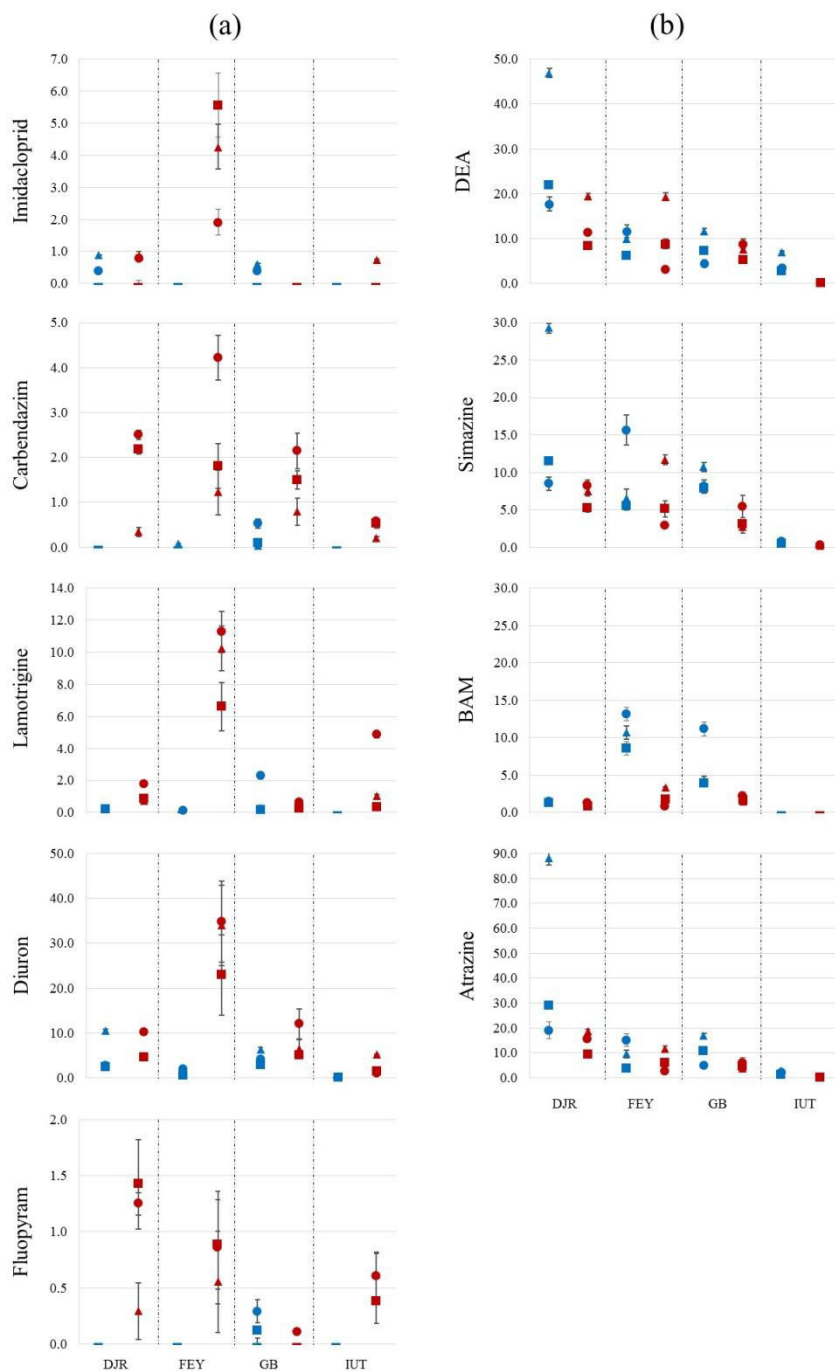


Fig. 4. Contaminants with concentrations (ng disk^{-1}) significantly increasing (a), or decreasing (b) with stormwater infiltration, quantified in SIS-up GW (in blue) and SIS-dw GW (in red) for the campaigns 2017 (triangles), 2018 (squares) and 2019 (circles) ($n = 3$, except for the campaign 2017 ($n = 1$)) and for the 4 stormwater infiltration systems (DJR, FEY, GB, and IUT sites). The non-quantified and non-detected are represented by the short line.

In the present study, imidacloprid presented singular results: its concentration was higher in SIS-dw GW than in SIS-up GW of IUT site (see campaign 2017 on Fig. 4a) despite its absence in stormwater runoff of IUT site (Fig. 2). This SIS-associated contamination of GW with a compound which was not detected in stormwater runoff might have been due to

the leaching of this compound from soil and sediment particles on which it has been previously trapped and accumulated during several years of infiltration basin operation. This adsorption-desorption mechanism has been already observed with carbendazim which can be temporarily trapped on soil and thereafter partly remobilized in water (Sébastien et al., 2015). As described by Hensen et al. (2018), each stormwater infiltration event could have led to the leaching of some contaminants absorbed in the soil and/or the unsaturated zone. However, the role of the infiltration medium to trap hydrophilic compounds is still unclear, even if the soil and the unsaturated zone have the potential to efficiently retain some hydrophobic contaminants like hydrocarbons or heavy metals (Datry et al., 2004; Tedoldi et al., 2016; Winiarski et al., 2006). Thus, more research is needed to confirm the hypothesis that adsorption-desorption mechanisms could explain the GW enrichment in imidacloprid by SIS.

3.4. Contaminants with concentrations decreasing with stormwater infiltration

For DEA, simazine, BAM, and atrazine, concentrations observed in SIS-dw GW were significantly lower than those observed in SIS-up GW (Fig. 4b, RM-ANOVAs, “SIS-up GW *versus* SIS-dw GW” effet, $F_{(1,8)} > 8.5$, $p < 0.05$ for the 4 contaminants), indicating that stormwater runoff infiltration reduced the concentrations of these 4 contaminants in GW. Although these compounds were detected in stormwater runoff (Fig. 2), they were probably present at lower concentrations in stormwater runoff than in SIS-up GW because infiltrated stormwater probably reduced their concentrations in SIS-dw GW by dilution. Such interpretation assumes that DEA, simazine, BAM, and atrazine were mainly found in GW and this was probably the case. Indeed, DEA, simazine, BAM and atrazine were detected in 100, 96, 88 and 100% of GW extracts with maximum concentrations of 46.9, 29.3, 13.1 and 87.9 ng disk⁻¹, respectively (Fig. 4b, Table S4). In comparison, DEA, simazine, BAM and atrazine were detected only in 58, 58, 41 and 66% of runoff extracts, respectively (Fig. 2). This widespread occurrence of atrazine, BAM, DEA and simazine in GW have been largely reported in literature (Lapworth et al., 2015). Atrazine and simazine have been banned since 2003 but, like DEA, they have already reached GW for many years (Bono-Blay et al., 2012; Kuster et al., 2010; Lapworth et al., 2015; Loos et al., 2010; Lopez et al., 2015). BAM, a common degradation product of dichlobenil (herbicide banned in 2009) and fluopicolide (fungicide still authorized), has been also frequently detected in European GW (Lapworth et al., 2015; Lopez et al., 2015; Postigo and Barceló, 2015). Although some of these contaminants have been banned, the renewal time of aquifers, which includes the transfer time in the unsaturated zone, may take years to decades and could therefore explain the

persistence of these contaminants in GW (Chen et al., 2019a; Gleeson et al., 2012; Gutierrez and Baran, 2009; Swartjes and Van der Aa, 2019; Wang et al., 2016). Moreover, it has been reported that pesticide degradation within GW aquifers was low (Baran et al., 2007). Under these conditions, even if a nil or negligible part of the contamination was provided by soil leaching (explaining the occurrence of atrazine or simazine in stormwater runoff), stormwater runoff infiltration reduced the concentrations of these contaminants in GW by dilution of contaminated GW (SIS-up GW) with less contaminated stormwater runoff.

3.5. Contaminants not consistently influenced by stormwater infiltration

No significant influence of stormwater runoff infiltration was observed on concentrations of bromacil, carbamazepine, DEET, diclofenac, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole over the 4 SIS and 3 campaigns (Fig. 5, RM-ANOVAs, “SIS-up GW versus SIS-dw GW” effet, $F_{(1,8)} < 2.1$, $p > 0.15$ for the 7 contaminants). As observed for atrazine or simazine, we could expect a dilution effect in GW for bromacil and hexazinone because (1) these compounds have been banned in 2001 and 2007 respectively (Table 1), (2) they were not detected in stormwater runoff (Fig. 2) and (3) they were present in GW (63 and 83% of GW extracts with maximum concentrations of 8.9 and 9.1 ng disk⁻¹ for bromacil and hexazinone, respectively, Fig. 5, Table S4). However, the opposite results were observed on these compounds in FEY and DJR sites with higher concentrations obtained in SIS-dw GW than in SIS-up GW (Fig. 5). As these results cannot be exclusively explained by the compositions of infiltrated stormwater runoff and SISs-up GW, it can be assumed that two mechanisms (desorption and dilution) are involved in the fate of these contaminants in SIS: each stormwater runoff infiltration event would both leach these compounds from the soil and unsaturated zone, and dilute those already present in the GW in variable proportions depending on SIS. The same mechanisms probably occurred for the 5 other contaminants which did not exhibit consistent changes in concentration with stormwater infiltration. Indeed, stormwater infiltration at FEY site significantly contributed to GW deterioration by sulfamethoxazole and carbamazepine, while these same compounds appear to be diluted at GB site (Fig. 5). In the same way, stormwater infiltration at FEY site tended to increase sulfamethoxazole and carbamazepine concentrations in GW whereas no trend was observed for the same site for diclofenac, DEET and metolachlor concentrations (Fig. 5).

The lack of clear stormwater infiltration effect on bromacil, carbamazepine, DEET, diclofenac, hexazinone, metolachlor and sulfamethoxazole concentrations among sites could be also due to the background contamination in the environment and GW that reduced our

ability to detect changes associated with SIS. Indeed, carbamazepine, an antiepileptic known to be persistent and frequently detected in GW (Loos et al., 2010; Stuart et al., 2014; Vulliet et al., 2014; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), was detected in 100% of GW extracts with a maximum concentration of 47.7 ng disk⁻¹ (Fig. 5, Table S4). Sulfamethoxazole and diclofenac, pharmaceuticals used in human and veterinary medicine and commonly found in European GW (Cabeza et al., 2012; Loos et al., 2010; Reh et al., 2013; Vulliet et al., 2014; Vulliet and Cren-Olivé, 2011), were also quantified in 88 and 58% of GW extracts with maximum concentrations of 4.2 and 0.8 ng disk⁻¹, respectively (Fig. 5, Table S4). DEET, a domestic insect repellent widely used across the world (Lapworth et al., 2015; Loos et al., 2010; Marques dos Santos et al., 2019; Sorensen et al., 2015) was also found in 100% of GW extracts with a maximum concentration of 7.1 ng disk⁻¹ (Fig. 5, Table S4). Metolachlor, detected in 100% of GW extracts with a maximum concentration of 16.6 ng disk⁻¹ (Fig. 5, Table S4) is also ubiquitous in European GW under its both racemic mixture form (forbidden in 2003) and S enantiomer form (Hildebrandt et al., 2008; Kuster et al., 2010; Loos et al., 2010; Lopez et al., 2015).

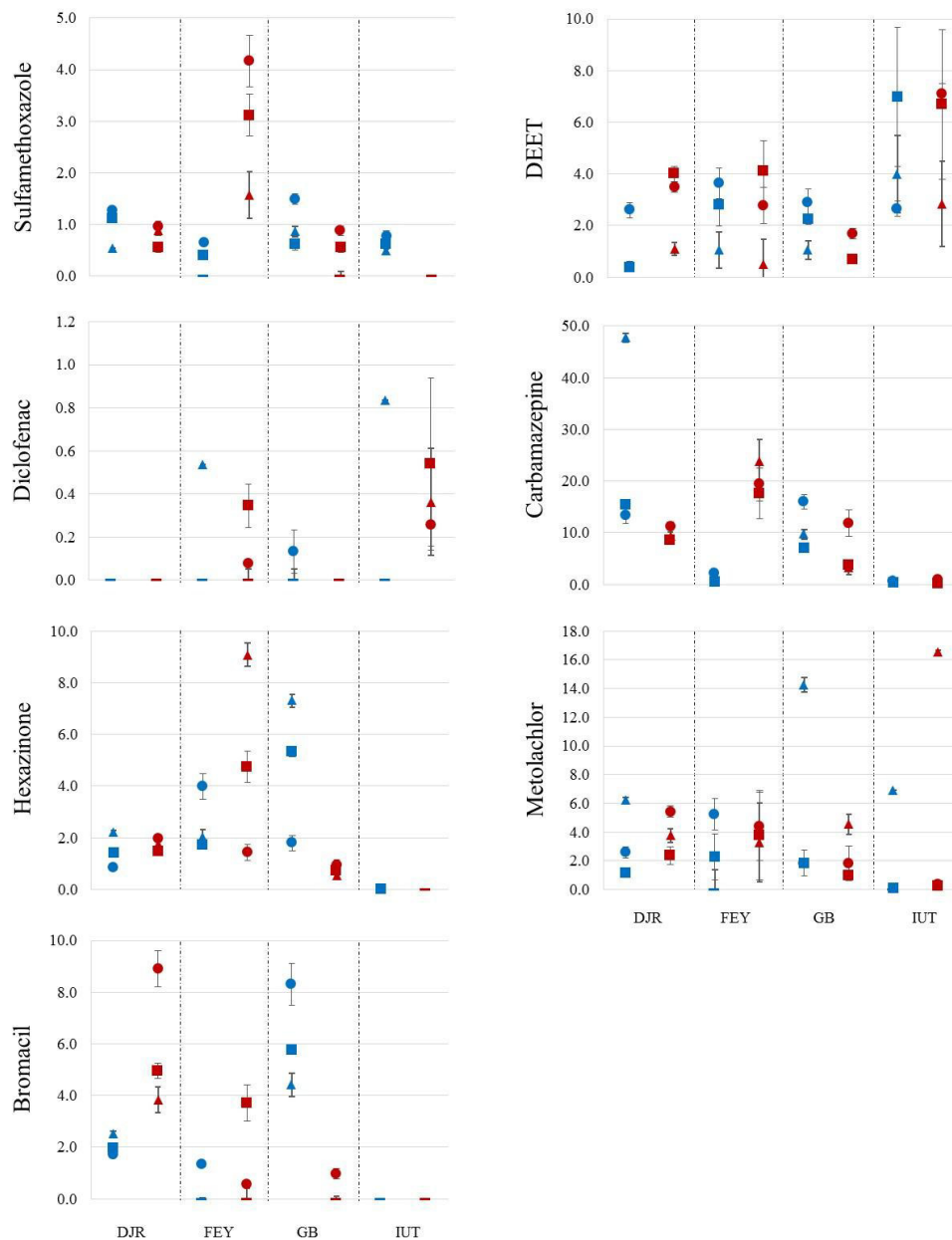


Fig. 5. Concentrations (ng disk^{-1}) of contaminants with no general trend quantified in SIS-up GW (in blue) and SIS-dw GW (in red) for the campaigns 2017 (triangles), 2018 (squares) and 2019 (circles) ($n = 3$, except for the campaign 2017 ($n = 1$)) and for the 4 stormwater infiltration systems (DJR, FEY, GB, and IUT sites). The non-quantified and non-detected are represented by the short line.

