

Anthropisation des flux d'eau souterraine et trajectoire environnementale des hydrosystèmes littoraux lagunaires méditerranéens, approche géochimique, isotopique et socio-hydrogéologique sur des sites corses et italiens.

Eléa Crayol

▶ To cite this version:

Eléa Crayol. Anthropisation des flux d'eau souterraine et trajectoire environnementale des hydrosystèmes littoraux lagunaires méditerranéens, approche géochimique, isotopique et socio-hydrogéologique sur des sites corses et italiens.. Sciences de la Terre. Université Pascal Paoli, 2023. Français. NNT : 2023CORT0009 . tel-04882860

HAL Id: tel-04882860 https://theses.hal.science/tel-04882860v1

Submitted on 13 Jan2025

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.



UNIVERSITÉ DE CORSE – PASCAL PAOLI ÉCOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIÉTÉ UMR CNRS 6134 SPE



Thèse présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEURE EN SCIENCES DE L'UNIVERS

Mention : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère

Soutenue publiquement par

ELÉA CRAYOL

Le 06/11/2023

Anthropisation des flux d'eau souterraine et trajectoire environnementale des hydrosystèmes littoraux lagunaires méditerranéens, approche géochimique, isotopique et socio-hydrogéologique sur des sites corses et italiens

Directeurs :

M. Frédéric HUNEAU, Professeur, Université de Corse Mme. Emilie GAREL, Docteure, Université de Corse

Rapporteurs :

Mme Elisa SACCHI, Professeure, Université de Pavie, Italie Mme Corinne LE GAL LA SALLE, Professeure, Université de Nîmes

Jury :

Mme Vanina PASQUALINI, Professeure, Université de Corse Mme Viviana RE, Professeure, Université de Pise, Italie Mme Elisa SACCHI, Professeure, Université de Pavie, Italie Mme Corinne LE GAL LA SALLE, Professeure, Université de Nîmes Mme Emilie GAREL, Docteure – Maître de Conférences, Université de Corse M. Frédéric HUNEAU, Professeur, Université de Corse

Membre invitée :

Mme Marie GARRIDO, Docteure, Office de l'Environnement de la Corse

À u mó babbu, senza tè nunda ùn saria statu pussibile

PRÉFACE

Ce doctorat a été réalisé au sein de l'Unité Mixte de Recherche 6134 SPE (UMR CNRS/Università di Corsica; Science Pour l'Environnement). Les résultats présentés s'inscrivent dans les thématiques de recherche développées au sein du laboratoire d'hydrogéologie de l'UMR SPE 6134, dont les objectifs sont de caractériser le fonctionnement hydrogéologique des bassins versants et des aquifères, en vue d'une gestion raisonnée des ressources en eau en domaine littoral.

Les travaux ont été réalisés grâce à l'obtention d'un contrat doctoral financé par l'Università di Corsica et par la Collectivité de Corse dans le cadre du projet structurant « Gestion et valorisation des Eaux en Méditerranée » de l'UMR SPE 6134.

Cette thèse fait partie intégrante du projet GERHYCO (GEstion raisonnée des Ressources en eau et environnements aquatiques à l'interface montagne-littoral : maintien fonctionnel des services HYdro-écosystémiques insulaires en COrse). Il s'agit d'un projet pluridisciplinaire, développé en partenariat avec différents acteurs du territoire, tels que : l'Université de Corse, l'Office d'Équipement Hydraulique de la Corse (OEHC), la Fédération de la Corse pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique et l'Office de l'Environnement de la Corse (OEC). Ce projet est financé par la Collectivité de Corse et l'État.

Les activités de recherche de ce contrat doctoral ont été accompagnées d'enseignements pédagogiques, et d'activités complémentaires de diffusion de l'information scientifique et technique, au sein du Département des Sciences de la Terre de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de l'Université de Corse.



Pour citer cette thèse :

Crayol, E., 2023. Anthropisation des flux d'eau souterraine et trajectoire environnementale des hydrosystèmes littoraux lagunaires méditerranéens, approche géochimique, isotopique et sociohydrogéologique sur des sites corses et italiens. Thèse de doctorat – Université de Corse Pasquale Paoli. 260p + annexes.

REMERCIEMENTS

Je remercie toutes les personnes et les institutions qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions.

À a mo famiglia è a mi amichi cari, chì sò sempre stati à fiancu à mè, mi circundavanu cù u so amore è a so fiducia. U vostru sustegnu infallibile è a vostra presenza permanente m'anu datu a forza di superà ogni tappa di st'avventura.

RÉSUMÉ

La majorité des hydrosystèmes lagunaires côtiers sont des écosystèmes tributaires des eaux souterraines (GDEs) à forte importance environnementale et socio-économique. La compréhension du rôle des eaux souterraines dans ces socio-hydro-éco-systèmes est essentielle à leur gestion optimale, et demeure encore trop peu connue et sous-étudiée. Le bassin méditerranéen se distingue par une grande diversité d'hydrosystèmes lagunaires, dont la plupart sont très vulnérables et parfois menacés face aux activités anthropiques développées à l'échelle des bassins versants. Cette pression est exacerbée par les effets du changement climatique et les modifications d'occupation des sols. Ces travaux de thèse visent à identifier les actions scientifiques à mettre en place afin d'améliorer la compréhension du fonctionnement hydrogéologique des écosystèmes côtiers, tributaires des eaux souterraines, dans l'objectif de relier leur qualité aux activités anthropiques présentes sur les bassins versants.

Dans ce cadre, cinq hydrosystèmes lagunaires méditerranéens ont été étudiés (Biguglia, Arasu, Santa Ghjulia et Balistra pour la Corse, Le Cesine pour l'Italie), au moyen d'une approche multi-traceurs et transdisciplinaire. Les traceurs géochimiques et les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}O_{H2O}$ et $\delta^{2}H_{H2O}$) ont contribué à la caractérisation de la qualité hydrochimique des eaux, ont permis de préciser les conditions de recharge et le taux d'évaporation dans les lagunes et enfin de développer des modéles de mélange pour quantifier la contribution des eaux souterraines aux lagunes. L'estimation semi-quantitative des temps de résidence des eaux souterraines a été réalisée grâce à la mesure des temps de séjour par le tritium (³H). L'origine des sources de pollutions azotées dans les différentes masses d'eau a été identifiée à l'aide des isotopes stables du nitrate ($\delta^{15}N_{NO3}$ et $\delta^{18}O_{NO3}$) et a aussi permis d'estimer, en reliant avec l'âge de l'eau donnée par le ³H, l'évolution temporelle des legs nitratés ; enfin les polluants organiques émergents (EOCs) ont permis de statuer sur l'état qualitatif des masses d'eau et d'identifier les sources de pollutions menaçant les eaux souterraines et les hydrosystèmes associés.

Pour l'hydrosystème de la lagune de Biguglia, l'approche socio-hydrogéologique a permis de mettre en évidence une double pollution d'origine agricole et domestique correspondant à des usages à la fois passés et présents, mettant en avant la capacité d'archivage de l'aquifère et la présence de legs de pollution transitant des eaux souterraines vers la lagune. L'enquête de terrain au moyen d'un questionnaire a été indispensable pour l'identification précise de ces sources de pollutions.

Une étude hydro-écologique a été menée sur trois petits hydrosystèmes du sud de la Corse. L'urbanisation rapide et sporadique des bassins versants d'Arasu et Santa Ghjulia est à l'origine de flux de pollution nitratés notamment, d'origine domestique provenant d'effluents d'eaux usées. D'un point de vue écologique, ces impacts engendrent une dominance des dinoflagellés, l'émergence d'espèces tolérant le stress parfois potentiellement toxiques, l'augmentation des blooms phytoplanctoniques et des modifications des cycles saisonniers dans les lagunes.

Enfin, la méthodologie croisant les investigations hydrogéologiques avec l'enquête de terrain a été transposée sur la lagune de Le Cesine, un écosystème totalement tributaire des eaux souterraines au sud de l'Italie. Les signatures des isotopes de l'azote indiquent une pollution d'origine agricole, majoritairement issue de l'utilisation d'engrais à base de fumier en lien avec la culture intensive et historique des oliviers, mettant en évidence la capacité d'archivage des eaux souterraines sur le site.

L'ensemble de ces résultats apportent des connaissances nouvelles sur le fonctionnement hydrogéologique des écosystèmes tributaires des eaux souterraines de Méditerranée ; elles permettent de bien mettre en avant la nécessité de prendre en considération les masses d'eau souterraines pour déterminer l'origine et quantifier les flux de pollutions anthropiques et les menaces associées sur les GDEs côtiers. Ces travaux constituent une solide base scientifique et transdisciplinaire pouvant appuyer les politiques publiques et les gestionnaires locaux dans la mise en place de mesures de gestion durables et adaptées aux zones humides de Méditerranée.

MOTS-CLÉS : Hydrosystèmes côtiers · Lagunes · Socio-hydrogéologie · Approche transdisciplinaire · Polluants émergents · Gestion durable et intégrée des zones humides

ABSTRACT

Most of the time, coastal lagoon hydrosystems are groundwater-dependent ecosystems (GDEs) and of major environmental and socio-economic importance. Understanding the role of groundwater in these socio-hydro-ecosystems is essential to their optimal management, but it remains poorly known and understudied. The Mediterranean basin is characterized by a great diversity of coastal lagoon hydrosystems, most of them are highly vulnerable and sometimes threatened by anthropogenic activities at the watershed scale. This pressure is exacerbated by the effects of climate change and land use modifications in time. The aim of this research work is to identify the scientific actions required to improve the understanding of the hydrogeological functioning of coastal ecosystems that depend on groundwater, and to link their water quality with the anthropogenic activities on the watersheds.

In this framework, five Mediterranean lagoon hydrosystems were studied (Biguglia, Arasu, Santa Ghjulia and Balistra for Corsica, Le Cesine for Italy), using a multi-tracer and transdisciplinary approach. Geochemical tracers and stable isotopes of the water molecule ($\delta^{18}O_{H2O}$ et $\delta^{2}H_{H2O}$) were used to characterize the hydrochemical water quality, to determine recharge conditions and evaporation rates in the lagoons, and to develop mixing models to quantify the groundwater contribution to the lagoons. Semi-quantitative estimations of groundwater's' residence times were done using tritium (³H). The origin of nitrate pollution sources in the various water bodies was identified using stable nitrate isotopes ($\delta^{15}N_{NO3}$ et $\delta^{18}O_{NO3}$) and also enabled the temporal evolution of nitrate legacies to be estimated, in conjunction with the age of the water given by measuring water residence time using ³H; finally, emerging organic compounds (EOCs) were used to assess the qualitative status of water bodies and identify the pollution sources threatening groundwater and associated ecosystems.

On Biguglia lagoon hydrosystem, the socio-hydrogeological approach evidenced a pollution source with a two-fold origin, both agricultural and domestic, corresponding to both past and present uses. This highlights the aquifer's storage capacity and the presence of pollution legacies transiting from groundwater towards the lagoon. The field survey using a questionnaire was essential for the precise identification of these pollution sources.

A hydro-ecological study was carried out on three small hydrosystems in southern Corsica. The rapid and sporadic urbanization of the Arasu and Santa Ghjulia watersheds induces nitrate fluxes from domestic origin mainly from wastewater effluents. From an ecological point of view, these impacts lead to the dominance of dinoflagellates, the emergence of stress-tolerant species that are sometimes potentially toxic, an increase of phytoplankton blooms and modifications in the seasonal cycles in the lagoons.

Finally, the methodology combining hydrogeological investigations with field surveys was transposed on the Le Cesine lagoon, which is a total groundwater-dependent ecosystem in southern Italy. Nitrogen isotope signatures indicate pollution mainly from agricultural origin, due to the use of manure fertilizers associated to the intensive and historical cultivation of olive trees in the area, highlighting the groundwater storage capacity of groundwater of the site.

All these results provide new insights on the hydrogeological functioning of groundwaterdependent ecosystems in the Mediterranean, and highlight the need to take groundwater bodies into consideration when determining the origin and quantifying anthropogenic pollution flows and associated threats to coastal GDEs. This work therefore constitutes a solid scientific and transdisciplinary basis that can support public policies and help local stakeholders in implementing sustainable management measures adapted to Mediterranean wetlands.