To better understand the mechanisms involved in the dynamics of these 7 contaminants, we searched for potential relationships between our contaminant results, the SIS design (Table S1) and the targeted compounds chemical properties (Table 1). Neither the average transit time of stormwater from the basin to GW nor the physico-chemical properties of compounds (i.e. pK_a , $\log D_{\text{ow}}$, GUS index) can be directly related to the significance of SIS-dw GW contamination, as previously concluded by Baran et al. (2007) and Manamsa et al. (2016). For example, contamination of GW by infiltration practice (SIS-up GW versus

SIS-dw GW) was the highest for FEY site (Figs. 3, 4 and 5) whereas the unsaturated zone of this site would be the most efficient to retain contaminants as the average transit time of stormwater from surface to GW was more than 2-fold higher in this site (211.8 ± 90.5 h) than in other sites ($< 86.0 \pm 12.4$ h, Table S1). The results mean that some additional parameters and mechanisms are involved in the fate of contaminants in SIS during a stormwater runoff infiltration event: soil composition and physico-chemical properties (Regnery et al., 2017), the presence of preferential pathways and/or retention of compounds due to capillary tension (Wang et al., 2016), and the contaminant degradation by microbial communities (Pitt et al., 1999). Concerning soil composition, the high concentrations of organic matter (more than 10% of organic carbon per soil dry mass, (Pigneret et al., 2016)) found in soil of infiltration basins may play a key role on contaminant dynamics. Indeed, organic matter is likely to sorb neutral or non-ionizable compounds, whereas ionizable ones, such as pharmaceuticals, can form electrostatic interactions with clay minerals (Gutierrez and Baran, 2009; Kodešová et al., 2015; Regnery et al., 2017; Valhondo et al., 2018). Moreover, sorption processes can be complicated due to natural heterogeneity, competition for sorption sites and preferential pathways through fractures (Baran et al., 2007; Chen et al., 2019b), and are most certainly reversible (Greskowiak et al., 2017). Consequently, it can be hypothesized that the transport of some contaminants to GW was delayed and/or progressive over several years and that each stormwater runoff infiltration event produced the release of trapped contaminants (Baran et al., 2007; Swartjes and Van der Aa, 2019).

It is worth noting that the choices of targeted contaminants together with the sampling campaign periods and the period of GW quality assessment had major influences on our results. Associated with seasons and meteorological conditions, dry periods followed by intense rainfall events are known to have direct impacts on the number of contaminants and their concentrations in stormwater runoff (Bollmann et al., 2014; Burkhardt et al., 2011; Hensen et al., 2018; Paijens et al., 2020). Indeed, urban pollutants such as herbicides are more likely washed off from building materials and green areas after a long dry period (Burkhardt et al., 2011; Spahr et al., 2020). For pharmaceuticals, it has been reported that they are more transported by stormwater discharge overflow during high volume rainfall events than during low volume rainfall events (Launay et al., 2016; Spahr et al., 2020). Beside seasonal effects that have not been addressed in the present study, another limitation of our work concerns the environmental variability that could have affect passive sampler efficiency. Although the potential value of passive sampling has already been proven for monitoring emerging pollutants in water (Brack et al., 2017, Jones et al., 2015, Miège et al.,

2015, Mills et al., 2014), the uptake mechanisms of polar compounds on EDs are still not fully understood (Vrana et al., 2016). Environmental variabilities (flow rate, water temperature, turbidity, etc) can affect uptake mechanisms and contribute to variability of water concentration estimates when calibration data are applied (Lissalde et al., 2016). Therefore, using ng disk^{-1} values instead of ng L^{-1} values helps to improve the reliability of the results, as we did in this study. Working on three autumn/winter rainfall events enabled us to obtain experimental replications under comparable climatic conditions but, in future investigations, it would be necessary to undertake additional sampling campaigns during spring/summer in order to evaluate how seasonal effects (climatic conditions, contaminant composition of stormwater runoff) influence the role of SIS on GW quality.

5. Conclusions

This study was the first to assess the effects of urban stormwater runoff infiltration on GW contamination by 16 polar and semi-polar pesticides and pharmaceuticals using Empore™ disk-based sampler. To our knowledge, it was the first time that such passive samplers were deployed in GW wells to monitor the infiltration of emerging polar pollutants. This work demonstrates that they enable the capture of contaminants at traces level efficiently. Moreover, new data on GW are provided for recent and/or understudied hazardous contaminants like bromacil, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine.

Obtained results highlighted two interesting opposite trends depending on studied contaminants: 5 contaminants (carbendazim, diuron, fluopyram, imidacloprid and lamotrigine) had concentrations significantly increasing with stormwater runoff infiltration, indicating a contribution of infiltration to groundwater contamination, and 4 contaminants (atrazine, BAM, DEA and simazine) exhibited concentrations significantly decreasing with infiltration due to a probable dilution with stormwater runoff of historic GW contaminants such as atrazine. The fact that the remaining 7 contaminants showed no general trend with site-dependent infiltration effect on their concentrations might be due to: (i) the differences among SIS in historical contaminations of all environmental compartments (urban watershed, soil, unsaturated zone and GW) and (ii) the differences among SIS in soil properties, hydrological transport and microbial processes that would be responsible for the variability observed in contaminant dynamics among SIS.

In further studies, it will be therefore necessary to quantify the processes occurring in the soil and unsaturated zone (sorption and desorption processes, microbial degradation of contaminants) of each SIS. Use of proxy for soil/sediment characteristics (organic matter

content, clay percentage), hydrogeological functioning (precise measurements of infiltration rates in each infiltration basin) and microbial activity would help to decrypt the main variables influencing contaminant dynamics during their transfer from infiltration basin to GW. As discussed above, monitoring several rainfall events at different seasons would be necessary to take into account the inter-event variability and the seasonal effects on contaminant transfers. Finally, measurements performed during more than 10 years could be also very promising to evaluate the long time-lag between the use of some contaminants, their dynamics in environmental compartments and the resulting changes on GW quality.

Acknowledgements

This work was supported by ANR FROG-ANR-16-CE32-0006 project. The authors thank Simon Navel, Ludovic Guillard, Félix Vallier and Jérémy Voisin for assisting with the field work. We also acknowledge the Greater Lyon Water Agency, the Rhone Mediterranean Corsica Water Agency and the Auvergne Rhône Alpes Region for logistic and financial support within the framework of the field observatory for urban water management (OTHU - www.othu.org/ - FED 4161). This work was performed within the framework of the EUR H2O'Lyon (ANR-17-EURE-0018) of Université de Lyon (UdL), within the program "Investissements d'Avenir" operated by the French National Research Agency (ANR).

Supplementary information

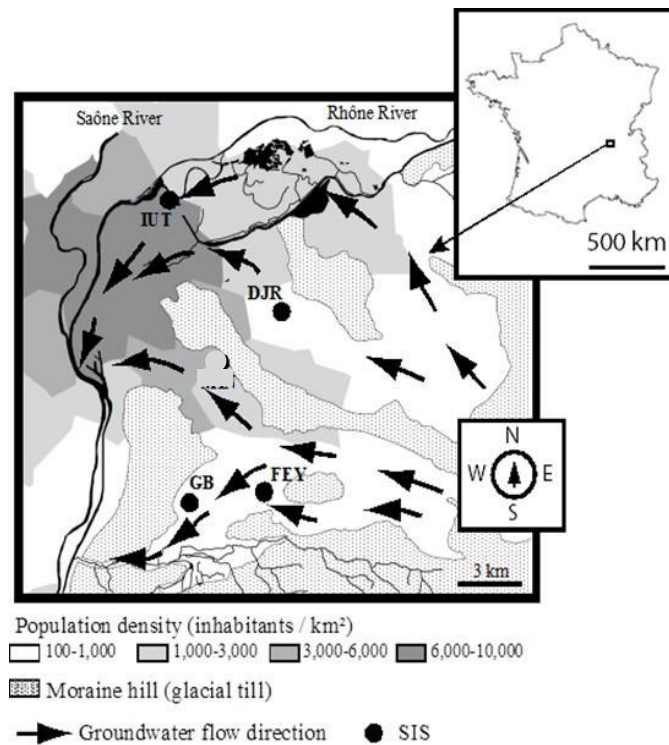


Fig. S1. Geographical locations of the 4 stormwater infiltration systems (SIS) in the metropolitan area of Lyon investigated in this work. DJR = Django Reinhardt, FEY = Chemin de Feyzin, GB = Grange Blanche, IUT = Campus of the University Lyon 1. (Figure modified from Foulquier et al. (2009)).

Table S1. Characteristics of the 4 stormwater infiltration systems (SIS) and wells. Unsaturated zone thickness: distance between soil surface and GW table, average transit time of water from surface to GW, well depth: vertical length of the well below soil, infiltration surface: area of the infiltration basin, catchment area: area of impervious surface collecting stormwater drained to the basin, surroundings areas: activities in the catchment area. *Average transit times were estimated as the delay between each rainfall event and its associated minimal electrical conductivity (EC) in impacted groundwater (see Voisin et al., 2018).

SIS		Mean unsaturated zone thickness (m)	Average transit time (h)*	Well depth (m)	Infiltration surface (ha)	Catchment area (ha)	Surroundings areas
DJR	Up	18.9 ± 0.1	86.0 ± 12.4	25.0	0.88	185	Industrial buildings and roads
	Dw	17.7 ± 0.1					
FEY	Up	17.8 ± 0.2	211.8 ± 90.5	28.0	0.26	315	Intensive cultivation (corn and wheat), small houses and roads
	Dw	17.9 ± 0.2					
GB	Up	1.5 ± 0.0	15.5 ± 6.6	3.6	0.32	300	Intensive cultivation (corn and wheat), small houses and roads
	Dw	2.2 ± 0.0					
IUT	Up	1.6 ± 0.1	10.1 ± 3.3	4.5	0.09	2.5	Teaching and research buildings, parking lots, roads and lawns
	Dw	2.0 ± 0.6					

Key: Up, upstream well ; Dw, downstream well

Table S2. Mean physico-chemical values measured during the 3 sampler deployment periods for the 4 four stormwater infiltration systems (SIS) and wells (up: upstream well, dw: downstream well).

SIS	Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	DO (mg L^{-1})	N- NO_3^- (mg L^{-1})	N- NH_4^+ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	P- PO_4^{3-} ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Campaign 2017							
DJR up	643	7.2	14	8.5	10.9	8.4	20.6
DJR dw	635	7.2	14	7.2	8.2	8.7	31.4
FEY up	711	7.2	14	9.1	8.4	7.6	16.7
FEY dw	620	7.3	15	7.4	7.8	10.0	15.8
GB up	862	7.2	14	7.1	6.8	11.4	15.3
GB dw	714	7.3	13	6.4	7.4	9.5	177.0
IUT up	604	7.5	17	6.0	2.6	4.8	12.5
IUT dw	232	8.1	12	8.4	1.8	10.3	121.8
Campaign 2018							
DJR up	706	7.6	15	7.6	9.8	36.8	10.3
DJR dw	583	7.6	16	6.6	4.8	28.5	8.7
FEY up	808	7.5	15	8.1	7.3	46.7	10.5
FEY dw	585	7.5	18	8.1	5.5	54.1	8.3
GB up	918	7.7	16	6.9	6.6	59.6	12.1
GB dw	787	7.7	16	6.9	6.9	79.9	85.8
IUT up	594	8.0	16	6.5	2.4	51.1	7.1
IUT dw	220	8.4	12	6.9	0.8	9.2	30.8
Campaign 2019							
DJR up	648	7.2	14	8.0	9.6	14.0	12.9
DJR dw	623	7.3	14	6.8	5.3	13.6	10.5
FEY up	732	7.2	14	8.8	7.4	11.5	13.8
FEY dw	347	7.6	18	8.1	2.8	13.0	5.4
GB up	633	7.5	15	6.4	5.0	103.0	12.6
GB dw	704	7.3	15	6.3	7.2	6.8	13.6
IUT up	530	7.6	16	6.2	2.2	9.4	8.8
IUT dw	238	8.1	10	7.0	2.5	63.0	72.5

Table S3. Performance data for the HPLC-MS/MS method.

Pollutant	LOD (ng disk^{-1})	LOQ (ng disk^{-1})	RSD (n = 3) (%)	Concentration range (ng disk^{-1})	R ²
Atrazine	0.003	0.01	9	0.01-5.00	0.998
BAM	0.03	0.09	6	0.09-5.00	0.999
Bromacil	0.05	0.15	5	0.15-5.00	1.000
Carbamazepine	0.01	0.05	9	0.05-5.00	0.999
Carbendazim	0.01	0.04	8	0.04-5.00	1.000
DEA	0.01	0.03	9	0.03-5.00	0.999
DEET	0.01	0.02	6	0.02-5.00	1.000
Diclofenac	0.01	0.05	7	0.05-5.00	0.997
Diuron	0.04	0.12	3	0.12-5.00	0.993
Fluopyram	0.01	0.03	13	0.03-5.00	0.997
Hexazinone	0.01	0.02	13	0.02-5.00	0.999
Imidacloprid	0.07	0.23	6	0.23-5.00	0.998
Lamotrigine	0.05	0.15	7	0.15-5.00	0.999
Metolachlor	0.02	0.07	7	0.07-5.00	0.999
Simazine	0.01	0.02	1	0.02-5.00	1.000
Sulfamethoxazole	0.03	0.07	5	0.07-5.00	1.000

Key: LOD, limit of detection; LOQ, limit of quantification; RSD, relative standard deviation

Table S4. Masses (mean \pm standard deviation, n=3) accumulated on SDB-XC disk (ng disk^{-1}) of the 16 targeted contaminants in groundwaters of upstream (Up) and downstream (Dw) wells of the 4 stormwater infiltration systems (DJR, FEY, GB and IUT), during the 3 campaigns in 2017^a, 2018 and 2019. Contaminants are ordered from the lowest to the highest log D_{ow} .

Contaminant	Detection frequency (%)	DJR		FEY		GB		IUT	
		2017	2018	2017	2018	2017	2018	2017	2018
		2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019	2019
		Up	Dw	Up	Dw	Up	Dw	Up	Dw
Sulfamethoxazole	88	0.5 \pm 0.01	0.9 \pm 0.1	n.q.	1.6 \pm 0.5	0.9 \pm 0.1	n.q.	0.5 \pm 0.1	n.d.
		1.1 \pm 0.01	0.6 \pm 0.1	0.4 \pm 0.02	3.1 \pm 0.4	0.6 \pm 0.1	0.6 \pm 0.1	0.6 \pm 0.01	n.d.
		1.3 \pm 0.01	1.0 \pm 0.1	0.7 \pm 0.04	4.2 \pm 0.5	1.5 \pm 0.1	0.9 \pm 0.1	0.8 \pm 0.1	n.d.
Imidacloprid	71	0.9 \pm 0.05	0.9 \pm 0.1	n.d.	4.3 \pm 0.7	0.6 \pm 0.03	n.d.	n.d.	0.8 \pm 0.05
		n.q.	n.q.	n.d.	5.6 \pm 1.0	n.q.	n.q.	n.d.	n.q.
		0.4 \pm 0.05	0.8 \pm 0.1	n.d.	1.9 \pm 0.4	0.4 \pm 0.03	n.q.	n.d.	n.q.
Diclofenac	58	n.d.	n.d.	0.5 \pm 0.05	n.d.	n.d.	n.d.	0.8 \pm 0.05	0.7 \pm 0.3
		n.d.	n.q.	n.d.	0.3 \pm 0.1	n.d.	n.d.	n.q.	0.5 \pm 0.4
		n.q.	n.d.	n.q.	0.1 \pm 0.01	0.1 \pm 0.1	n.q.	n.q.	0.3 \pm 0.1
Hexazinone	83	2.2 \pm 0.1	1.7 \pm 0.1	2.0 \pm 0.3	9.1 \pm 0.5	7.3 \pm 0.3	0.5 \pm 0.2	n.d.	n.d.
		1.4 \pm 0.1	1.5 \pm 0.1	1.7 \pm 0.1	4.7 \pm 0.6	5.3 \pm 0.2	0.7 \pm 0.1	0.02 \pm	n.d.
		0.8 \pm 0.1	2.0 \pm 0.1	4.0 \pm 0.5	1.4 \pm 0.3	1.8 \pm 0.3	0.9 \pm 0.2	0.004	n.d.
DEA	100	46.9 \pm 1.0	19.6 \pm 0.4	10.1 \pm 0.9	19.4 \pm 0.9	11.8 \pm 0.5	7.8 \pm 0.7	7.1 \pm 0.2	0.5 \pm 0.03
		22.0 \pm 0.3	8.5 \pm 0.3	6.4 \pm 0.3	8.8 \pm 1.1	7.4 \pm 0.2	5.4 \pm 0.2	2.9 \pm 0.2	0.4 \pm 0.04
		17.7 \pm 1.6	11.4 \pm 0.4	11.6 \pm 1.4	3.2 \pm 0.6	4.5 \pm 0.7	8.8 \pm 1.1	3.6 \pm 0.2	0.2 \pm 0.01
Bromacil	63	2.5 \pm 0.1	3.8 \pm 0.5	n.d.	n.d.	4.4 \pm 0.1	n.d.	n.d.	n.d.
		2.0 \pm 0.1	4.9 \pm 0.3	n.q.	3.7 \pm 0.7	5.8 \pm 0.1	n.q.	n.d.	n.d.
		1.7 \pm 0.1	8.9 \pm 0.7	1.3 \pm 0.1	0.6 \pm 0.1	8.3 \pm 0.8	1.0 \pm 0.2	n.d.	n.d.
Simazine	96	29.3 \pm 0.7	7.5 \pm 0.7	6.5 \pm 1.3	11.7 \pm 0.7	10.7 \pm 0.6	2.7 \pm 0.8	0.8 \pm 0.1	0.2 \pm 0.02
		11.5 \pm 0.4	5.2 \pm 0.5	5.5 \pm 0.5	5.1 \pm 1.1	7.9 \pm 0.3	3.0 \pm 0.1	0.5 \pm 0.1	n.d.
		8.5 \pm 0.9	8.2 \pm 0.8	15.6 \pm 2.0	2.8 \pm 0.2	8.1 \pm 0.9	5.4 \pm 1.5	0.8 \pm 0.02	0.2 \pm 0.02
Carbendazim	96	0.02 \pm 0.01	0.3 \pm 0.1	0.1 \pm 0.05	1.2 \pm 0.5	0.04 \pm 0.06	0.8 \pm 0.3	n.q.	0.2 \pm 0.05
		n.q.	2.2 \pm 0.1	n.q.	1.8 \pm 0.5	0.1 \pm 0.01	1.5 \pm 0.2	n.q.	0.5 \pm 0.1
		n.q.	2.5 \pm 0.1	n.d.	4.2 \pm 0.5	0.5 \pm 0.1	2.1 \pm 0.4	n.q.	0.6 \pm 0.003
Lamotrigine	79	0.3 \pm 0.01	0.7 \pm 0.1	n.d.	10.2 \pm 1.4	0.3 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1	n.d.	1.0 \pm 0.1
		0.2 \pm 0.01	0.8 \pm 0.1	n.d.	6.6 \pm 1.5	0.2 \pm 0.02	0.2 \pm 0.02	n.d.	0.3 \pm 0.04
		0.2 \pm 0.02	1.8 \pm 0.1	0.1 \pm 0.01	11.3 \pm 1.3	2.3 \pm 0.2	0.6 \pm 0.1	n.d.	4.9 \pm 0.2

BAM	88	1.3 ± 0.01	1.2 ± 0.1	10.7 ± 0.9	3.4 ± 0.1	4.3 ± 0.6	1.5 ± 0.1	n.d.	n.q.
		1.3 ± 0.02	0.9 ± 0.03	8.6 ± 0.9	1.8 ± 0.04	3.9 ± 0.2	1.7 ± 0.1	n.d.	n.q.
		1.4 ± 0.01	1.3 ± 0.1	13.1 ± 0.9	0.8 ± 0.2	11.2 ± 0.9	2.2 ± 0.1	n.d.	n.q.
Atrazine	100	87.9 ± 2.4	18.6 ± 0.8	9.5 ± 1.6	11.5 ± 1.2	16.8 ± 1.1	3.8 ± 1.4	2.8 ± 0.3	0.3 ± 0.03
		28.8 ± 1.4	9.6 ± 1.0	3.8 ± 0.6	6.2 ± 1.5	10.8 ± 1.2	4.6 ± 0.6	1.2 ± 0.4	0.2 ± 0.03
		19.1 ± 3.4	15.4 ± 0.6	15.2 ± 2.6	2.6 ± 0.8	5.0 ± 1.0	6.1 ± 2.1	2.0 ± 0.1	n.q.
DEET	100	0.4 ± 0.2	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.7	0.5 ± 1.0	1.1 ± 0.4	0.7 ± 0.2	4.0 ± 1.5	2.8 ± 1.7
		0.4 ± 0.04	4.0 ± 0.3	2.8 ± 0.8	4.1 ± 1.2	2.3 ± 0.2	0.7 ± 0.1	7.0 ± 2.7	6.7 ± 2.9
		2.6 ± 0.3	3.5 ± 0.2	3.6 ± 0.6	2.8 ± 0.7	2.9 ± 0.5	1.7 ± 0.2	2.7 ± 0.3	7.1 ± 0.4
Diuron	96	10.5 ± 0.3	4.9 ± 0.3	0.8 ± 0.3	34.0 ± 9.0	6.3 ± 0.6	6.5 ± 2.0	0.3 ± 0.02	5.1 ± 0.2
		2.4 ± 0.1	4.5 ± 0.4	0.5 ± 0.1	22.9 ± 8.9	2.9 ± 0.6	5.0 ± 0.7	0.1 ± 0.02	1.5 ± 0.4
		2.7 ± 0.4	10.2 ± 0.2	1.9 ± 0.4	34.8 ± 9.0	4.1 ± 0.5	12.0 ± 3.3	n.d.	1.0 ± 0.04
Carbamazepine	100	47.7 ± 0.9	9.3 ± 0.8	1.9 ± 0.2	23.9 ± 4.2	9.7 ± 1.0	3.3 ± 1.5	0.9 ± 0.1	0.3 ± 0.03
		15.4 ± 0.3	8.5 ± 0.7	0.4 ± 0.05	17.6 ± 4.9	7.0 ± 0.5	3.7 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.01
		13.3 ± 1.5	11.3 ± 0.8	2.2 ± 0.3	19.5 ± 3.4	16.0 ± 1.4	11.9 ± 2.6	0.6 ± 0.02	1.0 ± 0.05
Metolachlor	100	6.2 ± 0.3	3.8 ± 0.5	n.q.	3.3 ± 2.8	14.3 ± 0.5	4.6 ± 0.7	6.9 ± 0.01	16.6 ± 0.1
		1.1 ± 0.1	2.4 ± 0.6	2.3 ± 1.6	3.8 ± 3.1	1.8 ± 0.9	0.9 ± 0.2	0.1 ± 0.01	0.2 ± 0.1
		2.6 ± 0.4	5.4 ± 0.4	5.2 ± 1.1	4.4 ± 2.4	1.8 ± 0.1	1.8 ± 1.2	n.q.	0.3 ± 0.1
Fluopyram	67	n.q.	0.3 ± 0.3	n.d.	0.6 ± 0.5	n.d.	n.d.	n.d.	0.6 ± 0.2
		n.q.	1.4 ± 0.4	n.d.	0.9 ± 0.4	0.1 ± 0.04	n.q.	n.d.	0.4 ± 0.2
		n.q.	1.3 ± 0.1	n.d.	0.9 ± 0.5	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.04	n.d.	0.6 ± 0.2

^a For the campaign 2017, the standard deviation is the mean value of the standard deviations of 2018 and 2019.

Key: n.d., not detected; n.q., not quantified; RSD, relative standard deviation

Annexe à l'article 3 - Analyse des sédiments des bassins d'infiltration

Objectif

Les sédiments des bassins d'infiltration peuvent jouer un rôle dans le piégeage et/ou la mobilisation des contaminants véhiculés par les eaux de ruissellement. Ainsi, le présent objectif est d'analyser les seize mêmes contaminants dans les sédiments des bassins d'infiltration afin d'avoir une meilleure connaissance sur ceux qui sont potentiellement apportés par chacun des quatre bassins.

Matériels et méthodes

Les sédiments des bassins d'infiltration des quatre SIS ont été prélevés le 19 décembre 2019. Les prélèvements ont été réalisés sur les 5 premiers cm à l'aide d'un carottier en plexiglass d'un diamètre interne de 5 cm. Un total de 12 carottes (5 cm de diamètre et 5 cm de hauteur) a été réalisé par bassin en quadrillant (3 m x 2 m) la zone d'arrivée des eaux dans le bassin. Sur chaque point du quadrillage, un carottage a été réalisé. Pour chacun des sites, les carottes ont été mélangées pour obtenir un échantillon représentatif par site. Les échantillons ont ensuite été tamisés à 5 mm pour supprimer les particules végétales grossières ainsi que les vers oligochètes, puis ils ont été stockés dans des bouteilles en verre ambré et congelés. Après lyophilisation et tamisage à une granulométrie de 250 µm, les sédiments ont été extraits selon la méthode "Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe" (QuEChERS), suivant un protocole basé sur celui publié par Berlioz-Barbier et al. (2014). Les MDL et MQL ont été déterminées en établissant la courbe de régression entre le rapport S/N et la concentration des contaminants dans les extraits (ENV/JM/MONO(2014)20), et sont présentées dans le Tableau 15. Les extraits évaporés sont conservés à -20°C jusqu'à l'analyse et repris dans 500 µL d'eau/MeOH (95/5 ; v/v) avant l'injection. Les échantillons sont analysés avec la méthode d'analyse des Articles 2 et 3.

Résultats et discussions

Le Tableau 15 résume les concentrations des seize contaminants dans les sédiments des bassins d'infiltration des quatre SIS.

Tableau 15. Concentrations (ng g^{-1}) of the 16 targeted contaminants in infiltration basins sediments of the 4 SIS. Contaminants are ordered by their $\log D_{ow}$.

Contaminant	MDL (ng g^{-1})	MQL (ng g^{-1})	DJR	FEY	GB	IUT
Sulfamethoxazole	0,3	1,1	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.
Imidacloprid	0,8	2,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diclofenac	0,1	0,4	n.d.	0,4	n.d.	n.d.
Hexazinone	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEA	0,02	0,1	n.q.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromacil	0,5	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Simazine	0,03	0,1	0,1	n.q.	0,2	n.d.
Carbendazim	0,02	0,1	1,7	1,0	0,8	0,3
Lamotrigine	0,7	2,2	n.q.	6,4	7,5	n.q.
BAM	0,3	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazine	0,03	0,1	0,2	n.q.	n.q.	0,2
DEET	0,02	0,1	0,3	0,6	0,4	0,2
Diuron	0,1	0,3	7,4	3,6	4,0	3,9
Carbamazepine	0,1	0,3	0,3	1,0	1,9	n.q.
Metolachlor	0,03	0,1	0,3	0,5	0,3	0,1
Fluopyram	0,04	0,1	n.d.	0,1	0,1	0,1

Key: MDL, method detection limit; MQL, method quantification limit; n.d., not detected; n.q., not quantified

Parmi les 16 contaminants, 4 n'ont jamais été détectés (imidacloprid, hexazinone, bromacil et BAM), 2 ont été détectés mais non quantifiés (sulfamethoxazole et DEA), et les 10 restants ont été quantifiés au moins une fois.

La carbendazime, le DEET, le diuron et le métolachlore ont été quantifiés dans tous les sédiments des bassins d'infiltration, ce qui reflète leur ubiquité. Comme nous l'avons vu, ils ont également été détectés dans tous les extraits d'eau de ruissellement (sauf le métolachlore sur IUT pour les campagnes 2017 et 2019) (Article 3, Figure 2). Il peut donc être supposé que les eaux de ruissellement sont à l'origine de leur présence dans les sédiments. Pour la carbendazime et le diuron, quantifiés dans les sédiments à des concentrations maximales de 1,7 et 7,4 ng g^{-1} respectivement (Tableau 15), ceci pourrait également expliquer l'augmentation de leurs concentrations avec l'infiltration dans les eaux souterraines en aval des bassins d'infiltration, comme vu dans l'Article 3, Figure 4a. En effet, dans ce cas, l'infiltration des eaux de ruissellement provoquerait un apport et un lessivage de ces contaminants. En revanche, la même hypothèse ne peut pas être avancée pour le DEET et le métolachlore, quantifiés dans les sédiments à des concentrations maximales de 0,6 et 0,5 ng g^{-1} respectivement (Tableau 15), puisque les concentrations observées dans les eaux souterraines

en aval des bassins d'infiltration ne sont pas significativement plus élevées que celles observées en amont (Article 3, Figure 5).

Il est à noter que la lamotrigine a été quantifiée dans les sédiments des bassins d'infiltration de FEY et GB à 6,4 et 7,5 ng g⁻¹ respectivement (Tableau 15), ainsi que dans leurs eaux de ruissellement (excepté pour la campagne 2017 sur FEY) (Article 3, Figure 2), ce qui semble corroborer l'augmentation de la concentration avec l'infiltration dans les eaux souterraines en aval du bassin d'infiltration à FEY, mais pas à GB (Article 3, Figure 4a).

La DEA et le BAM n'ont été quantifiés dans aucun des sédiments des bassins d'infiltration, et l'atrazine et la simazine ont été quantifiées à 0,2 ng g⁻¹ en moyenne dans seulement deux des quatre (Tableau 15). Bien qu'ils aient été quelque fois détectés dans les eaux de ruissellement (Article 3, Figure 2), la contribution de celles-ci à leur présence dans les sédiments est probablement minime ou bien antérieure aux campagnes réalisées ici. En effet, étant donné que les concentrations de ces quatre contaminants diminuent avec l'infiltration dans les eaux souterraines aval (Article 3, Figure 4b), il pourrait être supposé que les concentrations potentiellement apportées par les eaux de ruissellement et sédiments sont plus faibles que celles observées dans les eaux souterraines amont.

Le bromacil et l'hexazinone n'ont été détectés dans aucun des sédiments (Tableau 15). Ceci corrobore le fait qu'ils ne l'ont jamais été non plus dans les eaux de ruissellement (Article 3, Figure 2). Cependant, le bromacil a été fréquemment retrouvé dans les eaux souterraines aval notamment à DJR, de même que l'hexazinone à FEY (Article 3, Figure 5). Ceci semble indiquer que leur présence dans les eaux souterraines aval ne peut pas être exclusivement expliquée par la composition des sédiments ni des eaux de ruissellement infiltrées.

Quant à la carbamazépine, elle a été quantifiée à 0,3, 1,0 et 1,9 ng g⁻¹ dans les sédiments de DJR, FEY et GB respectivement (Tableau 15). Mais même si ceci corrobore sa détection dans les extraits d'eau de ruissellement de ces 3 sites (Article 3, Figure 2), seul FEY présente des concentrations significativement plus élevées dans les eaux souterraines en aval du bassin d'infiltration (Article 3, Figure 5). Koroša et al. (2020) ont obtenu des résultats similaires lors d'une étude portant sur le transport de la carbamazépine dans la zone non saturée. Ils supposent que les augmentations impulsives et irrégulières des concentrations de carbamazépine sont le résultat de processus de sorption-désorption, par lesquels le composé, immobilisé à la surface des sédiments, est occasionnellement libéré.

Conclusions

L'objectif était d'identifier, parmi les seize contaminants, ceux qui sont potentiellement apportés par les sédiments de chacun des quatre bassins d'infiltration.

Les concentrations observées dans les sédiments des bassins d'infiltration confirment l'ubiquité de certains contaminants et pourraient suggérer qu'ils sont lessivés lors de l'infiltration des eaux de ruissellement. Pour d'autres contaminants, il pourrait être supposé que les concentrations potentiellement apportées par les sédiments sont nulles ou plus faibles que les concentrations observées dans les eaux souterraines amont puisque l'infiltration des eaux de ruissellement provoque une dilution de celles-ci. Enfin, d'autres encore n'ont pas été détectés dans les sédiments des bassins d'infiltration alors qu'ils l'ont été fréquemment dans les eaux souterraines en aval de ces mêmes bassins, semblant indiquer que leur présence dans les eaux souterraines ne peut pas être expliquée par la contamination des sédiments.