KEY-WORDS: Coastal hydrosystems \cdot Lagoons \cdot Socio-hydrogeology \cdot Transdisciplinary approach \cdot Emerging pollutants \cdot Sustainable and integrated wetland management

RESTRETTU

A maiò parte di l'idrosistemi di e lagune costiere sò ecosistemi dipenditi di l'acque sotterranee (GDEs) di grande primura ambientale è socio-ecunomica. La capiscitura di u rollu di l'acque suttarrània in questi socio-idro-ecosistemi hè essenziale per a so gestione ottima, è ferma ancu troppu pocu cunnisciuta è pocu studiata. U bacinu mediterraneu si sfarenzià per una grande diversità di l'idrosistemi lagunari, a maiò parte assai vulnerabile è à volte minacciati di fronte à l'attività antrupugeniche sviluppate à a scala di u bacinu. Sta pressione hè aggravata da l'effetti di u cambiamentu climaticu è i cambiamenti in l'usu di a terra. Stu travagliu di tesi hà u scopu di identificà l'azzioni scientifiche da mette in opera per migliurà a cunniscenza di u funziunamentu idrogeologicu di l'ecosistemi custieri, dipendenti di l'acqua freatica, cù u scopu di ligà a so qualità à l'attività antropogeniche prisenti in i bacini.

In stu cuntestu sò stati studiati cinque idrosistemi lagunari mediterranei (Biguglia, Arasu, Santa Ghjulia è Balistra per a Corsica, Le Cesine per l'Italia), cù una dimarchja multitraccia è transdisciplinaria. Indìzii geochimici è isotopi stabili di a molècula d'acqua ($\delta^{18}O_{H2O}$ et $\delta^{2}H_{H2O}$) anu cuntribuitu à a caratterizazione di a qualità idrochimica di l'acqua, anu permessu di specificà e cundizioni di ricarica è a rata di evaporazione in e lagune è infine di sviluppà mudelli di mìschiu per quantificà a cuntribuzione di l'acque sotterranee à e lagune. A stima semi-quantitativa di i tempi di residenza di l'acquae sotterranee hè stata misurata da u tritium (³H). L'origine di e surghjenti di a contaminazione di nitrogenu in i diversi corpi d'acqua hè stata identificata cù isotopi stabili di nitrati ($\delta^{15}N_{NO3}$ et $\delta^{18}O_{NO3}$) è hà ancu permessu à stimà, grazia à a misurazione di i tempi di residenza di l'acqua cù u ³H, l'evoluzione tempurale di i legati di nitrati; infine, i contaminanti organici emergenti (EOC) anu permessu di decide di u statu qualitatiu di i corpi d'acqua è di identificà e surghjenti di inquinamentu minaccianti di l'acqua freatica è di l'idrosistemi assuciati.

Per l'idrosistema lagunare di Biguglia, l'approcciu socio-idrogeòlogicu hà permessu di mette in risaltu una doppia inquinazione d'origine agricula è domestica currispondente à l'usi passati è attuali, mette in risaltu a capacità d'archiviazione di l'acquiferu è a prisenza di legati di contaminazione chì transitanu da l'acque sotterranee à a laguna. L'inchiesta di terrenu per mezu di un quistionariu era indispensabile per l'identificazione precisa di sti surghjenti di contaminazione.

Un studiu idroecologicu hè statu fattu nant'à trè picculi idrosistemi in u sudu di a Corsica. L'urbanisazione rapida è sporadica di i bacini di Arasu è di Santa Ghjulia hè a surghjente di i flussi di nitrati di inquinamentu domesticu da e scariche d'acqua. Da un puntu di vista ecologicu, sti impatti portanu à una duminenza di i dinoflagelati, à l'emergenza di spezie tolleranti à u stress à volte potenzialmente tossiche, à un aumentu di i fiori di fitoplancton è à i cambiamenti di i cicli staghjunali in e lagune.

Infine, a metodulugia chì combina l'investigazioni idrogeulogiche cù l'indagine di u campu hè stata trasposta à a laguna di Le Cesine, un ecosistema totalmente dipendente di l'acque sotterranee in el sudu di l'Italia. E signature isotopi di nitrogenu indicanu a contaminazione di l'urigine campagnolà, soprattuttu da l'usu di fertilizzanti basati in pattume cù u cultivo intensivu è storicu di l'alivi, chì mette in risaltu a capacità d'archiviu di l'acque sotterranee in u situ.

Tutti issi risultati furniscenu cunniscenze novi nantu à u funziunamentu idrogeologicu di l'ecosistema dipendente da l'acqua di u Mediterraniu, permettenu di mette in risaltu l'esigenza di piglià in contu e massi d'acqua freatica per determinà l'origine è quantificà i flussi di a contaminazione antrupugenica è e minacce assuciate pè i GDE custieri. Stu travagliu custituisce una solida basa scientifica è transdisciplinaria chì pò sustene e pulitiche publiche è i gestori lucali in a messa in opera di misure di gestione à longu andà adattate à i zoni umidi mediterranei.

PAROLE CHIAVE : Idrosistemi costiere · Stagni · Socio-idrogeulugia · Approcciu transdisciplinariu-Inquinanti emergenti · Gestione sustenibile è integrata di e zone umide

RIASSUNTO

La maggior parte degli idrosistemi lagunari costieri consiste in ecosistemi dipendenti dalle acque sotterranee (GDEs) di grande importanza ambientale e socio-economica. La comprensione del ruolo delle acque sotterranee in questi socio-idro-ecosistemi è fondamentale per la loro gestione ottimale, ma resta ancora troppo poco conosciuta e studiata. Il bacino del Mediterraneo si distingue per una grande diversità di idrosistemi lagunari, di cui la maggior parte è altamente vulnerabile e in alcuni casi sottoposta a minacce legate alle attività antropiche che si sviluppano a livello dei bacini idrografici. Questa pressione è esacerbata dagli effetti del cambiamento climatico e dalle modificazioni nell'uso di suolo. I lavori in questa tesi mirano a identificare le azioni scientifiche da mettere in atto al fine di migliorare la comprensione del funzionamento idrogeologico degli ecosistemi costieri, dipendenti dalle acque sotterranee, con l'obiettivo di legare la loro qualità alle attività antropiche presenti sui loro bacini idrografici.

In questo contesto, cinque idrosistemi lagunari mediterranei sono stati studiati (Biguglia, Arasu, Santa Ghjulia e Balistra per la Corsica, Le Cesine per l'Italia), attraverso un approccio multitracciante e transdisciplinare. I traccianti geochimici e gli isotopi stabili della molecola dell'acqua ($\delta^{18}O_{H2O}$ et $\delta^{2}H_{H2O}$) hanno contribuito alla caratterizzazione della qualità idrochimica delle acque e hanno permesso di precisare le condizioni di ricarica e il tasso di evaporazione nelle lagune e di sviluppare infine dei modelli di miscelazione per quantificare la contribuzione delle acque sotterranee alle lagune. La stima semi-quantitativa dei tempi di residenza delle acque sotterranee è stata misurata tramite il trizio (³H). L'origine delle sorgenti di inquinamento da azoto nelle differenti masse d'acqua è stata identificare, in collegamento con l'età dell'acqua data dal ³H, l'evoluzione temporale dei nitrati accumulati dal passato; infine, gli inquinanti organici emergenti (EOCs) hanno permesso di determinare lo stato di qualità delle masse d'acqua e di identificare le sorgenti di inquinamento che minacciano le acque sotterranee e gli idrosistemi ad esse associati.

Per l'idrosistema della laguna di Biguglia, l'approccio socio-idrogeologico ha permesso di mettere in evidenza un doppio inquinamento di orgine agricola e domestica corrispondente a degli usi sia passati che attuali, evidenziando la capacità di stoccaggio della falda acquifera e la presenza di un inquinamento storico, transitante dalle acque sotterranee verso la laguna. La ricerca sul campo tramite questionario è stata indispensabile per l'identificazione precisa delle sorgenti di inquinamento.

Uno studio idro-ecologico è stato realizzato su tre piccoli idrosistemi del sud della Corsica. La rapida e sporadica urbanizzazione dei bacini idrografici di Arasu e Santa Ghjulia è alla base dei flussi di nitrati di inquinamento d'origine domestica provenienti da effluenti delle acque reflue. Da un punto di vista ecologico, questi impatti generano una dominanza dei dinoflagellati, l'emergenza di specie tolleranti lo stress e talvolta potenzialmente tossiche, l'aumento dei bloom fitoplanctonici e delle modificazioni dei cicli stagionali nelle lagune.

Infine, la metodologia combinante le investigazioni idrogeologiche con le interviste sul campo è stata trasposta sulla laguna di Le Cesine, un ecosistema completamente dipendente dalle acque sotterranee nel sud dell'Italia. Le firme degli isotopi dell'azoto indicano un inquinamento di origine agricola, principalmente derivante dall'utilizzo di fertilizzanti a base di concime legato alla coltivazione intensiva e storica degli olivi, mettendo in evidenza la capacità di stoccaggio delle acque sotterranee del sito.

L'insieme di questi risultati apporta delle nuove conoscenze sul funzionamento idrogeologico degli ecostemi dipendenti dalle acque sotterranee del Mediterraneo, che permettono di evidenziare nettamente la necessità di prendere in considerazione i corpi idrici sotterranei per determinare l'origine e quantificare i flussi dell'inquinamento antropico e le minacce associate sui GDEs costieri. Questi lavori costituiscono una solida base scientifica e transdisciplinare che potrà assistere le politiche pubbliche e i gestori locali nella messa in atto di misure di gestione sostenibili e adattate alle zone umide del Mediterraneo.

PAROLE CHIAVE : Idrosistemi costieri · Lagune · Socio-idrogeologia · Approccio transdisciplinare · Inquinanti emegenti · Gestione sostenibile e integrata delle zone umide

PUBLICATIONS PARUES

- Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Mattei, A., Santoni, S., Pasqualini, V., Re, V., 2023. Socio-hydrogeological survey and assessment of organic pollutants to highlight and trace back pollution fluxes threatening a coastal groundwater-dependent ecosystem. *Science of the Total Environment, 165343.* <u>https://doi.org.insis.bib.cnrs.fr/10.1016/j.scitotenv.2023.165343</u>
- Ligorini, V., Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Malet, N., Garrido, M., Simon, L., Cecchi, P., Pasqualini, V., 2023. Small Mediterranean coastal Lagoons Under Threat: Hydro-ecological Disturbances and Local Anthropogenic Pressures (Size Matters). *Estuaries and Coasts*. <u>https://doi.org/10.1007/s12237-023-01182-1</u>
- Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Zuffianò, L.E., Limoni, P., Romanazzi, A., Mattei, A., Re, V., Knoeller, K., Polemio, M., 2024. Investigating pollution input to coastal groundwater-dependent ecosystems in dry Mediterranean agricultural regions. *Science* of the Total Environment, 176015. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176015</u>

PUBLICATIONS EN PRÉPARATION

• Crayol, E., Ligorini, V., Huneau, F., Garel, E., Mattei, A., Knoeller, K., Santoni, S., Pasqualini, V., (in preparation for Journal of Contaminant Hydrology). Connection of small Mediterranean coastal lagoons to surface and groundwater at the watershed scale, impact on their hydro-ecological conditions.

CONFÉRENCES ET SÉMINAIRES

CA : Communication par affiche (poster) ; CO : Communication orale

<u>1ére année de thèse</u>

Crayol E., 2021. « Hydrosystèmes lagunaires méditerranéens et eaux souterraines ». Journée des Doctorants 2021, [CA], UMR SPE 6134, Laboratoire Hydrogéologie, Corte.

Crayol E., 2021. Présentation de l'hydrogéologie et de la recherche à l'Université de Corse sous forme de retour d'expérience auprès de la classe de terminale du lycée de Corte. Diffusion de l'information scientifique et technique, 5 mai 2021, [CO], Corte.

Crayol E., 2021. Visioconférence sur les « Hydrosystèmes lagunaires méditerranéens et eaux souterraines ». Rendez-vous des doctorants, 12 juillet 2021, [CO], Corte.

<u>2ème année de thèse</u>

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., « Approche sociohydrogéologique pour l'identification des flux de contaminants vers les hydrosystèmes lagunaires méditerranéens ». Séminaire du LabEx CNRS DRIIHM 2021, 6-8 septembre, [CA], Toulouse. **Prix de poster attribué par le conseil scientifique**

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Pasqualini V., « Projet SOHY-LAG : Approche intégrée SOcio-Hydrogéologique pour la préservation des hydrosystèmes littoraux tributaires des eaux souterraines, application à la LAGune de Biguglia (Haute-Corse) ». Séminaire annuel de l'Observatoire CNRS Homme-Milieux Littoral Méditerranéen (OHM-LM), 30 septembre-1^{er} octobre 2021, [CO], Marseille.

Crayol E., Huneau F., Garel E., Mattei A., Santoni S., « Fonctionnement hydrogéologique des systèmes lagunaires méditerranéens et anthropisation des territoires, exemples du sud de la Corse ». RST 2021, 1-5 novembre 2021 [CO], Lyon.