Par ailleurs, alors que l'on pourrait s'attendre à une corrélation entre les contaminants détectés dans les eaux de ruissellement et ceux des sédiments, on observe que les contaminants présents dans les eaux de ruissellement ne sont pas systématiquement détectés dans les sédiments, et vice-versa. D'une part, ceci pourrait être dû aux méthodes globales d'échantillonnage et d'analyse. En effet, en ce qui concerne l'échantillonnage, seule la couche superficielle des sédiments a été prélevée et analysée. Dans ce cas-ci, un carottage permettrait sans doute d'obtenir une vision plus représentative de l'état de contamination des sédiments. En ce qui concerne l'analyse, la sensibilité lors de l'analyse des eaux de ruissellement est différente de celle observée pour les sédiments (inférieure ou supérieure en fonction des composés), ceci pouvant s'expliquer par les effets matrices ou encore par la préparation d'échantillon. D'autre part, comme vu dans l'Article 3, plusieurs paramètres et mécanismes complexes interviennent dans le devenir des contaminants dans les bassins lors de l'infiltration des eaux de ruissellement comme la composition des sols et ses propriétés physico-chimiques ainsi que la dégradation microbienne des contaminants. Ainsi, ceci pourrait être à l'origine de l'absence de corrélations claires entre la composition des sédiments et celles des eaux souterraines et de ruissellement.

Principaux résultats du chapitre 4

- ❖ Nous avons montré les intérêts de l'échantillonnage passif pour la surveillance des eaux souterraines à travers le déploiement de ceux-ci *in situ* lors de trois campagnes dont les résultats sont présentés dans un article publié dans Environmental Pollution. Y est souligné le fait que l'échantillonnage passif, et notamment notre ED-based sampler, a permis de détecter des contaminants généralement présents à de très faibles concentrations dans les eaux souterraines ainsi que d'apporter de nouvelles données sur des contaminants récents et peu étudiés. Pour la première fois, l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques a pu être étudié à l'aide de l'ED-based sampler. Au cours des trois campagnes, les ED-based samplers ont été déployés sur 4 sites pendant 10 jours dans des piézomètres en amont et en aval des bassins d'infiltration, ainsi que dans des réservoirs récupérant les eaux de ruissellement qui entrent dans ces mêmes bassins. De plus, des échantillons de sédiments des bassins d'infiltration ont été prélevés lors de la dernière campagne. Une contribution des SIS à la contamination des eaux souterraines a été observée pour 5 contaminants tandis que l'infiltration a probablement engendré la dilution de 4 autres déjà présents antérieurement dans les eaux souterraines. Pour les 7 contaminants restants parmi les 16, il semble que les contaminations anciennes des compartiments environnementaux des SIS ainsi que les différences dans les propriétés des sols, le transport hydrologique et les processus microbiens pourraient expliquer que les effets de l'infiltration sont variables d'un site à l'autre.

5

CONCLUSIONS

&

PERSPECTIVES

Evaluation de l'applicabilité de l'échantillonnage passif avec un ED-based sampler pour la surveillance des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines (chapitres 2 et 3).

Conception du nouvel ED-based sampler

Un nouvel ED-based sampler spécialement adapté à un déploiement dans les eaux souterraines a été conçu en collaboration avec l'équipe de l'Université de Portsmouth qui est à l'origine des Chemcatcher[®]. Cet échantillonneur, constitué de 2 grilles cylindriques en acier inoxydable et mesurant 19 cm de hauteur et 4,7 cm de diamètre externe, permet de pallier les deux défis majeurs rencontrés lors de l'analyse de contaminants organiques dans les eaux souterraines: des concentrations généralement inférieures aux limites de quantification des méthodes d'analyse et un accès aux eaux souterraines difficile, au travers de piézomètres ou puits de forages de seulement quelques centimètres de diamètres. En effet, il est en capacité d'accueillir jusqu'à neuf disques d'extraction, ceci permettant de rassembler leurs éluats et donc, après reconcentration, de diminuer les limites de détection, et/ou de réaliser des répliqués, ou encore de déployer des disques d'extraction de natures différentes. De plus sa structure et ses dimensions permettent une introduction facilitée dans les piézomètres usuels.

Cet échantillonneur pourrait toutefois être amélioré avec notamment la facilitation de sa fermeture: afin d'immobiliser les membranes, la grille semi-souple extérieure est vissée sur la grille rigide cylindrique intérieure. A ce moment là du montage, il est quelquefois difficile de maintenir les membranes immobilisées entre les deux grilles, tout en vissant ces dernières entres-elles. Un système de fermeture qui respecterait un diamètre externe total de 4,7 cm pourrait être intégré à l'échantillonneur afin de faciliter sa prise en main dans l'optique d'une utilisation plus systématique pour des surveillances de routine.

Evaluations préliminaires des membranes et protocoles

L'applicabilité des conditions génériques d'utilisation des ED-based samplers trouvées dans la littérature a été vérifiée. Ces évaluations ont permis de comparer deux protocoles de conditionnement et d'élution sur la performance des membranes Anion-exchange, SDB-RPS et SDB-XC.

Avec le protocole issu de la littérature, les membranes réceptrices sont conditionnées et éluées simultanément par simple immersion dans un récipient adapté (Vermeirssen et al., 2009; Fernandez et al., 2014; O'Brien et al., 2011), dans notre cas des tubes en verre, tandis qu'avec

le protocole de la notice d'utilisation fournie avec les membranes réceptrices, elles sont conditionnées et éluées une à une sur un dispositif de filtration sous vide (Disk Vacuum Manifold System). Il a été vérifié que le premier, plus simple et moins chronophage que le second, fournit des résultats satisfaisants pour nos objectifs (rendements compris entre 70 et 120 % pour les composés avec $1 < \log D_{ow} < 3$).

Tandis qu'avec la membrane Anion-exchange les résultats obtenus sont variables d'un composé à l'autre et peu répétables (rendements s'étendant de 0 à 149%, effets matrices lors de l'analyse en spectrométrie de masse), les résultats obtenus avec les membranes SDB-RPS et SDB-XC sont davantage répétables avec des rendements compris entre 70 et 117 % pour les composés avec $1 < \log D_{ow} < 3$. Ainsi, ces deux dernières répondant à nos attentes, elles ont toutes deux été utilisées pour le premier déploiement *in situ*, ceci permettant de réaliser un échantillonnage plus exhaustif, même si elles ont des performances similaires pour les mêmes types de contaminants. Mais par la suite, seule la membrane SDB-XC a été utilisée étant donné qu'elle pourvoit des rendements légèrement supérieurs et plus répétables.

En ce qui concerne la membrane Anion-exchange, il apparaît nécessaire d'effectuer une optimisation approfondie en laboratoire des étapes de conditionnement et d'éluion.

Dans de futurs travaux, il serait judicieux d'évaluer d'autres membranes réceptrices comme la C₁₈, déjà bien étudiée dans la littérature (Ahrens et al., 2018; Camilleri et al., 2012; Sánchez-Bayo and Hyne, 2014; Vrana et al., 2007) et la plus récente Atlantic HLB qui semble adaptée à une large gamme de contaminants organiques polaires (Castle et al., 2018; Petrie et al., 2016a).

Premier déploiement *in situ* de l'ED-based sampler et screening qualitatif des pesticides et pharmaceutiques des eaux souterraines et de ruissellement

La première campagne a permis de vérifier nos précédentes conclusions en condition de terrain, de même que l'applicabilité à des fins qualitatives de notre ED-based sampler pour la surveillance des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines. Le déploiement *in situ* des échantillonneurs sur cinq des SIS a permis de réaliser un screening de suspect de pesticides et pharmaceutiques après une analyse par HRMS des extraits d'eaux souterraines et de ruissellement de nos sites d'étude. Il a été montré que l'utilisation combinée de notre ED-based sampler et d'un screening de suspects est une approche pertinente pour caractériser de manière simple et exhaustive la présence de pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines. Cette stratégie a permis la détection de 101 contaminants suspects (fongicides,

herbicides, insecticides, indicateurs d'activité humaine, antibiotiques, antiépileptiques, antihypertenseurs et anti-inflammatoires non stéroïdiens ainsi que leurs métabolites), et la confirmation de 40 sur 43 d'entre eux. Grâce au screening de suspects, des composés moins connus/recherchés habituellement de la littérature ont été identifiés (bromacil, fluopyram, lamotrigine...). Des contaminants probablement présents à de très faibles concentrations ont également pu être détectés grâce à la diminution des limites de détection due au rassemblement des éluats de plusieurs disques d'extraction.

Dans des travaux futurs, il serait intéressant de confirmer davantage de composés parmi ceux suspectés. Présentement, 40 sur 43 ont été confirmés par les étalons analytiques disponibles et il serait pertinent de valider le workflow développé pour le screening sur un plus grand nombre de composés. Cela permettrait également de conforter le fait que l'utilisation combinée de l'échantillonnage passif et d'un screening de suspects après une analyse par HRMS est pertinente. À l'évidence, il nécessiterait aussi la mise en place de lignes directrices et de procédures validées afin de favoriser l'utilisation de ces outils pour de futurs travaux de recherches.

Par ailleurs, un screening non ciblé par HRMS suivi d'un traitement statistique des données (comparaisons d'empreintes) permettrait de compléter les résultats et d'obtenir une vision plus exhaustive de l'état de contamination des eaux souterraines (Hollender et al., 2019) et de l'impact des pratiques de recharges artificielles des aquifères souterrains. Ceci sera entrepris prochainement au laboratoire, dans des travaux en dehors du cadre de cette thèse.

Optimisation de la méthode globale de (semi-)quantification pour les composés d'intérêts

Il était question ensuite d'évaluer l'applicabilité à des fins (semi-)quantitatives de notre ED-based sampler pour la surveillance des pesticides et pharmaceutiques dans les eaux souterraines. La méthode globale d'élution et d'analyse a été optimisée pour la membrane SDB-XC et pour une liste de 16 contaminants sélectionnés parmi les 40 confirmés précédemment. Afin de minimiser l'impact des effets matrices souvent observés lors de l'analyse d'extraits d'échantillonneurs passifs en HPLC-MS/MS, six étalons internes marqués ont été sélectionnés pour réaliser une (semi-)quantification par étalonnage interne, et tous les extraits ont été dilués 30 fois avant l'analyse. Les membranes réceptrices sont éluées avec 10 mL d'un mélange acétone/MeOH (50/50 (v/v)) pendant 30 min, ce qui permet d'avoir des rendements d'extractions compris entre 70 et 120 % pour 13 composés sur 16, les trois

restants représentant les limites de l'application de la membrane SDB-XC. Des MQL de 0,5 ng L⁻¹ et 0,1 ng disque⁻¹ ont été obtenus en moyenne sur l'ensemble des composés.

Afin d'optimiser encore davantage la méthode d'élution, il pourrait être envisagé d'effectuer des essais supplémentaires avec des solvants légèrement acides ou basiques. En effet, comme vu lors des évaluations préliminaires des membranes et protocoles, c'est probablement le phénomène de désorption qui explique les rendements inférieurs à 100%. Ainsi, modifier le pH du solvant d'élution comme vu dans certaines études pourrait faciliter la désorption de certains composés en modifiant leur état d'ionisation (Ahkola et al., 2017; Townsend et al., 2018; Sánchez-Bayo and Hyne, 2014). L'utilisation d'acétate d'éthyle et de triméthylpentane comme solvants d'élution (Shaw et al., 2009; Stephens et al., 2005), pourrait également être une piste intéressante à examiner.

En ce qui concerne la méthode d'analyse en HPLC-MS/MS, bien que cela soit coûteux, la quantification par étalonnage interne avec chacun des étalons internes marqués des 16 composés apparaît comme le meilleur moyen de s'affranchir des effets matrices (Vrana et al., 2016).

Etude cinétique d'adsorption et deuxième déploiement in situ de l'ED-based sampler

L'étude cinétique d'adsorption nécessaire à tout échantillonneur passif avant une utilisation comme outil (semi-)quantitatif a été réalisée. Une telle étude n'avait jamais été menée en laboratoire ni même *in situ* en vue d'un déploiement dans les eaux souterraines. Dans l'optique de se placer dans des conditions les plus proches possibles de celles observées dans les eaux souterraines de nos sites d'études (paramètres physico-chimiques de l'eau, température, débit et écoulement au travers des échantillonneurs), un microcosme simple et bien adapté a été développé au laboratoire. Les expériences se sont déroulées avec un ensemble de plusieurs colonnes similaires aux piézomètres dans lesquels sont déployés les ED-based sampler sur le terrain, sur 14 jours, dans l'obscurité, avec une eau souterraine synthétique au débit et à la température adaptés, constants et contrôlés. L'ensemble de l'expérience a été mené à trois concentrations (10, 100 et 500 ng L⁻¹) choisies conformément aux normes de qualité fixées par la Commission Européenne (European Commission, EC, 2006). La concentration des composés ne semble pas avoir d'influence sur les profils d'adsorption et des taux d'échantillonnages compris entre $0,018 \pm 0,007$ et $0,047 \pm 0,001$ L jour⁻¹ et une durée du régime cinétique de 10 jours en moyenne ont pu être déterminés. Par la suite, nous avons pu estimer pour la première fois des concentrations réelles observées dans

les eaux souterraines de nos sites d'études lors d'une application *in situ* qui correspond à la deuxième campagne. Le diuron, la DEA et l'atrazine sont les trois composés quantifiés avec les concentrations maximales (time-weighted average concentrations (C_w)) les plus élevées, avec respectivement 127 ± 49 , 62 ± 24 et 61 ± 3 ng L⁻¹. La DEA, la simazine, le diuron, l'atrazine et le DEET sont les cinq composés quantifiés avec les concentrations (C_w) médianes les plus élevées, avec respectivement 21, 15, 14, 13 et 12 ng L⁻¹.

Les résultats sont prometteurs et pour des travaux futurs dont l'objectif porterait plus spécifiquement sur la quantification, il sera nécessaire de calculer les taux d'échantillonnage de l'ensemble des composés.

Par ailleurs, bien que nous ayant permis d'obtenir des résultats intéressants, le microcosme mis en place au laboratoire pourrait toutefois être amélioré. En effet, un écrasement des tubes en Tygon de la pompe péristaltique a été observé au cours des expériences, ceci menant à de légères diminutions dans les volumes d'eaux pompés. Celles-ci ont été prises en compte dans les calculs des taux d'échantillonnage, mais il conviendrait d'expérimenter des tubes avec un matériau plus rigide et qui, comme les tubes en Tygon, n'adsorbent pas les contaminants organiques. De plus, afin d'éprouver complètement notre microcosme et l'adsorption sur notre ED-based sampler, il serait approprié d'effectuer des expériences supplémentaires en modifiant la température de l'eau et le débit, comme déjà étudié dans la littérature pour d'autres échantillonneurs et d'autres systèmes de calibration (Gunold et al., 2008; O'Brien et al., 2011; Vermeirssen et al., 2008, 2009; Vrana et al., 2006). Il serait également intéressant d'étudier si le positionnement des membranes sur notre ED-based sampler par rapport à l'orientation du courant a une influence sur l'adsorption des composés.

Dans des travaux futurs, les composés polaires comme le sulfaméthoxazole dont la durée du régime cinétique est courte, pourraient être étudiés lors d'expériences spécifiques avec des temps d'expositions de l'ordre de quelques heures au lieu de quelques jours.

Enfin, une calibration *in situ* pourrait être entreprise pour, d'une part, comparer les taux d'échantillonnages calculés avec les deux types de calibration, et d'autre part pour comparer les concentrations obtenues avec une calibration en laboratoire, une calibration *in situ* et un échantillonnage ponctuel classique.