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., « Sociohydrogeological approach to identify contaminant fluxes towards groundwater-dependent hydrosystems, case of the Biguglia lagoon (Corsica, France) ». European Geosciences Union (EGU), 23-27 mai 2022, [CO virtuelle], Vienne.

Crayol E., Huneau F., Garel E., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., « Contaminants of emerging concerns in groundwater as tracers of anthropization to small Mediterranean lagoons hydrosystems ». International association of hydrological sciences (IAHS), 29 mai-3 juin 2022, [CA], Montpellier.

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., « Using sociohydrogeology to identify pollutant fluxes toward groundwater within a highly anthropized coastal hydrosystem ». International association of hydrological sciences (IAHS), 29 mai-3 juin 2022, [CO], Montpellier.

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., «Socio-Hydrogeological approach to identify pollutant fluxes on a highly anthropized coastal groundwater dependent ecosystem». Conférence internationale, les eaux souterraines, clé des objectifs de développement durable, 18-20 mai 2022, [CA], Paris.

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., « Les polluants émergents présents dans les eaux souterraines comme traceurs des flux d'anthropisation vers de petits hydrosystèmes lagunaires méditerranéens ». 5^e JILO. Science, gestion et société autour des écosystèmes aquatiques : des sources à la mer, 10-13 octobre 2022, [CO], Corte.

Crayol E., 2022. « Mise en place d'une approche socio-hydrogéologique pour déterminer l'origine des flux de polluants dans les écosystèmes tributaires des eaux souterraines ». Journée des Doctorants 14 juin 2022, [CA], UMR SPE 6134, Laboratoire Hydrogéologie, Corte.

Crayol E., 2022. Présentation de l'hydrogéologie et de la recherche à l'Université de Corse sous forme de retour d'expérience auprès de la classe de terminale du lycée de Balagne. Diffusion de l'information scientifique et technique, 19 mai 2022, [CO], Corte.

Crayol E., 2022. « Mise en place d'une approche socio-hydrogéologique pour déterminer l'origine des flux de polluants dans les écosystèmes tributaires des eaux souterraines ». Journée des Doctorants 14 juin 2022, [CA], UMR SPE 6134, Laboratoire Hydrogéologie, Corte. **Prix du poster attribué par l'École Doctorale**

Crayol E., 2022. Visioconférence sur la « Trajectoire des legs polluants des eaux souterraines vers les lagunes : cas de l'hydrosystème de Biguglia ». Rendez-vous des doctorants, 11 juillet 2022, [CO], Corte.

<u>3ème année de thèse</u>

Crayol E., Huneau F., Garel E., Re V., Mattei A., Santoni S., Pasqualini V., « Les polluants émergents présents dans les eaux souterraines comme traceurs des flux d'anthropisation vers de petits hydrosystèmes lagunaires méditerranéens ». 5e JILO. Science, gestion et société autour des écosystèmes aquatiques : des sources à la mer, 10-13 octobre 2022, [CO], Corte.

Crayol E., 2023. Conférence sur les « Legs polluants des eaux souterraines vers les lagunes : cas de l'hydrosystèmes Corses et Italiens ». Rendez-vous des doctorants, 13 mars 2023, [CO], Corte.

Crayol E., 2023. « Approche socio-hydrogéologique innovante pour l'identification des flux de pollutions menaçant les hydrosystèmes méditerranéens : cas de la lagune de Biguglia ». Journée des Doctorants 15 juin 2023, [CO], UMR SPE 6134, Laboratoire Hydrogéologie, Corte.

Crayol E., 2023. « Flux anthropisés souterrains et qualité des milieux lagunaires côtiers ». COPIL du projet GERHYCO, 27 juillet 2023, [CO], UMR SPE 6134, Laboratoire Hydrogéologie, Corte.

SOMMAIRE

SOMMAIRE
Table des figures
Liste des tableauxXXVI
INTRODUCTION1
1.Contexte général
2. Enjeux de l'étude
3. Objectifs et organisation de la thèse
CHAPITRE I Définitions, connaissances et éléments de gestion sur les écosystèmes tributaires des eaux souterraines et les hydrosystèmes côtiers
1.Les écosystèmes tributaires des eaux souterraines : modèles d'étude11
1.1 Définitions11
1.2. La diversité des écosystèmes tributaires des eaux souterraines
1.3. Techniques d'identification des GDEs14
1.4. GDEs à l'échelle mondiale : présents mais peu connus 15
1.5. Vulnérabilité des eaux souterraines impactant les écosystèmes tributaires16
2. Le cas particulier des GDEs côtiers
2.1. Différents types de GDEs côtiers25
2.2. Les lagunes côtières, définition et services écosystémiques
2.3. Le rôle vital des eaux souterraines pour les GDEs côtiers et les menaces associées. 27
2.4. Les GDEs côtiers méditerranéens
2.5. Mesures de gestion et considérations des GDEs côtiers
2.6. Vers une compréhension globale pour une meilleure gestion des GDEs côtiers 34
3. Les GDEs côtiers de Corse
3.1. La Corse en tant qu'observatoire méditerranéen
4. Rappel des enjeux de l'étude
CHAPITRE II Stratégie d'investigation et présentation des sites d'étude
2.1. La stratégie globale
2.2. Présentation des sites d'étude
2.3. Synthèse récapitulative des cinq hydrosystèmes étudiés
2.4. Méthodologie analytique69
2.5. L'approche socio-hydrogéologique73

CHAPITRE III Socio-hydrogeological survey and assessment of organic pollutants to highligh and trace back pollution fluxes threatening a coastal groundwater-dependent ecosystem7
Contexte général et résumé
1.Introduction
2. Study site
3. Methods
4. Results and discussions
5. Science-based implications for the sustainable management of groundwater resource
6.Conclusions
CHAPITRE IV Connection of small Mediterranean coastal lagoons to surface and groundwate at the watershed scale, impact on their hydro-ecological conditions
Contexte général et résumé 104
1.Introduction
2. Study sites
3. Methods
4. Results
5. A methodology for the functioning characterization of every coastal GDEs
6. Hydro-ecological watershed management implications
7. Conclusions
CHAPITRE V Pollution fluxes to coastal groundwater-dependent ecosystem in dry Mediterranean agricultural region
Contexte général et résumé139
1.Introduction
2.Study site
3.Methods
4. Results and discussion
5. Conclusions
DISCUSSION
1.Le développement d'une méthodologie transposable aux GDEs côtiers
2. Lien entre la qualité des eaux souterraines et la dégradation des milieux
3.Pertinence de la socio-hydrogéologie
4. Vers une gestion durable et intégrée des hydrosystèmes lagunaires méditerranéens. 19
CONCLUSION GÉNÉRALE
PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES BIBIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXE I Questionnaire de socio-hydrogéologie développé sur la plaine a	lluviale du bassin
versant de la lagune de Biguglia	

Table des figures

Figure 1: Diversité des écosystèmes terrestres, côtiers et marins dépendant des eaux souterraines de manière permanente ou intermittente (UNESCO, 2022)
<i>Figure 2: Nombre d'études scientifiques menées sur les GDEs dans les différents pays du monde</i>
Figure 3: Schéma des infiltrations de pollution à l'échelle d'un bassin versant dans les eaux souterraines et l'écosystème lagunaire connecté
Figure 4: Principales sources diffuses de pollution des eaux souterraines à l'échelle mondiale,
en fonction des principaux types d'occupation des sols, créé d'après Burri et al., 2019 18 Figure 5: Consommations annuelles d'engrais par pays en 2018 (Banque Mondiale 2022)
(Verma et al., 2023)
<i>Figure 6: Utilisation totale de pesticides mesurée en tonne par pays pour l'année 2020, modifié d'après (FAO, 2022; Ritchie et al., 2022)</i>
Figure 7: Schéma synthétique de la vulnérabilité des eaux souterraines induite par des facteurs anthropiques et de changement climatique, crée d'après (Famiglietti, 2014; Kløve et al., 2014)
Figure 8: Schéma des différents services écosystémiques fournis par les GDEs côtiers, modifié d'après (Ligorini, 2023)
Figure 9: Principales zones lagunaires sur le littoral mondial (Barnes, 2001)
Figure 10: Forte densité de lagunes en Méditerranée, en bleu les principales lagunes. Carte élaborée d'après (Perennou et al., 2018, 2020)
Figure 11: Schéma simplifié d'un socio-écosystème, mêlant des paramètres sociaux et hydrogéologiques, réalisé d'après (Re, 2015; Redman et al., 2004)
Figure 12: Localisation des lagunes de Corse. Mise en évidence des plus grandes lagunes suivies dans le cadre de la DCE. Modifié d'après les données fournies par le Pôle Relais
Lagunes Méditerranéennes – Tour du Valat 13
Figure 15: Representation simplifiee des cinq sites à études Mediterraneens choisis dans le cadre de ces travaux de thèse. En rouge les bassins versants, en bleu les lagunes
agricole et des contreforts schisteux, 2) Lagune de Biguglia dans sa partie nord, 3) La lagune et la plaine urbanisée (A) le grau au nord
Figure 15:Localisation du bassin versant de la lagune de Biguglia, b) présentation simplifiée
<i>de la géologie régionale et c) occupation des sols sur la plaine de la Marana avec la localisation des points de prélèvement</i> 45
Figure 16:Diagramme ombrothermique de Bastia fait à partir des normales mesurées à la
station Météo France de Bastia entre 1950 et 2021
Météo France de Bastia entre 1940 et 2021
Figure 18: Carte piézométrique de l'aquifère de la plaine de la Marana, modifiée d'après (Erostate et al., 2019), basée sur des mesures faites en avril 2015
Figure 19:Localisation des trois bassins versants, présentation simplifiée de la géologie régionale et localisation des points de prélèvement

Figure 20:Bassin versant de la lagune d'Arasu en arrière-plan et lagune et lido au premierplan, 2) bassin le plus à l'est de la lagune, 3) chemin de terre entre les deux bassins les plus à l'est de la lagune, les bassins communiquent par des buses situées sous le chemin, 4) grau situé Figure 21:1) Plaine agricole en amont de la lagune de Santa Ghjulia, la lagune en arrièreplan, 2) grau et lido avec infrastructures touristiques, ©Corsica Kallisté, 3) et 4) sources en amont du bassin versant, 5) ancien puits du Conservatoire du littoral sur la plaine alluviale en Figure 22:1) Lagune de Balistra et son grau, 2) Partie terminale de la rivière Francolu, juste avant exutoire dans la lagune, 3) Vue aérienne de la lagune de Balistra avec le Francolu © Xavier Lorenzi, 4) Le Francolu en amont de la lagune à proximité de champs et pâturages. 54 Figure 23:Localisation des trois bassins versants, présentation simplifiée de la géologie Figure 24:Diagrammes ombrothermiques des stations Météo France La Chiappa et Cap Figure 25: Evolution des précipitations et de la température moyennes annuelles à la station Figure 26: Localisation du site de Le Cesine, occupation des sols et localisation des points de Figure 27:Diagramme ombrothermique de la station météo de Lecce, à partir des normales Figure 28: Evolution des précipitations et de la température moyennes annuelles à la station *de Lecce entre 2014 et 2022.......*62 *Figure 29 : Lagune de Le Cesine séparée de la Mer Adriatique par un fin cordon sableux, 2)* Échantillonnage d'un forage dans une partie du site où les oliviers ont été décimés par la bactérie Xylella fastidiosa, 3) Enquête de socio-hydrogéologie dans une des rares bâtisses habitées, 4) Petite activité agricole de maraichage sur la zone, au milieu des oliviers épargnés, 5) puits typiques en roche calcaire présents sur le site et faisant partie des points échantillonnés *Figure 30 : a) Carte lithologique et localisation des points de prélèvement d'eau : (1)puits de* surveillance; (2)point de prélèvement point d'échantillonnage; (3)courbe de niveau (m audessus du niveau de la mer); (4)drain artificiel; (5)axe de la coupe transversale; (6)lagunes; (7) sable fin et argile limoneuse; (8) calcarénite et sable; (9) calcaire blanchâtre et calcarénite et argile silteuse; b) Coupe lithologique et hydrogéologique schématique ; (10)calcarénite et sable; (11)sable fin et argile limoneuse; (12)calcaire blanchâtre et calcarénite; (13)vert foncé (A) et argile brune (B); (14)calcarénite fine; (15) calcaire Mésozoïque; (16)aquifère superficiel; (17)aquifère intermédiaire; (18)aquifère profond; (19)Infiltration des précipitation ;, (20)sens d'écoulement ; (21)faille ; (22)piézomètre ; c) log stratigraphique et Figure 31:Carte piézométrique de l'hydrosystème de Le Cesine issue de deux campagnes de terrain réalisées en février et juillet 2020 par les hydrogéologues du CNR de Bari......65 Figure 32: Structure et sections du questionnaire semi-structuré. Informations extraites des Figure 33: Schèma de synthèse de la méthodologie utilisée au cours de ces travaux de thèse,

Figure 34: Schèma des liens existants entre la qualité des GDEs, l'occupation des	sols à
l'échelle du bassin versant et la qualité des eaux souterraines	188
Figure 35: Synthèse des avantages et inconvénients résultant de la mise en place	e d'une
approche socio-hydrogéologique	190
Figure 36: Schèma des principaux freins et défis à la mise en place de politiques de	gestion
durables et intégrées aux GDEs Méditerranéens	193

Liste des tableaux

Tableau 1: Synthèse des points d'échantillonnage, de leur nature, leur emplacement et des
prélèvements faits ainsi que de la diffusion du questionnaire. Les coordonnées sont en degrés
décimaux. x : présence
Tableau 2: Récapitulatif de la superficie des bassins versant, des lagunes ainsi que des statuts
de protection et des propriétaires. CdL : Conservatoire du littoral
Tableau 3: Synthèse des points d'échantillonnage, de leur nature, leur emplacement et des
prélèvements faits. Les coordonnées sont en degrés décimaux. x : présence
Tableau 4: Synthèse des points d'échantillonnage sur Le Cesine, de leur nature, leur
emplacement et des prélèvements faits. Les coordonnées sont en degrés décimaux. x : présence
Tableau 5: Synthèse des différentes caractéristiques des cinq sites étudiés

INTRODUCTION

1.Contexte général

Les écosystèmes tributaires des eaux souterraines, « Groundwater Dependent Ecosystems » (GDEs) en anglais, peuvent être définis comme des écosystèmes dont la composition, la structure ou les fonctions, reposent en partie sur un apport en eau souterraine. Cet apport peut être permanent ou intermittent, il peut également varier dans l'espace et le temps entre les individus, les espèces ou encore les communautés (Richardson et al., 2011). Il existe de nombreux types d'écosystèmes tributaires des eaux souterraines à travers le monde, tels que ceux situés sur les zones littorales, comprenant les lagunes notamment. Ces dernières sont définies comme des masses d'eau saumâtres, généralement parallèles à la côte, séparées de la mer par un lido et recevant des apports d'eau marine via un grau et des apports d'eau douce via leurs connexions avec le bassin versant (Kjerfve, 1994). Elles sont largement répandues à l'échelle mondiale, occupant 13% des littoraux, allant des milieux arides aux milieux humides (Barnes, 1980) et sont depuis longtemps identifiées comme étant dépendantes des eaux souterraines (Kjerfve and Magill, 1989; Kløve et al., 2011).

Le bassin méditerranéen est une des régions les plus estimées pour sa diversité écosystémique et où la densité de GDEs est particulièrement importante. C'est aussi une région où de multiples pressions agissent simultanément, pesant sur les ressources naturelles et particulièrement sur les ressources hydriques de surface et souterraines. En effet, l'importance des eaux souterraines est exacerbée dans les régions côtières sous climat méditerranéen aride ou semi-aride, qui souffrent de stress hydrique lorsque les eaux de surface sont temporairement indisponibles. Dans ces régions, le manque d'eau de surface est combiné à de fortes pressions anthropiques croissantes, telles que la surexploitation des ressources hydriques pour des fins agricoles, industrielles et domestiques, l'intensification de l'agriculture et de l'élevage sur les plaines, la forte attractivité des littoraux associée à une forte croissance démographique et économique, la pression touristique et l'étalement urbain. Ces pressions sont intensifiées sous l'effet du changement climatique, la Méditerranée étant considérée comme un haut lieu en termes de variabilité climatique, ainsi que dans les modifications d'occupation des sols. Toutes ces pressions impactent les ressources naturelles, induisant des fragmentations, dégradations et pertes d'habitats au niveau des zones côtières. Les activités anthropiques menées à l'échelle des bassins versants dégradent la quantité et la qualité des eaux de surface, souterraines et des écosystèmes qui en dépendent par des flux de pollutions d'origines diverses, pouvant aussi conduire à l'eutrophisation des milieux via des excès d'apports en nutriments.

Les écosystèmes côtiers, tributaires des eaux souterraines, sont essentiels et vitaux mais face à ces pressions croissantes, la compréhension de leur fonctionnement, pourtant indispensable à leur bonne gestion, est encore marginalisée. D'une manière générale, le rôle des eaux souterraines approvisionnant les écosystèmes est peu documenté, de même que le lien entre la qualité écologique et chimique de ces GDEs et le rôle des eaux souterraines est souvent peu étudié et peu investigué. Ceci peut s'expliquer en partie par la nature invisible des ressources souterraines qui tendent à être sous-estimées, voire non prises en compte. En effet, les eaux souterraines peuvent jouer le rôle de vecteur de pollutions, actuelles ou passées (legs polluants) vers les écosystèmes qui en dépendent. Dans la compréhension des systèmes, il est donc nécessaire de considérer les temps de résidence des eaux souterraines, qu'ils soient courts ou longs, leur capacité d'archivage des pollutions et en parallèle la persistance des polluants dans les environnements aquatiques et le sol.

Parmi les nombreux types de GDEs en Méditerranée, les zones de transition situées sur les littoraux telles que les lagunes côtières, se distinguent par leur importance écologique et économique. Elles sont particulièrement sensibles, notamment de par leur position dans le paysage, à l'interface entre le milieu continental et le milieu marin. Cette caractéristique fait d'elles des milieux remarquables et essentiels, d'un point de vue écologique et socio-économique, particulièrement par les nombreux services écosystémiques qu'elles fournissent et dont la société humaine tire profit. Mais elles sont également très fragiles et vulnérables face aux pressions exercées sur les littoraux et à l'échelle des bassins versants, accentuées par le fait qu'elles se situent souvent à l'exutoire de ces bassins versants, en zone de plaine.

Ce manque de suivi sur le long terme, de données et d'investigations scientifiques, concernant l'impact de la qualité des eaux souterraines vers les écosystèmes tributaires, induit des problèmes et des incohérences de gestion. Étant donné le caractère unique de chaque GDEs côtier et la complexité des échanges entre toutes les masses d'eau du bassin versant, les systèmes doivent être appréhendés en tant que continuum. Il est donc primordial de comprendre le fonctionnement des hydrosystèmes côtiers tributaires des eaux souterraines dans leur ensemble, en intégrant le bassin versant, les occupations des sols passées et actuelles et la population dans les études écologiques et hydrogéologiques, afin de mettre en place des mesures de gestion et protection durables et adaptées aux zones humides de Méditerranée.

2. Enjeux de l'étude

La Corse se distingue en Méditerranée par son nombre et sa diversité de lagunes côtières, la majorité d'entre elles étant encore peu dégradée par les activités anthropiques, conférant à l'île une richesse écologique notable qui contribue, entre autres, à l'attractivité du littoral. En effet, la Corse compte plus de 95 zones humides réparties sur 1000 km de côtes avec environ 80% de la population de l'île vivant sur le littoral. Ainsi, des menaces croissantes pèsent sur ces systèmes lagunaires, telles que l'urbanisation des côtes, la pression touristique de certains secteurs ou encore l'agriculture en plaine. Ce contexte permet d'identifier la Corse comme un site représentatif du littoral méditerranéen.

La majeure partie des lagunes côtières de Corse se situe sur la façade orientale, comprenant notamment la plus grande zone humide de l'île, la lagune de Biguglia. L'intérêt environnemental de cette dernière est reconnu puisqu'il s'agit d'un site RAMSAR, Natura 2000 et d'une Réserve Naturelle. Le site est également doté d'un Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE), cet outil doit permettre d'atteindre le bon état écologique des masses d'eau, fixé par la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE). Néanmoins, toutes ces mesures de gestion et protection n'ont pas suffi à préserver la lagune des dégradations, induites par sa proximité avec l'urbanisation rapide la ville de Bastia et des communes alentours et par les activités agricoles situées sur la plaine environnante.

Malgré une volonté forte de préservation du site, le lien entre les dégradations de qualité des masses d'eau et les eaux souterraines demeure insuffisant et non systématique. De précédents travaux ont identifié la lagune comme étant tributaire des eaux souterraines et ont appuyé leur rôle en tant que vecteur de pollution. Néanmoins, il restait à identifier précisément les sources de pollutions domestiques actuelles et remonter à l'origine des legs polluants nitratés et de

pesticides, archivés dans les eaux souterraines, pour compléter la compréhension de l'hydrosystème et permettre une gestion environnementale optimale.

À la différence de cette grande zone humide, la majorité des lagunes de Corse sont de petites surfaces et principalement situées sur la côte est et dans le sud de l'île. En raison de leur petite taille, ces lagunes sont généralement exclues des normes de gestion telles que la DCE. L'intérêt qui leur est porté est moindre, causant un manque de données et de suivi scientifique. Leur fonctionnement et l'état qualitatif de ces lagunes demeurent donc méconnus, ne permettant pas la mise en place de mesures de gestion efficientes.

C'est le cas pour les lagunes d'Arasu, de Santa Ghjulia et de Balistra, pourtant ces systèmes présentent un intérêt environnemental puisque ce sont au minimum des sites Natura 2000 et que les services écosystémiques qu'elles fournissent sont considérés au même titre que ceux des plus grands systèmes. En conséquence, l'intérêt des gestionnaires envers ces systèmes s'est accentué, manifestant un besoin de compréhension des fonctionnements hydrogéologiques et écologiques dans leur continuum et de statuer sur l'état qualitatif des masses d'eau en lien avec les pressions exercées à l'échelle des bassins versants, qu'elles soient passées ou actuelles.

En considérant seulement ces trois lagunes, elles présentent entre elles une large diversité géomorphologique, géologique, hydrogéologique, de niveau d'urbanisation et d'occupation des sols et de fréquentation touristique. Ces différences peuvent être extrapolées aux autres lagunes de petites tailles.

Ainsi, la diversité de lagunes et de contextes en Corse font de l'île un territoire sentinelle pour l'étude hydrogéologique des bassins versants de lagunes méditerranéennes. Le contexte est propice à l'élaboration d'une méthodologie permettant de comprendre le fonctionnement de ces hydro-éco-socio-systèmes, d'identifier les flux de pollution et leurs sources actuelles et passées lorsqu'elles sont traçables, afin de connaître les pressions à maitriser pour pouvoir statuer sur la qualité des masses d'eau des bassins versants et de caractériser la sensibilité des hydrosystèmes face aux activités humaines, dans le but de guider l'implémentation de mesures de gestion globales et intégrées. Cette méthodologie se veut transposable à l'échelle de la Méditerranée et pour tout système lagunaire en contexte climatique méditerranéen. C'est pourquoi, en complément des quatre systèmes lagunaires de Corse, la lagune de Le Cesine située au sud de l'Italie dans la région des Pouilles a été étudiée, afin de tester la fiabilité de la méthode en la transposant.

Le site présente un contexte bien différent de celui des hydrosystèmes évoqués précédemment. Il s'agit d'un GDE connu et protégé de manière analogue à la lagune de Biguglia, étudié et suivi dans le cadre de la DCE. Néanmoins, le contexte d'occupation des sols est très différent, puisque les pressions anthropiques ne sont pas de l'ordre de l'urbanisation, le site étant localisé sur une vaste plaine agricole où la culture de l'olivier y est historique. Malgré un intérêt environnemental et écologique certain, le site est mal contraint et des lacunes persistent sur son fonctionnement hydrogéologique et sur l'identification des sources de pollutions reliées aux activités agricoles passées principalement.

3. Objectifs et organisation de la thèse

Les pressions croissantes pesant sur les eaux souterraines augmentent la sensibilité des écosystèmes qui en dépendent et dégradent leur état naturel.

Ainsi, les écosystèmes tributaires des eaux souterraines sont particulièrement vulnérables face aux activités humaines menées à l'échelle des bassins versants. En outre, le rôle des eaux souterraines en tant que vecteur de pollution à court, moyen ou long terme, est souvent marginalisé et implique une nécessité de connaître le fonctionnement hydrogéologique de ces GDEs. Le but est de combler les lacunes existantes pour pouvoir guider les gestionnaires dans l'implémentation de mesures de gestion efficientes, pour tous types de GDEs, indépendamment de leurs particularités, basées sur des travaux scientifiques transdisciplinaires, permettant une vision globale et anticipatrice envers ces systèmes.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'insère dans le projet scientifique GERHYCO (GEstion raisonnée des Ressources en eau et environnements aquatiques à l'interface montagne-littoral : maintien fonctionnel des services Hydro-écosystémiques insulaires en COrse). Ce projet pluridisciplinaire a été développé dans le cadre d'un partenariat entre l'Université de Corse et la Collectivité de Corse (CdC), fédéré autour de différents acteurs du territoire. Les objectifs de GERHYCO sont de fournir des éléments de connaissance et d'expertise scientifique afin de répondre aux problématiques régionales dans différents domaines, dont l'hydrogéologie.