D'une manière générale, il est reconnu que les échantillonneurs passifs peuvent jouer un rôle important pour la surveillance de la qualité des eaux et leur utilisation pour la surveillance de routine des contaminants est encouragée depuis plusieurs années (Brack et al.,

2017; Jones et al., 2015; Miège et al., 2015; Mills et al., 2014; Taylor et al., 2019). La recherche sur ce sujet continue puisque de récents articles portent sur le développement de nouveaux échantillonneurs passifs plus performants et plus spécifiques à certaines matrices ou certains types de composés. Kaserzon et al. (2019), par exemple, ont développé un échantillonneur passif spécifique à la surveillance des PFASs dans les eaux souterraines, dont le design est similaire à celui de Hageman et al. (2019) pour les pesticides, et plus récemment McKay et al. (2020) pour les drogues illicites et produits de soins corporels. Amato et al. (2018) ont mis au point un échantillonneur à la fois actif et passif permettant de s'affranchir des conditions hydrodynamiques et Gao et al. (2019) ont développé un échantillonneur passif qui permet d'échantillonner à la fois des composés hydrophobes et hydrophiles. L'échantillonneur hybride entre le Chemcatcher[®] et le o-DGT développé par Mechelke et al. (2019) présente l'avantage d'être quasiment insensible aux variations hydrodynamiques. Quant à l'échantillonneur développé pour le suivi des pesticides par Valenzuela et al. (2019), il est peu coûteux, facile à fabriquer et offre donc une bonne alternative aux échantillonneurs à la technologie sophistiquée. Enfin, le prototype de Alygizakis et al. (2020), un hybride entre le DGT et le POCIS, a montré de bonnes performances pour l'adsorption de composés polaires.

Cependant, il manque des lignes directrices et des règles claires en matière d'assurance et de contrôle qualité. Réduire les incertitudes de mesures et établir des intervalles de confiance dans les concentrations (time-weighted average concentrations (C_w)) annoncées pourraient être les prochains points à développer.

Etude de l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques à l'aide d'échantillonneurs passifs (chapitre 4).

Nous avons vu que les échantillonneurs passifs et notamment notre ED-based sampler sont des outils prometteurs pour la surveillance des eaux souterraines. Dans le cadre du projet FROG, leur utilisation pour l'étude de l'impact de l'infiltration des eaux de ruissellement urbain sur la contamination des eaux souterraines par des pesticides et pharmaceutiques a été abordée pour la première fois. Au cours de trois campagnes sur le terrain, les ED-based samplers ont été déployés sur 4 sites pendant 10 jours dans des piézomètres en amont et en aval des bassins d'infiltration, ainsi que dans des réservoirs récupérant les eaux de ruissellement qui entrent dans ces mêmes bassins. En outre, des échantillons de sédiments des

bassins d'infiltration ont été prélevés lors de la dernière campagne. Nous avons observé que les SIS contribuent à la contamination des eaux souterraines pour certains contaminants alors que pour d'autres déjà présents antérieurement, l'infiltration a probablement engendré une dilution. Enfin pour d'autres encore, nous avons observé que les effets de l'infiltration sont variables d'un site à l'autre. Par ailleurs, ni l'épaisseur de la zone non saturée des sites, ni les propriétés physico-chimiques des composés (i.e. pK_a , $\log D_{ow}$, indice GUS) ne peuvent être directement liés à la contamination des eaux souterraines en aval des bassins d'infiltration. Il semblerait que les contaminations anciennes des compartiments environnementaux des SIS ainsi que les différences dans les propriétés des sols, le transport hydrologique et les processus microbiens seraient à l'origine du manque de tendance claire parfois observé.

Pour des travaux futurs, il conviendrait d'exploiter davantage les extraits d'eaux de ruissellement et les sédiments. En ce qui concerne les eaux de ruissellement, deux pistes d'amélioration pourraient être envisagées: la première est de mieux maîtriser l'échantillonnage en utilisant un dispositif qui permettrait de contrôler, dans une certaine mesure, le débit entrant dans les réservoirs de récupération des eaux de ruissellement, ainsi que le biofouling. La seconde est d'effectuer une étude cinétique d'adsorption dans les conditions observées pour les eaux de ruissellement sur le terrain. Ceci permettrait d'apporter des informations (semi-)quantitatives sur la composition des eaux entrant dans les bassins d'infiltration. En ce qui concerne les sédiments, des prélèvements pourraient être effectués à chaque dépôts et retraits des ED-based samplers. Ceci permettrait d'évaluer les éventuels changements apportés par les eaux de ruissellement sur la composition des sédiments. Il pourrait également être intéressant d'effectuer des prélèvements à différentes profondeurs du bassin d'infiltration afin d'évaluer le rôle du sol dans le piégeage ou le lessivage des contaminants en fonction de la profondeur, comme effectué par Winiarski et al. (2006).

En parallèle, afin d'améliorer une compréhension globale rendue difficile par le grand nombre de paramètres à prendre en compte lors de l'infiltration des eaux de pluie, il conviendrait d'effectuer des études supplémentaires sur les processus de sorption, désorption et dégradation microbienne qui se produisent dans le sol et la zone non saturée de chaque site. Il pourrait également être pertinent de suivre des contaminants plus récents qui ne se seraient pas encore accumulés dans les compartiments environnementaux des SIS. Ceci permettrait éventuellement d'observer des tendances plus claires de l'effet de l'infiltration sur la désorption et/ou dilution des contaminants.

Enfin, un suivi sur plusieurs années pourrait également être prometteur pour prendre en compte le délai entre l'utilisation de certains contaminants, leur accumulation dans les compartiments environnementaux et les changements qui en résultent sur la qualité des eaux souterraines, comme réalisé précédemment par Baran et al. (2008). Par ailleurs, Vystavna et al. (2019) ont montré de fortes variations saisonnières dans la composition des eaux souterraines. Ainsi des campagnes supplémentaires qui prendraient en compte la variabilité saisonnière des entrants pourraient être effectuées afin de vérifier ces conclusions sur nos sites d'études.

RÉFÉRENCES

- Ahkola, H., Juntunen, J., Laitinen, M., Krogerus, K., Huttula, T., Herve, S., Witick, A., 2015. Effect of the orientation and fluid flow on the accumulation of organotin compounds to Chemcatcher passive samplers. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 17, 813–824. <https://doi.org/10.1039/C4EM00585F>
- Ahkola, H., Tuominen, S., Karlsson, S., Perkola, N., Huttula, T., Saraperä, S., Artimo, A., Korpiharju, T., Äystö, L., Fjäder, P., Assmuth, T., Rosendahl, K., Nysten, T., 2017. Presence of active pharmaceutical ingredients in the continuum of surface and ground water used in drinking water production. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 26778–26791. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0216-7>
- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E., Kreuger, J., 2018. Concentrations, fluxes and field calibration of passive water samplers for pesticides and hazard-based risk assessment. *Science of The Total Environment* 637–638, 835–843. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.039>
- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E., Kreuger, J., 2015. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *Journal of Chromatography A* 1405, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.044>
- Akay Demir, A.E., Dilek, F.B., Yetis, U., 2019. A new screening index for pesticides leachability to groundwater. *Journal of Environmental Management* 231, 1193–1202. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.007>
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1640. <https://doi.org/10.1897/03-603>
- Alygizakis, N.A., Urík, J., Beretsou, V.G., Kampouris, I., Galani, A., Oswaldova, M., Berendonk, T., Oswald, P., Thomaidis, N.S., Slobodnik, J., Vrana, B., Fatta-Kassinos, D., 2020. Evaluation of chemical and biological contaminants of emerging concern in treated wastewater intended for agricultural reuse. *Environment International* 138, 105597. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105597>
- Amalric L, Baran N, Coureau C, Maingot L, Buron F, Routier S. Analytical developments for 47 pesticides: first identification of neutral chloroacetanilide derivatives in French groundwater. *Int J Environ Anal Chem* 2013;93:1660–75.
- Amato, E.D., Covaci, A., Town, R.M., Hereijgers, J., Bellekens, B., Giacometti, V., Breugelmans, T., Weyn, M., Dardenne, F., Bervoets, L., Blust, R., 2018. A novel active-passive sampling approach for measuring time-averaged concentrations of pollutants in water. *Chemosphere* 209, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.079>
- ATTENA. Mode Opérateur pour l'utilisation d'échantillonneurs passifs. Projet ATTENA – Phase 2. Janvier 2013.
- Balbarini, N., Frederiksen, M., Rønne, V., Møller, I., Sonne, A.T., McKnight, U.S., Pedersen, J.K., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2020. Assessing the Transport of Pharmaceutical Compounds in a Layered Aquifer Discharging to a Stream. *Groundwater* 58, 208–223. <https://doi.org/10.1111/gwat.12904>
- Banzhaf, S., Krein, A., Scheytt, T., 2012. Using selected pharmaceutical compounds as indicators for surface water and groundwater interaction in the hyporheic zone of a low permeability riverbank: Selected pharmaceuticals as indicators in a low

- permeability riverbank. *Hydrological Processes* n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1002/hyp.9435>
- Baran, N., Lepiller, M., Mouvet, C., 2008. Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France): Influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints. *Journal of Hydrology* 358, 56–69.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.05.031>
- Baran, N., Mouvet, C., Négrel, Ph., 2007. Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). *Environmental Pollution* 148, 729–738.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.033>
- Berho, C., Togola, A., Coureau, C., Ghestem, J.-P., Amalric, L., 2013. Applicability of polar organic compound integrative samplers for monitoring pesticides in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 5220–5228.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1508-1>
- Berlioz-Barbier, A., Vauchez, A., Wiest, L., Baudot, R., Vulliet, E., Cren-Olivé, C., 2014. Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. *Anal Bioanal Chem* 406, 1259–1266.
<https://doi.org/10.1007/s00216-013-7450-8>
- Björklund, E., Anskjær, G.G., Hansen, M., Styrihave, B., Halling-Sørensen, B., 2011. Analysis and environmental concentrations of the herbicide dichlobenil and its main metabolite 2,6-dichlorobenzamide (BAM): A review. *Science of The Total Environment* 409, 2343–2356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.008>
- Blanchoud, H., Alliot, F., Chen, N., Valdes, D., 2020. Rapid SPE – LC MS/MS analysis for atrazine, its by-products, simazine and S metolachlor in groundwater samples. *MethodsX* 7, 100824. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100824>
- Böhlke, J.-K., 2002. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal* 10, 153–179. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0183-3>
- Bollmann, A.F., Seitz, W., Prasse, C., Lucke, T., Schulz, W., Ternes, T., 2016. Occurrence and fate of amisulpride, sulpiride, and lamotrigine in municipal wastewater treatment plants with biological treatment and ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 320, 204–215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.022>
- Bollmann, U.E., Vollertsen, J., Carmeliet, J., Bester, K., 2014. Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* 56, 66–76.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.033>
- Bono-Blay, F., Guart, A., de la Fuente, B., Pedemonte, M., Pastor, M.C., Borrell, A., Lacorte, S., 2012. Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 3339–3349. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0851-y>
- Booij, K., Robinson, C.D., Burgess, R.M., Mayer, P., Roberts, C.A., Ahrens, L., Allan, I.J., Brant, J., Jones, L., Kraus, U.R., Larsen, M.M., Lepom, P., Petersen, J., Pröfrock, D., Roose, P., Schäfer, S., Smedes, F., Tixier, C., Vorkamp, K., Whitehouse, P., 2016. Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 50, 3–17. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04050>
- Brack, W., Dulio, V., Ågerstrand, M., Allan, I., Altenburger, R., Brinkmann, M., Bunke, D., Burgess, R.M., Cousins, I., Escher, B.I., Hernández, F.J., Hewitt, L.M., Hilscherová, K., Hollender, J., Hollert, H., Kase, R., Klauer, B., Lindim, C., Herráez, D.L., Miège, C., Munthe, J., O’Toole, S., Posthuma, L., Rüdél, H., Schäfer, R.B., Sengl, M., Smedes, F., van de Meent, D., van den Brink, P.J., van Gils, J., van Wezel, A.P.,

- Vethaak, A.D., Vermeirssen, E., von der Ohe, P.C., Vrana, B., 2017. Towards the review of the European Union Water Framework Directive: Recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of The Total Environment* 576, 720–737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>
- Bunn, A., Korpela, M., n.d. An introduction to dplR 16.
- Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Schoknecht, U., Lamani, X., Bester, K., Vonbank, R., Simmler, H., Boller, M., 2009. Biocides in building facades e ecotoxicological effects, leaching and environmental risk assessment for surface waters (Biozide in Gebäudefassaden e o" kotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschaätzung fu" r Gewässer). *Umweltwissenschaften Schadst.* 21 (1), 36e47.
- Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C., Schirmer, M., 2019. A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of The Total Environment* 684, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
- Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., Teijon, G., 2012. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials* 239–240, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>
- Camilleri, J., Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Cren-Olivé, C., 2012. Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *Journal of Chromatography A* 1237, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.025>
- Castle, G.D., Mills, G.A., Bakir, A., Gravell, A., Schumacher, M., Townsend, I., Jones, L., Greenwood, R., Knott, S., Fones, G.R., 2018. Calibration and field evaluation of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring metaldehyde in surface water. *Talanta* 179, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.10.053>
- Causanilles, A., Kinyua, J., Ruttkies, C., van Nuijs, A.L.N., Emke, E., Covaci, A., de Voogt, P., 2017. Qualitative screening for new psychoactive substances in wastewater collected during a city festival using liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 184, 1186–1193. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.101>
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2012. Sampling Guide for Environmental Analysis: Booklet 3 – Sampling Groundwater. 54 p., 1 appendix. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/eaux_soutC3_a ng.pdf.
- Cerar, S., Mali, N., 2016. Assessment of presence, origin and seasonal variations of persistent organic pollutants in groundwater by means of passive sampling and multivariate statistical analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 170, 78–93. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.016>
- Chapman, P.M., 2007. Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International* 33, 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.001>
- Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* 148, 556–571. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.064>
- Chen, N., Valdes, D., Marlin, C., Blanchoud, H., Guerin, R., Rouelle, M., Ribstein, P., 2019a. Water, nitrate and atrazine transfer through the unsaturated zone of the Chalk aquifer

- in northern France. *Science of The Total Environment* 652, 927–938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.286>
- Chen, N., Valdes, D., Marlin, C., Ribstein, P., Alliot, F., Aubry, E., Blanchoud, H., 2019b. Transfer and degradation of the common pesticide atrazine through the unsaturated zone of the Chalk aquifer (Northern France). *Environmental Pollution* 255, 113125. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113125>
- Chocat, M.B., I.- Lyon., Dahm, M.C., Marmonier, M.P., Hoehn, M.E., Malard, M.F., Gibert, M.J., 2001. Urbanisation et qualité des nappes phréatiques - Réponses des écosystèmes aquatiques souterrains aux pratiques d'infiltration d'eau pluviale, 234.
- CIS WGGW. Common Implementation Strategy Working Group for Groundwater. Groundwater Watch List (GWWL), 2018 Concept and Methodology, Draft Report Version 12. Dated 28/09/ 2018 (original draft from 2016 included in the critical review). <https://circabc.europa.eu/w/browse/426856ce-381b4e17-af4aa74924c3e439> (accessed November 10, 2018).
- Creusot, N., Casado-Martinez, C., Chiaia-Hernandez, A., Kiefer, K., Ferrari, B.J.D., Fu, Q., Munz, N., Stamm, C., Tlili, A., Hollender, J., 2020. Retrospective screening of high-resolution mass spectrometry archived digital samples can improve environmental risk assessment of emerging contaminants: A case study on antifungal azoles. *Environment International* 139, 105708. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105708>
- Dabrowski, J.M., Shadung, J.M., Wepener, V., 2014. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environment International* 62, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.10.001>
- Danielopol, D.L., Gibert, J., Griebler, C., Gunatilaka, A., Hahn, H.J., Messana, G., Notenboom, J., Sket, B., 2004. Incorporating ecological perspectives in European groundwater management policy. *Environmental Conservation* 31, 185–189. <https://doi.org/10.1017/S0376892904001444>
- D'Archivio, A.A., Fanelli, M., Mazzeo, P., Ruggieri, F., 2007. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta* 71, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.016>
- Datry, T., Malard, F., Gibert, J., 2004. Dynamics of solutes and dissolved oxygen in shallow urban groundwater below a stormwater infiltration basin. *Science of The Total Environment* 329, 215–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.022>
- Datry, T., Malard, F., Vitry, L., Hervant, F., Gibert, J., 2003. Solute dynamics in the bed sediments of a stormwater infiltration basin. *J. Hydrol.* 273, 217–233.
- Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004a. Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. *Journal of Contaminant Hydrology* 72, 189–205. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2003.10.011>
- Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004b. Indicators for hydraulic and pollution retention assessment of stormwater infiltration basins. *Journal of Environmental Management* 71, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.04.005>
- Dougherty, J.A., Swarzenski, P.W., Dinicola, R.S., Reinhard, M., 2010. Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environment Quality* 39, 1173. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0189>
- Duong, H.T., Kadokami, K., Chau, H.T.C., Nguyen, T.Q., Nguyen, T.T., Kong, L., 2015. Groundwater screening for 940 organic micro-pollutants in Hanoi and Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 19835–19847. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5180-5>