Ainsi, la problématique générale de ce projet de recherche est d'identifier quelles sont les actions scientifiques à mettre en place afin d'améliorer la compréhension du fonctionnement hydrogéologique des écosystèmes côtiers, tributaires des eaux souterraines et relier leur qualité aux activités anthropiques présentes sur les bassins versants. Ceci dans le but d'appuyer les politiques publiques dans la mise en place de mesures de gestion durables et adaptées aux zones humides de Méditerranée.

Afin de répondre à cette problématique de recherche, plusieurs objectifs ont été définis :

- Préciser le rôle des eaux souterraines en continuité hydrogéologique avec la lagune de Biguglia par l'identification de l'origine des pollutions identifiées dans les masses d'eau;
- Caractériser le fonctionnement hydrogéologique et préciser le rôle des eaux souterraines dans des hydrosystèmes côtiers de petite taille ;
- Évaluer les impacts des pressions anthropiques émises à l'échelle des bassins versants et statuer sur la qualité des masses d'eau ;
- Tracer et identifier l'origine des flux de polluants passés et présents dans les eaux souterraines et les écosystèmes associés ;

 Développer une méthodologie pluridisciplinaire et facilement transposable, permettant de caractériser le fonctionnement hydrogéologique par l'identification de flux de polluants anthropiques vers les GDEs.

Une méthodologie commune, combinant plusieurs traceurs, a été mise en place sur les différents sites suivis. Sur tous les échantillons prélevés, elle emploie les outils hydrogéologiques classiques tels que les paramètres physico-chimiques, les ions majeurs, les éléments traces et les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}O_{H2O}$ et $\delta^{2}H_{H2O}$), permettant respectivement de définir le contexte géologique, la qualité chimique des eaux, de préciser les conditions de recharge et le taux d'évaporation et enfin de développer des modéles de mélange. Ensuite, ces traceurs ont été complétés par des traceurs additionnels comme :

- le tritium (³H), isotope radioactif de la molécule d'eau permettant d'estimer de manière semiquantitave le temps de résidence des eaux souterraines ;

- les isotopes stables du nitrate ($\delta^{15}N_{NO3}$ et $\delta^{18}O_{NO3}$) qui permettent d'identifier les sources de pollutions azotées dans les différentes masses d'eau et de tracer leur évolution temporelle ;

- les polluants organiques émergents qui permettent de statuer sur l'état qualitatif des masses d'eau et qui, dans certains cas, peuvent donner des indications temporelles sur l'infiltration de flux polluants dans les eaux souterraines.

Les investigations menées sur cinq bassins versants de lagunes méditerranéennes choisis selon les objectifs énumérés, sont présentées suivant six chapitres détaillés ci-dessous. Les principaux résultats et conclusions acquis au cours de ce doctorat sont présentés sous la forme d'articles scientifiques, qu'ils soient publiés, soumis ou en cours de rédaction dans des revues scientifiques internationalement reconnues.

Les chapitres I et II suivants présentent le contexte des travaux de thèse.

Chapitre I : ce chapitre fait office d'état de l'art. Il définit les écosystèmes tributaires des eaux souterraines et les hydrosystèmes côtiers et met en évidence leurs caractéristiques propres. Les éléments de gestion relatifs à ces systèmes en Méditerranée sont présentés tout en soulevant les lacunes existantes.

Chapitre II : ce chapitre décrit la stratégie globale de l'étude ; les cinq sites méditerranéens investigués, en décrivant les différents contextes géologiques, hydrogéologiques, de niveau d'anthropisation des bassins versants et d'occupation des sols et la méthodologie employée durant les investigations. Plus de détails concernant les méthodes employées sur chacun des sites, ainsi que les analyses effectuées, se trouvent dans la section « Matériel et Méthodes » des trois articles scientifiques (chapitres III, IV, V).

Les chapitres III à V présentent les résultats obtenus au cours des travaux de recherche. Les chapitres sont rédigés en anglais, un résumé en français précède chaque article.

Chapitre III : ce chapitre présente l'approche socio-hydrogéologique mise en place sur l'hydrosystème de Biguglia. Cette approche croisant des traceurs hydrogéologiques avec une

enquête de terrain menée auprès de la population locale et des gestionnaires locaux, a permis d'identifier les sources de pollution domestiques et agricoles passées et présentes, observées dans les différentes masses d'eau du bassin versant.

Chapitre IV : ce chapitre étudie le fonctionnement éco-hydrogéologique de trois bassins versants de petites lagunes du sud de la Corse, Arasu, Santa Ghjulia et Balistra, méconnus à ce jour. Ces bassins versants présentent des contextes d'urbanisation et d'occupation des sols très différents, induisant de multiples flux de pollution. Ce travail a permis de caractériser la sensibilité de ces systèmes face aux pollutions anthropiques et de statuer sur la qualité des masses d'eau de surface, souterraines et lagunaires.

Chapitre V : ce chapitre propose une transposition de l'approche socio-hydrogéologique employée à Biguglia, sur un GDE italien, afin de tester la fiabilité de la méthode. Dans un premier temps, il sera question de caractériser le fonctionnement hydrogéologique du système à l'aide d'une approche multi-traceurs, puis d'identifier les sources de pollution et de comprendre les dynamiques spatio-temporelles des legs polluants azotés et de pesticides ; enfin, il conviendra de tester les limites de l'approche pluridisciplinaire.

Enfin, la partie « Discussion et Perspectives » reviendra sur l'ensemble des résultats obtenus, les limites des travaux et les potentiels axes à développer pour de futures recherches. Une synthèse des apports à la communauté scientifique et aux gestionnaires locaux sera présentée dans la partie « Conclusion générale ».
Définitions, connaissances et éléments de gestion sur les écosystèmes tributaires des eaux souterraines et les hydrosystèmes côtiers

1.Les écosystèmes tributaires des eaux souterraines : modèles d'étude

1.1 Définitions

D'une manière générale, tous les écosystèmes continentaux sont dépendants d'un approvisionnement en eau douce. Cet apport peut provenir de sources visibles comme les eaux de surface, comprenant les lacs et rivières, ou des précipitations tombant à la surface de la Terre. Mais il peut également se faire par une ressource invisible, les eaux souterraines (Richardson et al., 2011). Ainsi les écosystèmes tributaires des eaux souterraines sont définis comme « des écosystèmes ayant besoin d'un accès permanent ou intermittent aux eaux souterraines pour satisfaire leurs besoins en eau, afin de maintenir leurs communautés de plantes et d'animaux, leurs processus écologiques et les services écosystémiques qu'ils fournissent » (Clifton et al., 2007; Richardson et al., 2011). La dépendance aux eaux souterraines peut varier dans le temps et dans l'espace. En effet, elle peut être périodique (en lien avec les saisons sèches et humides), intermittente (grande variabilité dans les apports), épisodique (apports très irréguliers, en lien avec des périodes de hautes eaux) ou encore permanente (Alfaro et Wallace, 1994; Kløve et al., 2011). Elle dépend également du climat, du relief, de la géologie et des évolution d'occupation des sols (Bertrand et al., 2012; Kløve et al., 2014). Une modification quantitative et/ou qualitative des eaux souterraines aura inévitablement une influence sur la composition, la structure et les fonctions des écosystèmes qui sont en lien (Eamus, 2006). La dépendance aux eaux souterraines fait donc référence aux relations entre les eaux souterraines et une zone humide (Figure 1) ; ainsi, la majorité des écosystèmes sont dépendants des eaux souterraines de par leur position dans le paysage.

Le terme « écosystèmes tributaires des eaux souterraines » est une expression dérivée de l'anglais « groundwater dependent ecosystem » (GDEs). Cet acronyme sera régulièrement utilisé au cours du manuscrit.

1.2. La diversité des écosystèmes tributaires des eaux souterraines

Hatton et Evans (1998), sont les premiers à proposer une classification des écosystèmes tributaires des eaux souterraines. Ils ont ainsi reconnu les cinq catégories suivantes :

- Les écosystèmes entièrement dépendants des eaux souterraines. Dans ces systèmes, des modifications, même minimes, de quantité ou qualité des eaux souterraines entraînent la perte totale de l'écosystème et de ses fonctions ;
- Les écosystèmes hautement dépendants des eaux souterraines. Des changements modérés de disponibilité en eau souterraine entraînent des changements significatifs dans la structure et la fonction des écosystèmes ;

- Les écosystèmes dépendant proportionnellement des eaux souterraines. Lorsque des modifications de disponibilité ou de qualité d'eau souterraine surviennent, la réponse de l'écosystèmes y est proportionnelle dans sa structure ;
- Les écosystèmes qui utilisent les eaux souterraines de manière opportuniste. Dans ces écosystèmes, l'eau souterraine joue occasionnellement un rôle important dans leur bilan hydrique et la dépendance n'est pas obligatoire ;
- Les écosystèmes qui semblent dépendre des eaux souterraines, mais qui sont, en fait, entièrement alimentés par les précipitations ou qui ne dépendent que des eaux de surface.

Au moment où cette première classification a été proposée, elle tentait d'apporter des éléments de connaissance de base sur le rôle des eaux souterraines envers les écosystèmes, ce qui était jusqu'alors très peu compris et très peu documenté. Au fil des avancées scientifiques et des travaux de recherche, cette classification posait deux problèmes majeurs, nécessitant un réajustement (Eamus et al., 2006). Le premier problème repose sur la difficulté à déterminer le degré de dépendance aux eaux souterraines d'un site, ou à établir un caractère de dépendance opportuniste ; ces observations peuvent prendre plusieurs années d'étude et également dépendre de nombreux paramètres, notamment climatiques. Le second problème soulevé concerne la difficulté et temps nécessaire à établir la présence ou l'absence d'une réponse seuil de la part des écosystèmes. C'est dans ce contexte que des simplifications à la première classification ont été apportées, permettant de guider les gestionnaires dans la mise en place de mesures adaptées (Figure 1) :

- Les écosystèmes aquifères et cavernicoles, considérés comme des GDEs souterrains (Humphreys, 2006) ;
- Les écosystèmes dépendant de l'expression de surface des eaux souterraines, comprenant les sources, cours d'eau et leur débit de base, les zones humides (Eamus et al., 2006) ;
- Les écosystèmes de terres humides, lacs, forêts, où l'écoulement souterrain fait partie de l'environnement hydrogéologique (Eamus et al., 2006; O'Grady et al., 2006a; O'Grady et al., 2006b);
- Les écosystèmes estuariens et marins qui reposent sur la décharge d'eau douce continentale issue d'un aquifère côtier en mer (Paytan et al., 2006).



Figure 1: Diversité des écosystèmes terrestres, côtiers et marins dépendant des eaux souterraines de manière permanente ou intermittente (UNESCO, 2022)

D'un point de vue hydrogéologique, les eaux souterraines s'écoulent depuis des zones de recharge jusqu'à des zones de décharge qui sont représentées par les écosystèmes tributaires des eaux souterraines. La recharge en eau souterraine se produit à partir du moment où les précipitations s'infiltrent dans le sol, rejoignant la zone non-saturée puis la zone saturée des aquifères. La décharge des eaux souterraines contenue dans les aquifères ou les chemins d'écoulement peut se faire au niveau de sources, ou bien, au niveau de cours d'eau, de lacs, ou encore de zones humides ; la circulation peut également se faire entre aquifères (d'un aquifère vers un autre plus profond) (Winter, 1999; Kløve et al., 2011).

Comme évoqué précédemment, toute modification quantitative ou qualitative des eaux souterraines connectées à un écosystème impactera nécessairement les fonctions de ce dernier. Cependant, aujourd'hui encore, la dépendance aux eaux souterraines demeure difficile à caractériser au même titre que le volume d'eau utilisé par les GDEs. Ces limites de compréhension rendent d'autant plus difficile la mise en place de mesures de protection et de gestion de ces GDEs et s'ajoutent aux problématiques de connaissance de la localisation des GDEs à grande échelle (Pérez Hoyos et al., 2016).

La caractérisation de la dépendance peut également être complexifiée en raison de l'épaisseur de la zone non saturée entre la surface du sol et le haut de la zone non saturée où des mélanges entre les eaux de surface et souterraines se produisent, ce qui rend difficile l'estimation de la contribution de chaque pôle (eaux de surface, eaux souterraine) au GDE.

1.3. Techniques d'identification des GDEs

Ainsi, afin de déterminer la dépendance aux eaux souterraines, la première étape (si cela est réalisable) consiste en la réalisation d'une carte piézométrique de la zone. À travers un réseau de mesure du niveau de la nappe souterraine étudiée via des forages ou des puits, il est possible de faire une retranscription cartographique de la surface de la nappe d'eau souterraine et de mettre en évidence une dépendance aux eaux souterraines (Conant et al., 2019; Guidah Chabi et al., 2023).

Ensuite, les approches utilisant l'hydrochimie et les isotopes stables de la molécule d'eau $(\delta^{18}O_{H2O} \text{ et } \delta^2H_{H2O})$, apportent des informations essentielles sur les sources et le moment de recharge des eaux souterraines, les interractions eau-roches le long des chemins d'écoulements et sur les mélanges de masses d'eau disctinctes. En effet, les signatures en oxygène 18 et deutérium de la molécule d'eau peuvent permettre d'estimer l'évaporation, les conditions de recharge (température ou altitude) et le mélange entre les masses d'eaux souterraines (Gonfiantini, 1986; Clark and Fritz, 1997; Edmunds, 2009; Cartwright et al., 2012).

Il existe d'autres méthodes plus modernes, qui ont recours aux technologies géospatiales et à la modélisation numérique pour l'identification et la caractérisation des écosystèmes tributaires des eaux souterraines (Pérez Hoyos et al., 2016).

Aujourd'hui, il est possible de cartographier les GDEs sur de grandes échelles spatiales grâce à la télédétection, aux images satellitaires et aux outils de systèmes d'information géographique (Eamus et al., 2015). Ces outils sont devenus très pointus et sophistiqués, présentant des chroniques de données sur plusieurs décennies et améliorant la connaissance concernant la structure et les fonctions des GDEs. Ces outils sont habituellement croisés avec des chroniques météorologiques, les rendant largement applicables dans les domaines de gestion des ressources en eaux.

1.4. GDEs à l'échelle mondiale : présents mais peu connus

À ce jour, la cartographie des écosystèmes tributaires des eaux souterraines est entreprise à l'échelle locale principalement, via l'intervention de scientifiques menant des investigations de terrain longues et fastidieuses. L'évaluation des GDEs à l'échelle régionale ou continentale représente un tout autre challenge (Barron et al., 2014). La figure 2 représente les études faites sur les GDEs à l'échelle mondiale. Cette carte a été réalisée à partir d'une recherche bibliographique sur une base de ressources documentaires (SCOPUS), utilisant des mots clés tels que « study, GDE, groundwater dependent ecosystems ». Le résultat de la recherche par mots clés a abouti à un total de près de 2000 documents, principalement des articles de



Figure 2: Nombre d'études scientifiques menées sur les GDEs dans les différents pays du monde

recherche scientifiques. À partir des statistiques disponibles sur scopus, il est possible de connaître le nombre d'études faites par pays. Ainsi, les principaux pays ayant étudié les GDEs d'après les mots clés sélectionnés ont été reportés sur la figure 2. Cette cartographie a été vérifiée avec une recherche bibliographique sur les pays ayant le plus travaillé sur les GDEs. En effet, par leurs travaux, les États-Unis ont abouti à une cartographie précise des GDEs présents en Californie (Klausmeyer et al., 2018). L'Australie, étudie depuis de nombreuses décennies les GDEs sur son territoire (Doody et al., 2017), au même titre que la Chine (Xu et al., 2022).

À ce jour, une seule cartographie des GDEs a été entreprise à l'échelle mondiale pour les zones arides et semi-arides par l'organisation The Nature Conservancy, utilisant les techniques de télédétection précédemment citées, tentant ainsi de combler les lacunes de connaissances régionales visant à l'amélioration des connaissances et de la protection des systèmes. La méthodologie de ces travaux et les perspectives d'une cartographie complète des GDEs mondiaux par Rohde et al., est actuellement en révision (The Nature Conservancy and the Desert Research Institute, 2023).

Pérez Hoyos et al., (2016) insistent sur l'urgence de réaliser une cartographie détaillée des GDEs afin d'anticiper les réponses écologiques face aux changements. Cet objectif ne peut être

atteint que par la considération des caractéristiques des GDEs par les gestionnaires et décideurs politiques. Pour ce faire, la première étape est encore de déterminer l'emplacement et l'étendue des GDEs à l'échelle mondiale. L'augmentation des pressions sur les ressources hydriques, intensifiée en contexte de changement climatique, augmente les pénuries d'eau. Ainsi, les regards sont davantage tournés vers les eaux souterraines pour répondre aux besoins de la population humaine (Haddeland et al., 2014; Bierkens and Wada, 2019; Belhassan, 2021). En conséquence, la surexploitation et la pollution des ressources souterraines induisent de nombreux impacts environnementaux qui se répercutent sur les écosystèmes qui en dépendent, menaçant leur pérennité (Chiloane et al., 2022; Link et al., 2023). Il est donc impératif que ces impacts soient contrôlés et gérés afin de protéger à l'échelle mondiale les GDEs et prévenir les dégradations irréversibles.

1.5. Vulnérabilité des eaux souterraines impactant les écosystèmes tributaires

Le volume total des eaux souterraines, sans tenir compte de leur temps de résidence (« âge de l'eau ») à l'échelle du globe, est estimé à 23 millions de km³ sur 2 km de profondeur, dans la partie supérieure de la croûte continentale terrestre (Gleeson et al., 2016), faisant des eaux souterraines la plus grande réserve d'eau douce sur Terre.

Les eaux souterraines ont, en ce sens, un rôle bien contrasté par rapport à celui des eaux de surface, impliquant des circulations et des temps de séjour différents, les rendant plus vulnérables aux pollutions notamment. Ainsi, une estimation de la capacité de renouvellement des eaux souterraines est essentielle pour une exploitation durable (Molina et al., 2012) ; la connaissance et la compréhension des différents temps de séjour (plus ou moins longs) et le fonctionnement des aquifères permettent d'identifier les problèmes qualitatifs et quantitatifs se répercutant ensuite sur les GDEs (Newman et al., 2010; Baena-Ruiz et al., 2021). Ainsi, un des risques majeurs portant sur la qualité des eaux souterraines repose sur l'infiltration et le stockage des pollutions anthropiques (nitrates, pesticides, contaminants émergents, éléments traces, etc.) dans ces eaux aux temps de résidence allant de quelques décennies à des centaines, voire des milliers d'années. Ces pollutions dégradant les ressources souterraines peuvent être identifiées et restituées au milieux naturel plusieurs décennies après avoir été émises. Elles apparaissent comme un héritage d'activités passées et sont qualifiées de legs de pollution (Jaunat et al., 2019a; Nikolopoulou et al., 2022; Riedel et al., 2022).



Figure 3: Schéma des infiltrations de pollution à l'échelle d'un bassin versant dans les eaux souterraines et l'écosystème lagunaire connecté

Les GDEs sont vulnérables à travers les pressions exercées sur les eaux souterraines reliées aux différents types d'occupation des sols. Ainsi, les dégradations des eaux souterraines font l'objet d'une grande attention à l'échelle mondiale et ce, depuis la révolution industrielle (Burri et al., 2019). Malgré ces considérations, la compréhension et la gestion de cette ressource demeurent complexes. De plus, les activités humaines dans les domaines de l'agriculture et l'élevage, le développement urbain, l'industrie, associés au changement climatique, ont des répercussions sur le cycle de l'eau et impactent en quantité et qualité les eaux souterraines et les écosystèmes qui en dépendent (Figure 3).



1.5.1. L'agriculture et l'irrigation

Au niveau mondial, il est estimé que les terres agricoles représentent plus de 40 % des surfaces utilisables (FAO, 2023), faisant de l'agriculture et l'irrigation les plus gros consommateurs d'eau souterraine, surtout dans les régions arides et semi-arides, puisqu'environ 25 % de cette ressource sont prélevés à des fins d'irrigation (UNESCO, 2022). Ceci s'explique par la croissance de la population mondiale nécessitant une production alimentaire toujours plus intensive. Ces occupations des sols induisent deux principaux impacts sur les ressources souterraines et les GDEs : le premier, d'ordre quantitatif, concerne l'épuisement des nappes souterraines, et le second, d'ordre qualitatif, concerne la pollution de ces nappes.

L'épuisement des nappes superficielles peut être associé à un assèchement des zones humides (Castaño et al., 2018), des cours d'eau dépendant des eaux souterraines par la réduction des débits de base (Kourakos et al., 2019) et entraîner des phénomènes d'intrusions salines dans les aquifères côtiers (Werner et al., 2013). Cet épuisement rapide des ressources induit donc des pressions de l'ordre du déclin pour les GDEs dans les années à venir si des mesures de gestion ne sont pas rapidement mises en place. Les taux de prélèvements les plus élevés et rapides se trouvent principalement dans les aquifères des régions arides et semi-arides qui dépendent presque entièrement des eaux souterraines (Wada et al., 2010; Gleeson et al., 2012), pour faire face à des besoins en eau exacerbés par la croissance démographique et l'expansion des zones irriguées.

À ces problèmes de surexploitation s'ajoutent des problèmes de dégradation de la qualité des ressources souterraines. Aujourd'hui, la pollution agricole est considérée comme la principale source de dégradation des eaux continentales et côtières, au-delà des pollutions reliées à l'urbanisation ou l'industrie (FAO, 2018). Les principaux polluants issus de l'agriculture concernent les nutriments, les pesticides, les sels (principalement dûs aux intrusions salines) ou encore les polluants émergents.

Dans la pollution par excès de nutriments, en nitrates (NO₃⁻) et phosphates (PO₄³⁻) principalement, les nitrates sont les contaminants les plus communément retrouvés dans les eaux souterraines (Spalding and Exner, 1993; FAO, 2018) et sont un problème bien connu depuis plusieurs décennies. Les nitrates sont naturellement présents dans l'environnement et proviennent de différentes sources comme les dépôts atmosphériques ou les roches ignées par exemple (Gutiérrez et al., 2018). Ils sont mesurés à des concentrations relativement basses, le bruit de fond géochimique se situant entre 5 et 7 mg/L dans les eaux souterraines (Appelo and Postma, 2010). La principale source d'apports excessifs dans les eaux souterraines est attribuée aux activités agricoles (Hansen et al., 2017) par l'utilisation d'engrais chimiques et biologiques notamment (Figure 4). Une fois les aquifères pollués, il est très difficile d'atténuer les concentrations, notamment à cause du coût élevé des techniques d'assainissement (Re et al., 2017). Dans la plupart, des cas l'apport d'eau souterraine contenant des fortes teneurs en nitrates dans les masses d'eau, peut conduire à l'eutrophisation des milieux (Smolders et al., 2010), entraînant, d'une part, des efflorescences algales, la croissance de végétaux, et, à terme, la dégradation des écosystèmes aquatiques (Romanelli et al., 2020). Plus grave encore, la pollution par les nitrates est une préoccupation mondiale pour la santé ; en effet, une exposition prolongée à des concentrations élevées (dans les eaux de boisson par exemple), peut entraîner de graves problèmes de santé comme la méthémoglobinémie (syndrome du bébé bleu), des troubles thyroïdiens et des cancers (Ward et al., 2018; WHO, 2022a). Ainsi, la limite fixée dans les eaux de consommation est de 50 mg/L de nitrates (WHO, 2022a).



Figure 5: Consommations annuelles d'engrais par pays en 2018, (Banque Mondiale 2022), (Verma et al., 2023)

L'agriculture recourt à l'utilisation de pesticides pour la prévention, le contrôle ou encore l'élimination d'organismes jugés indésirables pour les cultures et afin de satisfaire la demande alimentaire mondiale (Figure 5). La lutte chimique contre les parasites est aussi répandue dans le développement urbain et industriel. Les types de pesticides couramment utilisés comprennent les insecticides, les herbicides et les fongicides. Les pesticides sont reconnus comme des contaminants environnementaux depuis les années 1960 et leur surveillance à l'échelle mondiale a débuté à partir de 1989 (Burri et al., 2019). Certains pesticides et métabolites (molécule de dégradation, sous-produit des pesticides) se dégradent mal ou peu dans l'environnement et les milieux aquatiques ; ils peuvent donc s'accumuler et entraîner la pollution des sols et des ressources en eaux, présentant des risques importants pour la biosphère et la santé humaine (Tang et al., 2021).