- Einsiedl, F., Radke, M., Maloszewski, P., 2010. Occurrence and transport of pharmaceuticals in a karst groundwater system affected by domestic wastewater treatment plants. *Journal of Contaminant Hydrology* 117, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.05.008>
- Empore SPE Disks_Technical Information.
- Endo, S., Matsuura, Y., Vermeirssen, E.L., 2019. Mechanistic Model Describing the Uptake of Chemicals by Aquatic Integrative Samplers: Comparison to Data and Implications for Improved Sampler Configurations. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06225>
- ENV/JM/MONO(2014)20. Guidance document for single laboratory validation of quantitative analytical methods - Guidance used in support of pre-and-post-registration data requirements for plant protection and biocidal products. [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO\(2014\)20&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO(2014)20&doclanguage=en)
- European Chemicals Bureau. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. 2003. <http://bookshop.europa.eu/> (accessed March 2, 2017).
- European Commission 1998 Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption Official Journal of the European Communities L330/32.
- European Commission. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Union, 2000.
- European Commission. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union, 2006.
- European Commission. Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive). Official Journal of the European Union, 2008.
- European Commission, Guidance Document no. 19 – Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive. Technical Report, 2009 025, 132 pp.
- European Commission, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, Off. J. Eur. Union L 226 (2013) 1–17.
- European Commission. Directive 2014/80/EU of 20 June 2014 amending Annex II to Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union, 2014.
- Fairbairn, D.J., Elliott, S.M., Kiesling, R.L., Schoenfuss, H.L., Ferrey, M.L., Westerhoff, B.M., 2018. Contaminants of emerging concern in urban stormwater: Spatiotemporal patterns and removal by iron-enhanced sand filters (IESFs). *Water Res.* 145, 332–345.
- Fava, L., Orrù, M.A., Scardala, S., Alonzo, E., Fardella, M., Strumia, C., Martinelli, A., Finocchiaro, S., Previtera, M., Franchi, A., Calà, P., Dovis, M., Bartoli, D., Sartori, G., Broglia, L., Funari, E., 2010. Pesticides and their metabolites in selected Italian

- groundwater and surface water used for drinking. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*. https://doi.org/10.4415/ANN_10_03_15
- Fernandez, D., Vermeirssen, E.L.M., Bandow, N., Munoz, K., Schaefer, R.B., 2014. Calibration and field application of passive sampling for episodic exposure to polar organic pesticides in streams. *Environmental Pollution* 194, 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.001>
- Fischer, D., Charles, E.G., Baehr, A.L., 2003. Effects of Stormwater Infiltration on Quality of Groundwater Beneath Retention and Detention Basins. *Journal of Environmental Engineering* 129, 464–471. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:5\(464\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:5(464))
- Fletcher, T.D., Shuster, W., Hunt, W.F., Ashley, R., Butler, D., Arthur, S., Trowsdale, S., Barraud, S., Semadeni-Davies, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Mikkelsen, P.S., Rivard, G., Uhl, M., Dagenais, D., Viklander, M., 2015. SUDS, LID, BMPs, WSUD and more – The evolution and application of terminology surrounding urban drainage. *Urban Water Journal* 12, 525–542. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2014.916314>
- Flynn, T.M., Sanford, R.A., Ryu, H., Bethke, C.M., Levine, A.D., Ashbolt, N.J., Santo Domingo, J.W., 2013. Functional microbial diversity explains groundwater chemistry in a pristine aquifer. *BMC Microbiol* 13, 146. <https://doi.org/10.1186/1471-2180-13-146>
- Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E., 2008. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Science of The Total Environment* 402, 201–216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>
- Foulquier, A., Malard, F., Barraud, S., Gibert, J., 2009. Thermal influence of urban groundwater recharge from stormwater infiltration basins. *Hydrol. Process.* 23, 1701–1713. <https://doi.org/10.1002/hyp.7305>
- Foulquier, A., Malard, F., Mermillod-Blondin, F., Datry, T., Simon, L., Montuelle, B., Gibert, J., 2010. Vertical change in dissolved organic carbon and oxygen at the water table region of an aquifer recharged with stormwater: biological uptake or mixing? *Biogeochemistry* 99, 31–47. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9388-7>
- Gago-Ferrero, P., Krettek, A., Fischer, S., Wiberg, K., Ahrens, L., 2018. Suspect Screening and Regulatory Databases: A Powerful Combination To Identify Emerging Micropollutants. *Environmental Science & Technology* 52, 6881–6894. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06598>
- Gao, X., Xu, Y., Ma, M., Rao, K., Wang, Z., 2019. Simultaneous passive sampling of hydrophilic and hydrophobic emerging organic contaminants in water. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 178, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.014>
- García-Galán, M.J., Garrido, T., Fraile, J., Ginebreda, A., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2010. Simultaneous occurrence of nitrates and sulfonamide antibiotics in two ground water bodies of Catalonia (Spain). *Journal of Hydrology* 383, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.06.042>
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., Schwartz, J.J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 5267–5281. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0>

- Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. *Water Research* 46, 6693–6703. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.041>
- Gaston, L., Lapworth, D.J., Stuart, M., Arnscheidt, J., 2019. Prioritization Approaches for Substances of Emerging Concern in Groundwater: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* 53, 6107–6122. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04490>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S.E.A.T.M., Ritsema, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gleeson, T., Wada, Y., Bierkens, M.F.P., van Beek, L.P.H., 2012. Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint. *Nature* 488, 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature11295>
- Godlewska, K., Stepnowski, P., Paszkiewicz, M., 2020. Application of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for Isolation of Environmental Micropollutants – A Review. *Crit Rev Anal Chem.* 2020;50(1):1-28. doi: 10.1080/10408347.2019.1565983
- Gonçalves, C.M., Esteves da Silva, J.C.G., Alpendurada, M.F., 2007. Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 6227–6235. <https://doi.org/10.1021/jf063663u>
- Gong, X., Li, K., Wu, C., Wang, L., Sun, H., 2018. Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 17, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2018.01.002>
- Greskowiak, J., Hamann, E., Burke, V., Massmann, G., 2017. The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater – A compilation of literature values for 82 substances. *Water Research* 126, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.017>
- Guibal, R., Buzier, R., Lissalde, S., Guibaud, G., 2019. Adaptation of diffusive gradients in thin films technique to sample organic pollutants in the environment: An overview of o-DGT passive samplers. *Science of The Total Environment* 693, 133537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.343>
- Guibal, R., Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Guibaud, G., 2015. Coupling passive sampling and time of flight mass spectrometry for a better estimation of polar pesticide freshwater contamination: Simultaneous target quantification and screening analysis. *Journal of Chromatography A* 1387, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.014>
- Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environmental Pollution* 155, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.037>
- Gustafson, D.I., 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ Toxicol Chem* 8, 339–357. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>
- Gutierrez, A., Baran, N., 2009. Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: Respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Brévilles, France). *Journal of Hydrology* 369, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.050>
- Guzzella, L., Pozzoni, F., Giuliano, G., 2006. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. *Environmental Pollution* 142, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.037>

- Hageman, K.J., Aebig, C.H.F., Luong, K.H., Kaserzon, S.L., Wong, C.S., Reeks, T., Greenwood, M., Macaulay, S., Matthaiei, C.D., 2019. Current-use pesticides in New Zealand streams: Comparing results from grab samples and three types of passive samplers. *Environmental Pollution* 254, 112973. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112973>
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Hensen, B., Lange, J., Jackisch, N., Zieger, F., Olsson, O., Kümmerer, K., 2018. Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. *Water Research* 144, 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.046>
- Hernández, F., Marín, J.M., Pozo, Ó.J., Sancho, J.V., López, F.J., Morell, I., 2008. Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88, 409–424. <https://doi.org/10.1080/03067310701724772>
- Herrero-Hernández, E., Simón-Egea, A.B., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S., 2020. Monitoring and environmental risk assessment of pesticide residues and some of their degradation products in natural waters of the Spanish vineyard region included in the denomination of origin jumilla. *Environmental Pollution* 114666. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114666>
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., Barceló, D., 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research* 42, 3315–3326. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.009>
- Hintze, S., Glauser, G., Hunkeler, D., 2020. Influence of surface water – Groundwater interactions on the spatial distribution of pesticide metabolites in groundwater. *Science of The Total Environment* 139109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139109>
- Hollender, J., van Bavel, B., Dulio, V., Farmen, E., Furtmann, K., Koschorreck, J., Kunkel, U., Krauss, M., Munthe, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Stroomberg, G., Ternes, T., Thomaidis, N.S., Togola, A., Tornero, V., 2019. High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management. *Environ Sci Eur* 31, 42. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0225-x>
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85–91. <https://doi.org/10.1021/es010991w>
- Hug, C., Ulrich, N., Schulze, T., Brack, W., Krauss, M., 2014. Identification of novel micropollutants in wastewater by a combination of suspect and nontarget screening. *Environmental Pollution* 184, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.048>
- Huntscha, S., Singer, H.P., Mc Ardell, C.S., Frank, C.E., Hollender, J., 2012. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1268, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.032>
- Jansson, C., Kreuger, J., 2010. Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 93, 1732–1747.

- Jia, X., Hou, D., Wang, L., O'Connor, D., Luo, J., 2020. The development of groundwater research in the past 40 years: A burgeoning trend in groundwater depletion and sustainable management. *Journal of Hydrology* 587, 125006. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125006>
- Jones, L., Ronan, J., McHugh, B., McGovern, E., Regan, F., 2015. Emerging priority substances in the aquatic environment: a role for passive sampling in supporting WFD monitoring and compliance. *Anal. Methods* 7, 7976–7984. <https://doi.org/10.1039/C5AY01059D>
- Jurado, A., Gago-Ferrero, P., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Pujades, E., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2014. Urban groundwater contamination by residues of UV filters. *Journal of Hazardous Materials* 271, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.036>
- Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., López de Alda, M., Pujades, E., Barceló, D., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of The Total Environment* 440, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029>
- Jurado, A., Walther, M., Díaz-Cruz, M.S., 2019. Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain. *Science of The Total Environment* 663, 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.270>
- Kahle, M., Buerge, I.J., Müller, M.D., Poiger, T., 2009. Hydrophilic anthropogenic markers for quantification of wastewater contamination in ground- and surface WATERS. *Environmental toxicology and chemistry* 28, 2528–2536.
- Karnjanapiboonwong, A., Suski, J.G., Shah, A.A., Cai, Q., Morse, A.N., Anderson, T.A., 2011. Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site. *Water Air Soil Pollut* 216, 257–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0532-8>
- Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Kennedy, K., Bartkow, M., Carter, S., Booij, K., Mueller, J.F., 2014. Characterisation and comparison of the uptake of ionizable and polar pesticides, pharmaceuticals and personal care products by POCIS and Chemcatchers. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16, 2517–2526. <https://doi.org/10.1039/C4EM00392F>
- Kaserzon, S.L., Heffernan, A.L., Thompson, K., Mueller, J.F., Gomez Ramos, M.J., 2017. Rapid screening and identification of chemical hazards in surface and drinking water using high resolution mass spectrometry and a case-control filter. *Chemosphere* 182, 656–664. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.071>
- Kaserzon, S.L., Vijayasathay, S., Bräunig, J., Mueller, L., Hawker, D.W., Thomas, K.V., Mueller, J.F., 2019. Calibration and validation of a novel passive sampling device for the time integrative monitoring of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and precursors in contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 366, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.010>
- Ki, S.J., Ray, C., 2015. A GIS-assisted regional screening tool to evaluate the leaching potential of volatile and non-volatile pesticides. *Journal of Hydrology* 522, 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.024>
- Kiefer, K., Müller, A., Singer, H., Hollender, J., 2019. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. *Water Research* 114972. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972>
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Björklund Persson, L., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement

- of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487–495. <https://doi.org/10.1039/b003532g>
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M., Barceló, D., 2014. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Science of The Total Environment* 470–471, 1087–1098. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.079>
- Kodešová, R., Grabic, R., Kočárek, M., Klement, A., Golovko, O., Fér, M., Nikodem, A., Jakšík, O., 2015. Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils. *Science of The Total Environment* 511, 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.088>
- Konikow, L.F., Kandy, E., 2005. Groundwater depletion: A global problem. *Hydrogeol J* 13, 317–320. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0411-8>
- Koroša, A., Auersperger, P., Mali, N., 2016. Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia). *Science of The Total Environment* 571, 1419–1431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.103>
- Koroša, A., Brenčič, M., Mali, N., 2020. Estimating the transport parameters of propyphenazone, caffeine and carbamazepine by means of a tracer experiment in a coarse-gravel unsaturated zone. *Water Research* 175, 115680. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115680>
- Kowal, S., Balsaa, P., Werres, F., Schmidt, T.C., 2013. Fully automated standard addition method for the quantification of 29 polar pesticide metabolites in different water bodies using LC-MS/MS. *Anal Bioanal Chem* 405, 6337–6351. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7028-5>
- Kurwadkar, S., 2017. Groundwater Pollution and Vulnerability Assessment. *Water Environment Research* 89, 1561–1577. <https://doi.org/10.2175/106143017X15023776270584>
- Kuster, M., Díaz-Cruz, S., Rosell, M., López de Alda, M., Barceló, D., 2010. Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. *Chemosphere* 79, 880–886. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.026>
- Lamastra, L., Balderacchi, M., Trevisan, M., 2016. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* 3, 459–476. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2016.05.008>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Manamsa, K., Talbot, J., 2015. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. *Environmental Pollution* 203, 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.030>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lapworth, D.J., Das, P., Shaw, A., Mukherjee, A., Civil, W., Petersen, J.O., Goody, D.C., Wakefield, O., Finlayson, A., Krishan, G., Sengupta, P., MacDonald, A.M., 2018. Deep urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic contaminants and residence time tracers. *Environmental Pollution* 240, 938–949. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.053>
- Lapworth, D.J., Lopez, B., Laabs, V., Kozel, R., Wolter, R., Ward, R., Vargas Amelin, E., Besien, T., Claessens, J., Delloye, F., Ferretti, E., Grath, J., 2019. Developing a groundwater watch list for substances of emerging concern: a European perspective. *Environ. Res. Lett.* 14, 035004. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaf4d7>
- Laternus, F., Haselmann, K.F., Borch, T., Grøn, C., 2002. Terrestrial natural sources of trichloromethane (chloroform, CHCl₃) – An overview 20.

- Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research* 104, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068>
- Le Coadou, L., Le Ménach, K., Labadie, P., Dévier, M.-H., Pardon, P., Augagneur, S., Budzinski, H., 2017. Quality survey of natural mineral water and spring water sold in France: Monitoring of hormones, pharmaceuticals, pesticides, perfluoroalkyl substances, phthalates, and alkylphenols at the ultra-trace level. *Science of The Total Environment* 603–604, 651–662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.174>
- Le Coustumer, S., Moura, P., Barraud, S., Clozel, B., Varnier, J.-C., 2007. Temporal evolution and spatial distribution of heavy metals in a stormwater infiltration basin – estimation of the mass of trapped pollutants. *Water Sci Technol* (2007) 56 (12): 93–100. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.761>
- Leendert, V., Van Langenhove, H., Demeestere, K., 2015. Trends in liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for multi-residue analysis of organic micropollutants in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 67, 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.01.010>
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39, 2219–2228. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.003>
- Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects. *Talanta* 148, 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.076>
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A* 1218, 1492–1502. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.01.040>
- Lobpreis, T., Vrana, B., Dominiak, E., Dercová, K., Mills, G.A., Greenwood, R., 2008. Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 153, 706–710. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.011>
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* 44, 4115–4126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.032>
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of The Total Environment* 518–519, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.110>
- López-Serna, R., Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Petrović, M., Barceló, D., 2013. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution* 174, 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.022>
- Mali, N., Cerar, S., Koroša, A., Auersperger, P., 2017. Passive sampling as a tool for identifying micro-organic compounds in groundwater. *Science of The Total Environment* 593–594, 722–734. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.166>
- Manamsa, Katya, Crane, E., Stuart, M., Talbot, J., Lapworth, D., Hart, A., 2016. A national-scale assessment of micro-organic contaminants in groundwater of England and

- Wales. *Science of The Total Environment* 568, 712–726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.017>
- Manamsa, K., Lapworth, D.J., Stuart, M.E., 2016. Temporal variability of micro-organic contaminants in lowland chalk catchments: New insights into contaminant sources and hydrological processes. *Science of The Total Environment* 568, 566–577. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.146>
- Marmonier, P., Maazouzi, C., Foulquier, A., Navel, S., François, C., Hervant, F., Mermillod-Blondin, F., Vieney, A., Barraud, S., Togola, A., Piscart, C., 2013. The use of crustaceans as sentinel organisms to evaluate groundwater ecological quality. *Ecological Engineering* 57, 118–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.04.009>
- Marques dos Santos, M., Hoppe-Jones, C., Snyder, S.A., 2019. DEET occurrence in wastewaters: Seasonal, spatial and diurnal variability - mismatches between consumption data and environmental detection. *Environment International* 132, 105038. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105038>
- Marsalek, J., Chocat, B., 2002. International Report: Stormwater management. *Water Science and Technology* 46, 1–17. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0657>
- Mason, Y., Ammann, A.A., Ulrich, A., Sigg, L., 1999. Behavior of Heavy Metals, Nutrients, and Major Components during Roof Runoff Infiltration. *Environmental Science & Technology* 33, 1588–1597. <https://doi.org/10.1021/es980922q>
- Mauffret, A., Baran, N., Joulain, C., 2017. Effect of pesticides and metabolites on groundwater bacterial community. *Science of The Total Environment* 576, 879–887. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.108>
- McEachran, A.D., Shea, D., Bodnar, W., Nichols, E.G., 2016. Pharmaceutical occurrence in groundwater and surface waters in forests land-applied with municipal wastewater: Pharmaceuticals and municipal wastewater land application. *Environ Toxicol Chem* 35, 898–905. <https://doi.org/10.1002/etc.3216>
- McKay, S., Tschärke, B., Hawker, D., Thompson, K., O'Brien, J., Mueller, J.F., Kaserzon, S., 2020. Calibration and validation of a microporous polyethylene passive sampler for quantitative estimation of illicit drug and pharmaceutical and personal care product (PPCP) concentrations in wastewater influent. *Science of The Total Environment* 704, 135891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135891>
- McKnight, U.S., Rasmussen, J.J., Kronvang, B., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2015. Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams. *Environmental Pollution* 200, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.015>
- Mechelke, J., Vermeirssen, E.L.M., Hollender, J., 2019. Passive sampling of organic contaminants across the water-sediment interface of an urban stream. *Water Research* 165, 114966. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114966>
- Meffe, R., de Bustamante, I., 2014. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of The Total Environment* 481, 280–295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.053>
- Mermillod-Blondin, F., Voisin, J., Marjolet, L., Marmonier, P., & Cournoyer, B., 2019. Clay beads as artificial trapping matrices for monitoring bacterial distribution among urban stormwater infiltration systems and their connected aquifers. *Environmental monitoring and assessment*, 191(2), 58.
- Mermillod-Blondin, F., Simon, L., Maazouzi, C., Foulquier, A., Delolme, C., Marmonier, P., 2015. Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) through stormwater basins designed for groundwater recharge in urban area: Assessment of retention efficiency. *Water Research* 81, 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.031>

- Metcalf, C.D., Beddows, P.A., Bouchot, G.G., Metcalfe, T.L., Li, H., Van Lavieren, H., 2011. Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental Pollution* 159, 991–997. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.031>
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O’Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.07.001>
- Mills, G.A., Gravell, A., Vrana, B., Harman, C., Budzinski, H., Mazzella, N., Ocelka, T., 2014. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices – an updated commentary on the current state of the art. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16, 369–373. <https://doi.org/10.1039/C3EM00585B>
- Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Greenwood, R., 2007. Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1153–1157. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0773-y>
- Mojiri, A., Zhou, J.L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Farraji, H., Vakili, M., 2020. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* 253, 126646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>
- Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Research* 71, 306–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.043>
- Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J., Viklander, M., 2020. The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of The Total Environment* 709, 136125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136125>
- Müller, A., Schulz, W., Ruck, W.K.L., Weber, W.H., 2011. A new approach to data evaluation in the non-target screening of organic trace substances in water analysis. *Chemosphere* 85, 1211–1219. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.009>
- Müller, A.-K., Leser, K., Kämpfer, D., Riegraf, C., Crawford, S.E., Smith, K., Vermeirssen, E.L.M., Buchinger, S., Hollert, H., 2019. Bioavailability of estrogenic compounds from sediment in the context of flood events evaluated by passive sampling. *Water Research* 161, 540–548. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.020>
- Müller, B., Scheytt, T., Asbrand, M., de Casas, A.M., 2012. Pharmaceuticals as indicators of sewage-influenced groundwater. *Hydrogeol J* 20, 1117–1129. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0852-4>
- Münze, R., Orlinskiy, P., Gunold, R., Paschke, A., Kaske, O., Beketov, M.A., Hundt, M., Bauer, C., Schüürmann, G., Möder, M., Liess, M., 2015. Pesticide impact on aquatic invertebrates identified with Chemcatcher® passive samplers and the SPEARpesticides index. *Science of The Total Environment* 537, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.012>
- Mutzner, L., Vermeirssen, E.L.M., Mangold, S., Maurer, M., Scheidegger, A., Singer, H., Booij, K., Ort, C., 2019. Passive samplers to quantify micropollutants in sewer overflows: accumulation behaviour and field validation for short pollution events. *Water Research* 160, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.012>

- Mutzner, L., Vermeirssen, E.L.M., Ort, C., 2018. Passive samplers in sewers and rivers with highly fluctuating micropollutant concentrations – better than we thought. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.040>
- NGWA Foundation. Information on Earth's water. 2012. <http://www.ngwa.org/Fundamentals/teachers/Pages/informationon-earth-water.aspx> (accessed May 2, 2017)
- Niemczynowicz, J., 1999. Urban hydrology and water management – present and future challenges. *Urban Water* 1, 1–14. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(99\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(99)00009-6)
- Nogaro, G., Mermillod-Blondin, F., Montuelle, B., Boisson, J.-C., Bedell, J.-P., Ohannessian, A., Volat, B., Gibert, J., 2007. Influence of a stormwater sediment deposit on microbial and biogeochemical processes in infiltration porous media. *Science of The Total Environment* 377, 334–348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.093>
- NORMAN Network. Norman Network: Emerging Substances. 2016. <http://www.norman-network.net/?q=node/19> (accessed October 9, 2016).
- Novic, A.J., O'Brien, D.S., Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Lewis, S.E., Mueller, J.F., 2017. Monitoring Herbicide Concentrations and Loads during a Flood Event: A Comparison of Grab Sampling with Passive Sampling. *Environmental Science & Technology* 51, 3880–3891. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02858>
- O'Brien, D.S., Chiswell, B., Mueller, J.F., 2009. Evaluation of an in-field calibration technique for evaluating the influencing of flow on passive sampling uptake rates through the use of a phosphate passive sampler. *J. Environ. Monit.* 11, 212–219.
- O'Brien, D., Bartkow, M., Mueller, J.F., 2011. Determination of deployment specific chemical uptake rates for SDB-RPD Empore disk using a passive flow monitor (PFM). *Chemosphere* 83, 1290–1295. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.089>
- O'Brien, D., Komarova, T., Mueller, J.F., 2012. Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor. *Marine Pollution Bulletin* 64, 1005–1011. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.02.004>
- O'Brien, D., Lewis, S., Davis, A., Gallen, C., Smith, R., Turner, R., Warne, M., Turner, S., Caswell, S., Mueller, J.F., Brodie, J., 2016. Spatial and Temporal Variability in Pesticide Exposure Downstream of a Heavily Irrigated Cropping Area: Application of Different Monitoring Techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64, 3975–3989. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04710>
- O'Brien, D.S., Booij, K., Hawker, D.W., Mueller, J.F., 2011. Method for the *in Situ* Calibration of a Passive Phosphate Sampler in Estuarine and Marine Waters. *Environmental Science & Technology* 45, 2871–2877. <https://doi.org/10.1021/es101645z>
- ONEMA-OIEau. Synthèse Carteau-Eaux et milieux aquatiques : panorama des acteurs de la Recherche et Développement en France, 2013. Anne-Paule Mettoux-Petchimoutou, Convention Onema-OIEau 2013, Mai 2013
- Page, D., Dillon, P., Mueller, J., Bartkow, M., 2010. Quantification of herbicide removal in a constructed wetland using passive samplers and composite water quality monitoring. *Chemosphere* 81, 394–399. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.002>
- Page, D., Miotliński, K., Gonzalez, D., Barry, K., Dillon, P., Gallen, C., 2014. Environmental monitoring of selected pesticides and organic chemicals in urban stormwater recycling systems using passive sampling techniques. *Journal of Contaminant Hydrology* 158, 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.01.004>
- Page, D.W., Khan, S.J., Miotlinski, K., 2011. A systematic approach to determine herbicide removals in constructed wetlands using time integrated passive samplers. *Journal of Water Reuse and Desalination* 1, 11. <https://doi.org/10.2166/wrd.2011.021>

- Paíga, P., Delerue-Matos, C., 2016. Determination of pharmaceuticals in groundwater collected in five cemeteries' areas (Portugal). *Science of The Total Environment* 569–570, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.090>
- Pajjens, C., Bressy, A., Frère, B., Moilleron, R., 2020. Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. *Environ Sci Pollut Res* 27, 3768–3791. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06608-7>
- Pazikowska-Sapota, G., Galer-Tatarowicz, K., Dembska, G., Wojtkiewicz, M., Duljas, E., Pietrzak, S., Dzierzbicka-Glowacka, L.A., 2020. The impact of pesticides used at the agricultural land of the Puck commune on the environment of the Puck Bay. *PeerJ* 8, e8789. <https://doi.org/10.7717/peerj.8789>
- Persson, L.B., Morrison, G.M., Friemann, J.-U., Kingston, J., Mills, G., Greenwood, R., 2001. Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *J. Environ. Monitor.* 3, 639–645. <https://doi.org/10.1039/b107959j>
- Petrie, B., Gravell, A., Mills, G.A., Youdan, J., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2016a. In Situ Calibration of a New Chemcatcher Configuration for the Determination of Polar Organic Micropollutants in Wastewater Effluent. *Environmental Science & Technology* 50, 9469–9478. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02216>
- Petrie, B., Youdan, J., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2016b. Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1431, 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.036>
- Pigneret, M., Mermillod-Blondin, F., Volatier, L., Romestaing, C., Maire, E., Adrien, J., Guillard, L., Roussel, D. & Hervant, F., 2016. Urban pollution of sediments: impact on the physiology and burrowing activity of tubificid worms and consequences on biogeochemical processes. *Sci. Total Environ.* 568, 196-207.
- Pinasseau, L., Wiest, L., Fildier, A., Volatier, L., Fones, G.R., Mills, G.A., Mermillod-Blondin, F., Vulliet, E., 2019. Use of passive sampling and high resolution mass spectrometry using a suspect screening approach to characterise emerging pollutants in contaminated groundwater and runoff. *Science of The Total Environment* 672, 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.489>
- Pinasseau, L., Wiest, L., Volatier, L., Fones, G.R., Mills, G.A., Mermillod-Blondin, F., Vulliet, E., 2020. Calibration and field application of an innovative passive sampler for monitoring groundwater quality. *Talanta* 208, 120307. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120307>
- Pitarch, E., Cervera, M.I., Portolés, T., Ibáñez, M., Barrada, M., Renau-Pruñonosa, A., Morell, I., López, F., Albarrán, F., Hernández, F., 2016. Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain. *Science of The Total Environment* 548–549, 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.166>
- Pitt, R., Clark, S., Field, R., 1999. Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. *Urban Water* 20.
- Pochodylo, A.L., Helbling, D.E., 2017. Emerging investigators series: prioritization of suspect hits in a sensitive suspect screening workflow for comprehensive micropollutant characterization in environmental samples. *Environmental Science: Water Research & Technology* 3, 54–65. <https://doi.org/10.1039/C6EW00248J>
- Postigo, C., Barceló, D., 2015. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Science of The Total Environment* 503–504, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.019>

- Protocol 3M Empore™ Chemcatcher® device for monitoring polar organic compounds. University of Portsmouth. 2016.
- R Development Core Team, 2008. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria <http://www.R-project.org>.
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J.-L., Budzinski, H., Elbaz-Poulichet, F., 2006. Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-sized Mediterranean Catchment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5282–5288. <https://doi.org/10.1021/es060528p>
- Reemtsma, T., Alder, L., Banasiak, U., 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Research* 47, 5535–5545. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.031>
- Regnery, J., Lee, J., Drumheller, Z.W., Drewes, J.E., Illangasekare, T.H., Kitanidis, P.K., McCray, J.E., Smits, K.M., 2017. Trace organic chemical attenuation during managed aquifer recharge: Insights from a variably saturated 2D tank experiment. *Journal of Hydrology* 548, 641–651. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.038>
- Reh, R., Licha, T., Geyer, T., Nödler, K., Sauter, M., 2013. Occurrence and spatial distribution of organic micro-pollutants in a complex hydrogeological karst system during low flow and high flow periods, results of a two-year study. *Science of The Total Environment* 443, 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.005>
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2018. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 90, 398–428. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2014. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 86, 2813–2848. <https://doi.org/10.1021/ac500508t>
- Rimayi, C., Chimuka, L., Gravell, A., Fones, G.R., Mills, G.A., 2019. Use of the Chemcatcher® passive sampler and time-of-flight mass spectrometry to screen for emerging pollutants in rivers in Gauteng Province of South Africa. *Environ Monit Assess* 191, 388. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7515-z>
- Ritter, K.; Solomon, P.; Sibley, K.; Hall, P.; Keen, G.; Mattu, B.; Linton, L. Sources, pathways and relative risks of contaminants in surface and groundwater: A perspective prepared for the Walkerton Inquiry. *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* 2002, 65, 1–142.
- Roll, I.B., Halden, R.U., 2016. Critical review of factors governing data quality of integrative samplers employed in environmental water monitoring. *Water Research* 94, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.048>
- Sánchez-Bayo, F., Hyne, R.V., 2014. Detection and analysis of neonicotinoids in river waters – Development of a passive sampler for three commonly used insecticides. *Chemosphere* 99, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.051>
- Sánchez-Bayo, F., Hyne, R.V., Desseille, K.L., 2010. An amperometric method for the detection of amitrole, glyphosate and its aminomethyl-phosphonic acid metabolite in environmental waters using passive samplers. *Analytica Chimica Acta* 675, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.07.013>
- Sánchez-Bayo, F., Hyne, R.V., Kibria, G., Doble, P., 2013. Calibration and Field Application of Chemcatcher® Passive Samplers for Detecting Amitrole Residues in Agricultural Drain Waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 90, 635–639. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-0983-x>
- Schäfer, R.B., Paschke, A., Liess, M., 2008a. Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. *Journal of Chromatography A* 1203, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.098>

- Schäfer, R.B., Paschke, A., Vrana, B., Mueller, R., Liess, M., 2008b. Performance of the Chemcatcher® passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water Research* 42, 2707–2717. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.01.023>
- Schymanski, E.L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H.P., Hollender, J., 2014a. Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environmental Science & Technology* 48, 2097–2098. <https://doi.org/10.1021/es5002105>
- Schymanski, E.L., Singer, H.P., Longrée, P., Loos, M., Ruff, M., Stravs, M.A., Ripollés Vidal, C., Hollender, J., 2014b. Strategies to Characterize Polar Organic Contamination in Wastewater: Exploring the Capability of High Resolution Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 48, 1811–1818. <https://doi.org/10.1021/es4044374>
- Sébastien, C., Barraud, S., Ribun, S., Zoropogui, A., Blaha, D., Becouze-Lareure, C., Kouyi, G.L., Cournoyer, B., 2014. Accumulated sediments in a detention basin: chemical and microbial hazard assessment linked to hydrological processes. *Environ Sci Pollut Res* 21, 5367–5378. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2397-z>
- Sébastien, C., Becouze-Lareure, C., Lipeme Kouyi, G., Barraud, S., 2015. Event-based quantification of emerging pollutant removal for an open stormwater retention basin – Loads, efficiency and importance of uncertainties. *Water Research* 72, 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.014>
- Segura, P.A., MacLeod, S.L., Lemoine, P., Sauvé, S., Gagnon, C., 2011. Quantification of carbamazepine and atrazine and screening of suspect organic contaminants in surface and drinking waters. *Chemosphere* 84, 1085–1094. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.056>
- Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2009. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* 75, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.072>
- Shaw, M., Furnas, M.J., Fabricius, K., Haynes, D., Carter, S., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2010. Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin* 60, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.08.026>
- Shaw, M., Mueller, J.F., 2009. Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations? *Environmental Science & Technology* 43, 1443–1448. <https://doi.org/10.1021/es8021446>
- Shen, Y., Chapelle, F.H., Strom, E.W., Benner, R., 2015. Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater. *Biogeochemistry* 122, 61–78. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-0029-4>
- Sidhu, J.P.S., Ahmed, W., Gernjak, W., Aryal, R., McCarthy, D., Palmer, A., Kolotelo, P., Toze, S., 2013. Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers. *Sci. Total Environ.* 463–464, 488–496.
- Sjerps, R.M.A., Vughs, D., van Leerdam, J.A., ter Laak, T.L., van Wezel, A.P., 2016. Data-driven prioritization of chemicals for various water types using suspect screening LC-HRMS. *Water Research* 93, 254–264. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.034>
- Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623–630. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.030>
- Sorensen, J.P.R., Lapworth, D.J., Nkhuwa, D.C.W., Stuart, M.E., Gooddy, D.C., Bell, R.A., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., Chibesa, M., Pedley, S., 2015. Emerging

- contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research* 72, 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.002>
- Soulier, C., Coureau, C., Togola, A., 2016. Environmental forensics in groundwater coupling passive sampling and high resolution mass spectrometry for screening. *Science of The Total Environment* 563–564, 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.056>
- Spahr, S., Teixidó, M., Sedlak, D.L., Luthy, R.G., 2020. Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 6, 15–44. <https://doi.org/10.1039/C9EW00674E>
- Stephens, B.S., Kapernick, A., Eaglesham, G., Mueller, J., 2005. Aquatic Passive Sampling of Herbicides on Naked Particle Loaded Membranes: Accelerated Measurement and Empirical Estimation of Kinetic Parameters. *Environmental Science & Technology* 39, 8891–8897. <https://doi.org/10.1021/es050463a>
- Stephens, B.S., Kapernick, A.P., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2009. Event monitoring of herbicides with naked and membrane-covered Empore disk integrative passive sampling devices. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1116–1122. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.012>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of The Total Environment* 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Stuart, M.E., Lapworth, D.J., Thomas, J., Edwards, L., 2014. Fingerprinting groundwater pollution in catchments with contrasting contaminant sources using microorganic compounds. *Science of The Total Environment* 468–469, 564–577. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.042>
- Swartjes, F.A., Van der Aa, M., 2019. Measures to reduce pesticides leaching into groundwater-based drinking water resources: An appeal to national and local governments, water boards and farmers. *Science of The Total Environment* 134186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134186>
- Tanwar, S., Di Carro, M., Ianni, C., Magi, E., 2014. Occurrence of PCPs in natural waters from Europe. *Personal Care Products in the Aquatic Environment*. Springer, Cham, pp. 37–71.
- Taylor, A.C., Fones, G.R., Vrana, B., Mills, G.A., 2019. Applications for Passive Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Water—A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 1–35. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1675043>
- Tedoldi, D., Chebbo, G., Pierlot, D., Kovacs, Y., Gromaire, M.-C., 2016. Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review. *Science of The Total Environment* 569–570, 904–926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.215>
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment* 408, 3584–3595. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.041>
- ter Laak, T.L., Puijker, L.M., van Leerdam, J.A., Raat, K.J., Kolkman, A., de Voogt, P., van Wezel, A.P., 2012. Broad target chemical screening approach used as tool for rapid assessment of groundwater quality. *Science of The Total Environment* 427–428, 308–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.013>
- Tiedeken, E.J., Tahar, A., McHugh, B., Rowan, N.J., 2017. Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging

- concern in receiving waters – A 20 year systematic review. *Science of The Total Environment* 574, 1140–1163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.084>
- Townsend, I., Jones, L., Broom, M., Gravell, A., Schumacher, M., Fones, G.R., Greenwood, R., Mills, G.A., 2018. Calibration and application of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring acidic herbicides in the River Exe, UK catchment. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 25130–25142. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2556-3>
- Tran, A.T., Hyne, R.V., Doble, P., 2007. Calibration of a passive sampling device for time-integrated sampling of hydrophilic herbicides in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 435–443.
- Turner, R.D.R., Warne, M.St.J., Dawes, L.A., Thompson, K., Will, G.D., 2019. Greywater irrigation as a source of organic micro-pollutants to shallow groundwater and nearby surface water. *Science of The Total Environment* 669, 570–578. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.073>
- UNESCO. Water for People, Water for Life. Part II: A look at the world's freshwater resources. United Nations World Water Development Report. 2003 (www.unesco.org).
- US EPA, Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms (EPA/600/4-90/027), (1991).
- Valdes-Abellan J, Candela L, Jiménez-Martínez J, Saval-Pérez JM., 2013. Brackish groundwater desalination by reverse osmosis in southeastern Spain. Presence of emerging contaminants and potential impacts on soil aquifer media. *DesalinWater Treat* 2013;51:2431–44.
- Valenzuela, E.F., Menezes, H.C., Cardeal, Z.L., 2019. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. *Analytica Chimica Acta* 1054, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.017>
- Valhondo, C., Carrera, J., Ayora, C., Tubau, I., Martinez-Landa, L., Nödler, K., Licha, T., 2015. Characterizing redox conditions and monitoring attenuation of selected pharmaceuticals during artificial recharge through a reactive layer. *Science of The Total Environment* 512–513, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.030>
- Valhondo, C., Martinez-Landa, L., Carrera, J., Ayora, C., Nödler, K., Licha, T., 2018. Evaluation of EOC removal processes during artificial recharge through a reactive barrier. *Science of The Total Environment* 612, 985–994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.054>
- Van Metre, P.C., Alvarez, D.A., Mahler, B.J., Nowell, L., Sandstrom, M., Moran, P., 2017. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. *Environmental Pollution* 220, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.085>
- Vermeirssen, E.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.-H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore™ SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit.* 10, 119–128. <https://doi.org/10.1039/B710790K>
- Vermeirssen, E.L.M., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H., Escher, B.I., 2009. Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research* 43, 903–914. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.026>
- Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2013. Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 5225–5236. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6878-1>

- Verreydt, G., Bronders, J., Van Keer, I., Diels, L., Vanderauwera, P., 2010. Passive Samplers for Monitoring VOCs in Groundwater and the Prospects Related to Mass Flux Measurements. *Ground Water Monitoring & Remediation* 30, 114–126. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2010.01281.x>
- Voisin, J., Cournoyer, B., Marjolet, L., Vienney, A., & Mermillod-Blondin, F. 2020. Ecological assessment of groundwater ecosystems disturbed by recharge systems using organic matter quality, biofilm characteristics, and bacterial diversity. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(3), 3295-3308.
- Voisin, J., Cournoyer, B., Vienney, A., Mermillod-Blondin, F., 2018. Aquifer recharge with stormwater runoff in urban areas: Influence of vadose zone thickness on nutrient and bacterial transfers from the surface of infiltration basins to groundwater. *Science of The Total Environment* 637–638, 1496–1507. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.094>
- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G., 2001. Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An Integrative Passive Sampler for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Anal. Chem.* 73, 5191–5200. <https://doi.org/10.1021/ac010630z>
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 142, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.033>
- Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 145, 895–904. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.030>
- Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., Mazzella, N., Miege, C., Budzinski, H., Vermeirssen, E., Ocelka, T., Gravell, A., Kaserzon, S., 2016. An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 76, 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.013>
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution* 159, 2929–2934. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
- Vulliet, E., Tournier, M., Vauchez, A., Wiest, L., Baudot, R., Lafay, F., Kiss, A., Cren-Olivé, C., 2014. Survey regarding the occurrence of selected organic micropollutants in the groundwaters of overseas departments. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 7512–7521. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2619-z>
- Vystavna, Y., Schmidt, S.I., Diadin, D., Rossi, P.M., Vergeles, Y., Erostate, M., Yermakovych, I., Yakovlev, V., Knöller, K., Vadillo, I., 2019. Multi-tracing of recharge seasonality and contamination in groundwater: A tool for urban water resource management. *Water Research* 161, 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.028>
- Wang, L., Stuart, M.E., Lewis, M.A., Ward, R.S., Skirvin, D., Naden, P.S., Collins, A.L., Ascott, M.J., 2016. The changing trend in nitrate concentrations in major aquifers due to historical nitrate loading from agricultural land across England and Wales from 1925 to 2150. *Science of The Total Environment* 542, 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.127>
- Watanabe, N., Bergamaschi, B.A., Loftin, K.A., Meyer, M.T., Harter, T., 2010. Use and Environmental Occurrence of Antibiotics in Freestall Dairy Farms with Manured

- Forage Fields. Environ. Sci. Technol. 44, 6591–6600. <https://doi.org/10.1021/es100834s>
- Wells, M.J.M., 2006. Log DOW: key to understanding and regulating wastewater derived contaminants. Environ. Chem. 3 (6), 439–449
- Wiest L., Vulliet E. (2017) Développement des méthodes d'analyse de métabolites et produits de dégradation du diclofenac et du sulfaméthoxazole, Projet SIPIBEL-RILACT, Livrable 2, 14 p. disponible en ligne (24/03/2020) via <http://www.graie.org/Sipibel/docs/docs-rilact/RILACT-T1.1-L2-ISA-Metabolites.pdf>
- Wilske, C., Suckow, A., Mallast, U., Meier, C., Merchel, S., Merkel, B., Pavetich, S., Rödiger, T., Rugel, G., Sachse, A., Weise, S.M., Siebert, C., 2020. A multi-environmental tracer study to determine groundwater residence times and recharge in a structurally complex multi-aquifer system. Hydrol. Earth Syst. Sci. 24, 249–267. <https://doi.org/10.5194/hess-24-249-2020>
- Winiarski, T., Bedell, J.-P., Delolme, C., Perrodin, Y., 2006. The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin. Hydrogeology Journal 14, 1244–1251. <https://doi.org/10.1007/s10040-006-0073-9>
- Wolf, L., Zwiener, C., Zemann, M., 2012. Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. Science of The Total Environment 430, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.059>
- World Population Prospects: The 2015 Revision, Methodology of the United Nations Population Estimates and Projections, Working Paper No. ESA/P/WP.242, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, United Nations, 2015).
- Yuan, Q., Snow, D.D., Bartelt-Hunt, S.L., 2013. Potential water quality impacts originating from land burial of cattle carcasses. Science of The Total Environment 456–457, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.083>
- Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. Analytical and Bioanalytical Chemistry 396, 273–296. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3244-4>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. Water Research 46, 6683–6692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012>

ANNEXES

Annexe 1 - Vues aériennes des six systèmes d'infiltration des eaux de pluie (SIS) de la région lyonnaise faisant partie de l'OTHU

- Piézomètre amont - Eau souterraine non-impactée par l'infiltration
- Piézomètre aval - Eau souterraine impactée par l'infiltration
- Bac de récupération des eaux de ruissellement

Django Reinhard (DJR)



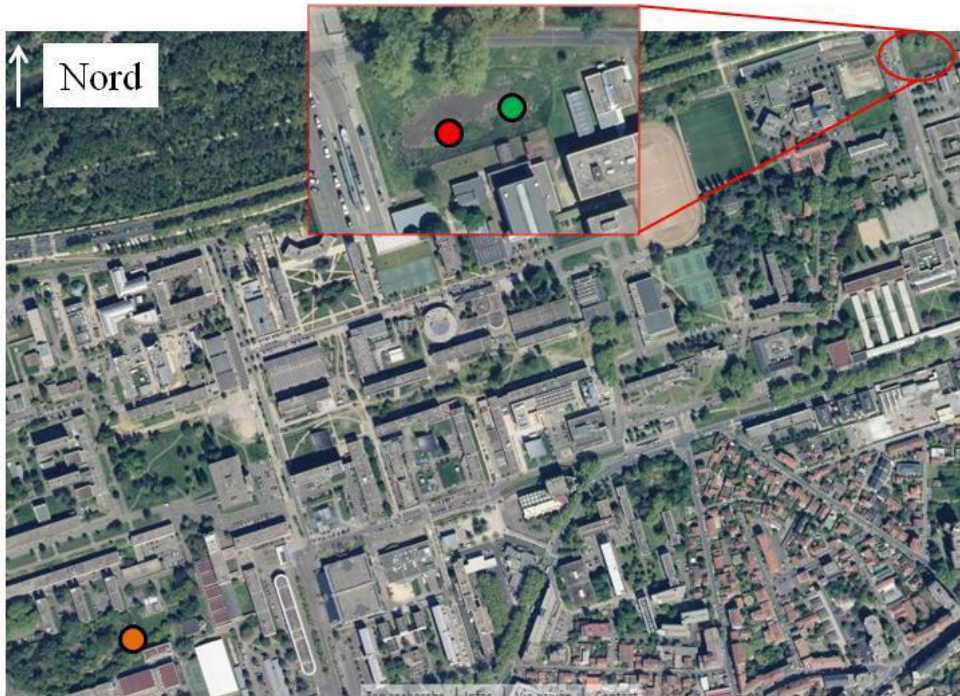
Chemin de Feyzin (FEY)



Grange Blanche (GB)



Campus de l'Université Lyon 1 (IUT)



Minerve (MIN)



Pesselière (PES)



Annexe 2 - Photos des bacs de récupération des eaux de ruissellement



Annexe 3 - Photos du déploiement des ED-based samplers dans les piézomètres et les bacs de récupération des eaux de ruissellement