Figure 6: Utilisation totale de pesticides mesurée en tonne par pays pour l'année 2020, modifié d'après (FAO, 2022; Ritchie et al., 2022)

Face à l'application croissante de pesticides à l'échelle mondiale (Figure 6), leur utilisation est de plus en plus réglementée depuis le début des années 2000, particulièrement en Europe par la directive 2009/128/CE et en Amérique du Nord par la loi 104-170 "Food Quality Protection Act (FQPA)" de 1996. De ce fait, une réduction mondiale de l'utilisation de pesticide a été observée. Néanmoins, malgré les efforts de réglementation, ces substances demeurent un problème majeur pour les ressources souterraines et les GDEs (Arias-Estévez et al., 2008). Ces molécules peuvent voir leurs effets s'additionner et mener à un effet cocktail, nuire au fonctionnement des écosystèmes et des organismes, entrainant une perte de la biodiversité (Schmidt et al., 2022; Munaron et al., 2023). Cependant, peu d'études renseignent sur le devenir à long terme des pesticides dans les eaux souterraines, leurs évolutions étant très complexes à déterminer.

L'élevage intensif utilise des produits vétérinaires comme les antibiotiques, les analgésiques ou encore les hormones pour satisfaire la demande croissante en viande. Cela en fait une source majeure de pharmaceutiques dans l'environnement, induisant aussi des effets sur la santé humaine. Par exemple, les antibiotiques ont pour but de protéger les animaux des infections mais leur utilisation excessive conduit à l'apparition de bactéries qui leur sont résistantes, pouvant être pathogènes pour l'Homme et très difficiles à traiter (Prestinaci et al., 2015). Les données et les informations sur la présence de molécules vétérinaires dans les eaux souterraines et les GDEs ainsi que leurs évolutions spatiales et temporelles, sont sous-représentées dans la littérature scientifique (Mooney et al., 2021).

1.5.2. Le développement urbain

La dépendance de nombreuses villes aux eaux souterraines approvisionnées par des organismes publics ou privés, est un phénomène en augmentation rapide dans les pays en développement, se produisant en réponse à la croissance démographique, à l'accélération de l'urbanisation, à l'augmentation des besoins en quantité d'eau par habitant, à la hausse des températures, à l'insécurité sur les prises d'eau fluviale en raison des pollutions et des baisses de débits (AIH, 2015). Il est estimé que près de 50 % de la population urbaine mondiale est alimentée par les eaux souterraines (Foster, 2020). Les établissements urbains se développent souvent dans les zones littorales au niveau mondial ; ainsi, les zones côtières devraient compter environ 1 milliard d'habitants dans les prochaines décennies (Maul and Duedall, 2019).

En comparaison avec les eaux de surface, l'eau souterraine présente de nombreux avantages à la fois économiques et sanitaires puisque c'est une ressource disponible toute l'année, de relativement bonne qualité, ne nécessitant que très peu de traitement. Ces pressions conduisent parfois à la surexploitation, avec des épuisements localisés de la ressource. À cela, s'ajoute la détérioration de la qualité des eaux souterraines. Ces dégradations surviennent en milieux urbain à cause de réseaux d'assainissement insuffisants ou trop vétustes et trop peu contrôlés, comme les fosses septiques, le stockage non étanche de certains polluants (les hydrocarbures par exemple), les rejets incontrôlés de polluants dans l'environnement (AIH, 2015; Lapworth et al., 2017; Foster, 2020). Dans les zones littorales, le risque d'intrusion saline dans les aquifères est accru, notamment par les scénarii d'élévation du niveau de la mer sous les effets du changement climatique.

Les effluents d'eaux usées, traitées ou pas, introduisent dans les eaux souterraines, et par induction dans les GDEs, un large éventail de polluants tels que les nitrates, les éléments traces ou encore des molécules recensées sous le nom de polluants émergents, emerging organic contaminants (EOCs) en anglais. Ces EOCs incluent les pharmaceutiques, les additifs industriels, les produits chimiques, les pesticides, les produits d'hygiène, les perturbateurs endocriniens, les hormones, les drogues, entre autres (Pietrzak et al., 2020). Ces molécules attirent l'attention depuis une dizaine d'années à cause de leur omniprésence dans la société moderne. Ainsi ce qui est émergent ne concerne pas les molécules mais plutôt l'intérêt qui leur est porté et les efforts de compréhension concernant leur mode de dispersion et de dégradation dans l'environnement, mais aujourd'hui encore le comportement environnemental de ces molécules dans les eaux souterraines est mal compris et sous-étudié. Ces molécules sont donc consommées par la population de manière quotidienne et transissent par les eaux usées, les fosses septiques, les effluents d'hôpitaux, de l'agriculture et l'industrie ou encore indirectement par les échanges entre les eaux de surface et les eaux souterraines (Buerge et al., 2009). Le problème se trouve au niveau du traitement des eaux usées par les stations d'épuration, souvent ces composés ne sont pas dégradés entièrement par les systèmes d'épuration classiques et sont donc rejetés dans l'environnement (Lapworth et al., 2012).

À ce jour, il n'existe aucune réglementation officielle pour le contrôle, la surveillance ou le signalement des contaminants émergents dans les eaux souterraines. Seule une « liste de surveillance des eaux souterraines (GWWL) a été élaborée par un groupe de travail européen sur la base du volontariat (Lapworth et al., 2019).

1.5.3. L'industrie

Nombreuses sont les industries qui prélèvent les eaux souterraines, que ce soient les industries manufacturières, minières, pétrolières et gazières, ou les industries destinées à la production électrique, l'ingénierie ou encore la construction. En parallèle, d'autres industries dépendent des eaux souterraines dans leur chaîne d'approvisionnement, comme les secteurs de l'alimentation, l'habillement et la boisson (UNESCO, 2022). Ces secteurs utilisent l'eau à

différentes fins : pour le nettoyage, le chauffage ou le refroidissement, la production de vapeur, en tant que solvant ou en tant qu'élément constitutif du produit industriel lui-même. Ainsi, les prélèvements d'eau sont généralement plus importants que la quantité d'eau réellement consommée (British Geological Survey, 2008). Il a été estimé que 27 % des eaux souterraines seraient extraites pour la fabrication industrielle dans le monde (Döll et al., 2012). Il est à noter que les quantités de prélèvements varient entre les régions du monde, dépendant des ressources, des conditions climatiques et du niveau de développement.

Les menaces industrielles pesant sur les ressources souterraines sont principalement dues aux rejets d'effluents non traités ou partiellement, aux fuites ponctuelles ou encore à cause du ruissèlement. Certaines particules industrielles peuvent aussi être présentes dans l'atmosphère et infiltrer les nappes à partir des précipitations. Parmi les polluants des eaux souterraines les plus souvent émis par le secteur industriel, se trouvent les métaux lourds, les solvants organiques, et les hydrocarbures.

De surcroît, les pays développés doivent également faire face aux impacts résiduels des activités industrielles et minières, hérités des siècles passés. Pour les pays nouvellement industrialisés, c'est plutôt le développement rapide des industries et le manque de réglementation qui posent problème. Plusieurs études ont mis en évidence une pollution industrielle dans des GDEs associée aux industries et à la rapide urbanisation des bassins versants (Vezzone et al., 2019; Narayana et al., 2021; Kanchana et al., 2021; Huang et al., 2023)

1.5.4. Le changement climatique

Comme décrit dans les paragraphes précédents, les eaux souterraines et les GDEs sont soumis à de nombreuses pressions induites par les activités anthropiques, affectant en quantité et en qualité les ressources sans qu'aucune zone à la surface du globe ne soit épargnée.

Ainsi, ces pressions sont exacerbées par les effets du changement climatique qui rendent vulnérables les ressources souterraines et les GDEs sans précédent. Au même titre, les changements d'occupation des sols et l'urbanisation sont également susceptibles d'amplifier la réponse des eaux souterraines et des écosystèmes associés face au changement climatique.

En termes de quantité, le changement climatique à un impact direct sur la température de l'air, la recharge naturelle des nappes et le niveau des eaux souterraines (Wu et al., 2020; Swain et al., 2022). Cette recharge dépend de la distribution, de la quantité et de la durée des précipitations, des pertes d'évapotranspiration, de la couverture neigeuse et de l'occupation des sols. Ainsi, le changement climatique intervient directement sur ces mécanismes et la variabilité climatique induit des évènements comme des sécheresses ou des crues intenses impactant la recharge (Swain et al., 2022), ayant pour conséquence principale la destruction d'habitats dans les GDEs. Cependant, les effets restent mal contraints et dépendent beaucoup de l'hydrogéologie locale (Kløve et al., 2014). Des incertitudes persistent cependant à l'échelle mondiale sur les prédictions des effets du changement climatique sur la recharge. Ces lacunes découlent des limites dans les modèles de circulation mondiale et d'hydrologie mondiale (Reinecke et al., 2021).

L'amplification des phénomènes de précipitations extrêmes et la réduction de la recharge des nappes menacent la qualité des eaux souterraines. Les fortes précipitations induisent un ruissèlement massif pouvant augmenter la concentration de polluants dans les eaux

souterraines, comme les nitrates (Sorensen et al., 2015; Houéménou et al., 2020), pouvant causer la pollution et l'eutrophisation des GDEs (Kløve et al., 2014). Un des GDEs les plus étudié est celui de la lagune espagnole Mar Menor qui est euthrophisée en raison des effluents nitratés provenant des activités agricoles à l'échelle du bassin versant et du développement urbain et touristique, exacerbés par les effets du changement climatique qui induisent une hausse des températures hivernales (Álvarez-Rogel et al., 2020; Guaita-García et al., 2022). L'augmentation du niveau de la mer fait peser sur les aquifères côtiers un risque d'intrusion saline, même si ce risque ne dépend pas uniquement du changement climatique, comme évoqué précédemment. L'augmentation de la salinité dans les aquifères induit une pollution quasi irrémédiable. L'impact potentiel sur les GDEs serait plus d'échange avec l'eau de mer pour les lagunes côtières et un changement d'écoulement des eaux souterraines vers les écosystèmes

Le changement climatique et les modifications du cycle de l'eau, associés au stockage des pollutions par les eaux souterraines, rendent encore plus complexes les défis d'approvisionnements durables des eaux souterraines (Figure 7). L'évolution du régime des précipitations et de recharge des aquifères, l'augmentation des épisodes de sécheresse et d'inondations rendent urgent les besoins de stratégies efficientes pour la gestion et la protection des ressources souterraines et de leurs écosystèmes associés (Famiglietti, 2014; Kløve et al., 2014). Ces pressions sont exacerbées dans les zones côtières au climat aride et semi-aride, où les eaux de surface sont temporairement indisponibles une partie de l'année, le tout pouvant être combiné à de fortes pressions anthropiques affectant particulièrement les GDEs côtiers (Fabres et al., 2012).

côtiers (Pereira et al., 2018).



Figure 7: Schéma synthétique de la vulnérabilité des eaux souterraines induite par des facteurs anthropiques et de changement climatique, crée d'après (Famiglietti, 2014; Kløve et al., 2014)

2. Le cas particulier des GDEs côtiers

2.1. Différents types de GDEs côtiers

D'une manière générale, dans les zones côtières, les eaux souterraines sont une source d'approvisionnement sûre pour satisfaire les besoins en eau de la population humaine et des écosystèmes (Eamus et Froend, 2006; Wada et al., 2020). À l'échelle mondiale, il est estimé qu'environ un milliard de personne vivent en zone littorale et dépendent des eaux souterraines côtières (Jacks and Thambi, 2018). Les eaux souterraines approvisionnent aussi des GDEs côtiers, qui, de par leur position dans le paysage, sont très sensibles aux pressions évoquées dans la partie précédente, à savoir les facteurs atmosphériques liés au changement climatique, la variabilité des précipitations, l'élévation du niveau de la mer et les pressions associées au développement du littoral. Il existe une diversité de GDEs situés sur des bassins versants côtiers, comprenant des zones humides comme les mares temporaires (Mattei et al., 2022), les cours d'eau (Mladenov et al., 2022), les mangroves et marais salants (Peng et al., 2023), les estuaires et micro-estuaires (Lagomasino et al., 2015) ou encore, parmi les plus étudiées, les lagunes (Erostate et al., 2020; Carol et al., 2023; Menció et al., 2023).

2.2. Les lagunes côtières : définition et services écosystémiques

Les lagunes sont des GDEs côtiers, définies comme des masses d'eau littorales, généralement parallèles à la côte et séparées de la mer par une barrière mais présentant des connexions au moins intermittentes avec la mer à travers des ouvertures restreintes, qui sont généralement peu profondes (Kjerfve, 1994). Ces milieux peuvent présenter de nombreuses différences en fonction de leur domaine géologique, de leur taille ou encore de leur connectivité aux autres systèmes, rendant leur classification complexe. Celle de Kjerfve, (1986) qui est la classification la plus communément utilisée à ce jour. Cette complexité de définition est associée à l'usage de nombreux termes pour définir ces milieux : étangs, marais, mare. Le terme lagune lui-même est une extension de langage pour représenter la diversité des milieux.

Ces GDEs côtiers se distinguent d'autres environnements littoraux, à la fois par leur importance environnementale et socio-économique (Newton et al., 2018; De Wit et Boutin, 2023), mais aussi par leurs configurations hydrologiques et biologiques variées (Pérez-Ruzafa et al., 2011). Situés à l'interface entre le milieu continental et le milieu marin, ce sont des milieux remarquables et essentiels mais à la fois très fragiles et vulnérables, souvent situés à l'exutoire des bassins versants. Leur fonctionnement dépend donc des interactions avec les eaux de surface et souterraines du bassin versant et des échanges avec la mer. Ainsi, ces systèmes présentent une large diversité d'habitats et une importante biodiversité. Ces habitats sont de première importance pour beaucoup d'espèces d'oiseaux, de poissons de crustacés et de mollusques, mais ce sont aussi des zones d'alimentation et de reproduction pour des espèces à la fois marines et terrestres (Newton et al., 2018; Pérez-Ruzafa et al., 2019).

Au-delà de cette diversité écologique, les GDEs côtiers ont un fort intérêt socio-économique à travers les nombreux services écosystémiques qu'ils fournissent et dont la société humaine tire profit (Figure 8). Le concept de « services écosystémiques » est de plus en plus employé depuis le début des années 2000. La notion qualifie les rapports Homme/milieux, en accentuant les bénéfices retirés des écosystèmes par la population humaine (Sartre et al., 2014).

Quatre principaux types de services écosystémiques ont été identifiés (Figure 8) :

- Approvisionnement : par leur grande productivité, les GDEs côtiers sont exploités depuis longtemps pour leurs services d'approvisionnement, en nourriture, eau douce, fibres et combustibles, d'extraction biochimique à des fins médicamenteuses (MEA, 2005; Pérez-Ruzafa et al., 2019);
- Régulation : les services de régulation des flux hydrologiques, par la recharge et la décharge d'eau souterraine, la purification de l'eau à travers la rétention des excès de nutriments et autres polluants, la formation des sols, la fixation du carbone, la régulation des inondation et des crues, la protection des berges et lu littoral de l'érosion enfin la régulation du climat à l'échelle locale et régionale (MEA, 2005; An and Verhoeven, 2019);

- Support/soutien : des services de support/soutien à travers la formation des sols par la rétention des sédiments et l'accumulation de matière organique, en contribuant au cycle des nutriments par le stockage, le recyclage, la transformation et l'acquisition de nutriments, la production d'oxygène (MEA, 2005; Newton et al., 2018);
- Culturels et patrimoniaux : enfin, des services culturels et patrimoniaux liés à leur grande valeur paysagère et esthétique, offrant des opportunités de tourisme, d'éducation. Ce sont des lieux de loisirs et d'inspiration artistique. Toutes ces activités offrent des opportunités d'emploi liées à ces milieux (MEA, 2005; Newton et al., 2018; An and Verhoeven, 2019).



Figure 8: Schéma des différents services écosystémiques fournis par les GDEs côtiers, modifié d'après (Ligorini, 2023)

2.3. Le rôle vital des eaux souterraines pour les GDEs côtiers et les menaces associées

Ce n'est que très récemment que le rôle important des eaux souterraines en tant que compartiment primordial dans la balance hydrologique et biogéochimique des écosystèmes côtiers est de plus en plus reconnu et investigué, contrôlant l'évolution et la pérennité de ces systèmes. Leur rôle est essentiel tant d'un point quantitatif, par la localisation, la fréquence et la durée d'approvisionnement en eau (Coluccio et al., 2021; Grande et al., 2023; Schubert et al., 2023), que qualitatif. Mais la qualité des masses d'eau souterraines se retrouve souvent altérée par :

- les variations du taux de salinité (Menció et al., 2017),
- dar des apports en nutriments, principalement en azote et phosphates, pouvant mener à l'eutrophisation, une des principales problématiques des zones humides côtières (David et al., 2019; Boumaiza et al., 2022; Menció et al., 2023),
- les apports en polluants émergents et éléments traces (Lorenzo et al., 2019; Girones et al., 2021; Sadutto et al., 2021; Castaño-Ortiz et al., 2023),
- les variations de température induites par le changement climatique (KarisAllen et al., 2022; Kurylyk and Smith, 2023).

Les dégradations de la qualité des eaux souterraines, représentent alors une menace potentielle pour les GDEs côtiers, en tant que vecteur de pollutions (Santos et al., 2008; Porter et al., 2018; Douglas et al., 2020), ces dernières pouvant être récentes ou archivées depuis plusieurs décennies, représentant des legs (McCance et al., 2018). Malgré ces nombreux aspects, la caractérisation du fonctionnement des GDEs côtiers demeure sous-étudiée à l'échelle mondiale, notamment en raison des coûts financiers et logistiques importants que nécessitent les investigations.

Cet approvisionnement en eau souterraine est d'autant plus vital aux écosystèmes côtiers se trouvant dans les régions au climat aride à semi-aride, puisqu'elles sont une ressource pérenne à la différence des eaux de surface et permettent donc des apports tout au long de l'année malgré des périodes de sécheresse ou de stress hydrique (Eamus et al., 2016; UNESCO, 2022). En tant que ressource indispensable à la pérennité des GDEs côtiers, les eaux souterraines doivent faire l'objet d'une attention particulière.

2.4. Les GDEs côtiers méditerranéens

En Méditerranée, les zones humides couvrent environ 160 000 km² et représentent entre 1,7 et 2,4 % de la superficie totale des pays méditerranéens et entre 1 à 2 % de la superficie mondiale (Satta et al., 2022; Trombetti et al., 2022). Parmi les GDEs côtiers les plus répandus en Méditerranée et à l'échelle mondiale se trouvent les lagunes. En effet, elles recouvrent environ 13 % des surfaces côtières du globe (Figure 9) (Kjerfve, 1994; Barnes, 2001), et, en dépit d'un inventaire encore fragmenté, la densité de lagunes est particulièrement forte en Méditerranée où plus de 400 lagunes y ont été recensées (Figure 10) (Cataudella et al., 2015). Malgré leur grande importance écologique et socio-économique, les GDEs côtiers sont très menacés ; environ 48 % des zones humides méditerranéennes ont disparu depuis 1970 (Courouble et al., 2021). À l'échelle mondiale, les pertes sont estimées entre 64 % et 71 % (Gardner et al., 2015).

Le bassin méditerranéen compte plus d'une vingtaine de pays, mais le climat méditerranéen est aussi présent dans diverses régions du monde, principalement sur la côte ouest des continents entre 30 et 40 degrés de latitude, notamment en Californie, en Afrique du Sud, dans le sudouest de l'Australie et au centre du Chili (Spano et al., 2003). Ces régions comportent donc de nombreux GDEs semblables à ceux du bassin méditerranéen (Münch and Conrad, 2007; Glanville et al., 2016; Klausmeyer et al., 2018; Duran-Llacer et al., 2022).



Figure 9: Principales zones lagunaires sur le littoral mondial (Barnes, 2001).

La perte et la dégradation des zones humides côtières sont en corrélation avec l'importante croissance démographique et les rapides changements socio-économiques survenus dans les pays méditerranéens. Ces pressions anthropiques, concentrées sur le littoral, comprenant l'agriculture et l'élevage, l'urbanisation et les industries, mais également le tourisme, entraînent une surexploitation ainsi que la dégradation des ressources et des hydrosystèmes.

La moitié de la population méditerranéenne est concentrée sur les bassins versants côtiers (MedECC, 2020), ce qui induit des dégradations sur les GDEs. En effet, la plupart des écosystèmes tributaires des eaux souterraines de Méditerranée présentent un état écologique dégradé, avec des états d'eutrophisation des milieux (Fabres et al., 2012; Pérez-Ruzafa et al., 2019) et des dégradations de qualité des masses d'eau dues à l'urbanisation et aux activités agricoles (Giri and Qiu, 2016).



Figure 10: Forte densité de lagunes en Méditerranée, en bleu les principales lagunes. Carte élaborée d'après (Perennou et al., 2018, 2020)

La plupart des pollutions d'origine anthropique sont émises à l'échelle des bassins versants et atteignent les GDEs côtiers via des sources de pollution ponctuelles ou par des sources de pollution diffuses (Ritter et al., 2002). La pollution ponctuelle provient de sources discrètes dont l'origine peut être spatialement identifiable, comme, par exemple, les effluents industriels (éléments traces), les stations d'épuration (polluants émergents, nitrates, pesticides), les sites d'élimination de déchets. Alors que la pollution diffuse concerne des sources mal identifiées et se propageant sur de vastes étendues géographiques, cela concerne le ruissellement agricole (pesticides, fertilisants, engrais), le ruissèlement urbain (polluants émergents, nitrates) ainsi que les dépôts atmosphériques.

En région méditerranéenne, les deux principales sources de dégradation des eaux souterraines et des écosystèmes tributaires concernent les effluents d'eaux usées et les activités agricoles. Le taux de modifications d'occupation des sols s'est intensifié en Méditerranée depuis la seconde moitié du XX^{ème} siècle (MedECC, 2020). Ces modifications sont particulièrement intenses dans les métropoles littorales où l'urbanisation a remplacé les terres cultivables et les forêts. En effet, les projections démographiques indiquent que, d'ici 2025, la population sur les côtes méditerranéennes sera de 174 millions d'habitants, soit 31 millions de plus qu'en 2000 (Fabres et al., 2012). En conséquence, cette rapide urbanisation n'est pas toujours accompagnée d'un réseau d'assainissement efficace voire, parfois même, sans réseau d'assainissement. L'élimination efficace des polluants par les stations d'épuration se fait obligatoirement par des traitements de type secondaire via des processus physiques et biochimiques. Cependant, certains polluants non dégradés par ces traitements nécessitent des traitements plus performants de type tertiaire, basés sur la microfiltration et des désinfections par des générateurs d'ozone et d'ultra-violets par exemple (Lopez et al., 2022). En résulte une pollution provenant à la fois d'eaux usées non traitées, ou partiellement traitées, avec la persistance de molécules non

dégradées. En Méditerranée, environ 40 % des agglomérations côtières de plus de 2000 habitants ne présentent pas de stations d'épuration (Fabres et al., 2012) ; c'est particulièrement le cas dans le sud de la région. Il est important de noter que les flux touristiques augmentent les apports d'eaux usées, et, bien souvent les stations d'épuration sont sous-dimensionnées par rapport à ces effluents supplémentaires.

La seconde source de dégradation concerne les activités agricoles, au travers des excès en nutriments, des pesticides, des polluants émergents ou encore des pathogènes qui sont associés à ces activités et qui dégradent la qualité des masses d'eau.

Une fois que ces polluants ont atteint les eaux souterraines, ils peuvent migrer vers les écosystèmes qui en dépendent et représenter une menace sur le court ou long terme, cela dépend des dynamiques de l'aquifère et de la dégradation des molécules. Si l'aquifère présente un long temps de résidence sans présenter de processus de remédiation, les polluants peuvent s'accumuler et être stockés dans l'aquifère durant plusieurs décennies. Ils apparaissent comme des legs et rejoindront les GDEs plusieurs années après avoir été émis lors d'activités passées sur les bassins versants.

Outre l'ensemble de ces perturbations, viennent s'ajouter les effets du changement climatique, qui seront encore plus exacerbés dans les régions arides et semi-arides telles que le bassin méditerranéen qui est considéré comme un haut lieu (« hot spot ») du changement climatique (Cos et al., 2022). L'augmentation des températures et les conditions environnementales sèches vont engendrer des modifications sur le régime des précipitations et du cycle hydrologique, avec pour conséquences une augmentation de l'évapotranspiration, une augmentation des périodes sèches essentiellement au sud et des précipitations extrêmes au nord (MedECC, 2020). Cela aura des impacts sur la recharge, à la baisse, des aquifères entraînant une diminution des ressources en eaux souterraines pour la population humaine et les écosystèmes. La montée du niveau de la mer, dont les estimations varient grandement, entrainera des intrusions salines au sein des aquifères ayant pour conséquence la dégradation des conditions physico-chimiques des eaux souterraines et donc l'équilibre des GDEs.

Une des raisons pour lesquelles les GDEs méditerranéens continuent d'être dégradés et de disparaître peut résider dans la difficulté historique à établir une évaluation uniforme des pressions et de la qualité des masses d'eau, essentiels à la mise en place de mesures de gestion cohérentes et adaptées.

2.5. Mesures de gestion et considérations des GDEs côtiers

2.5.1. Les politiques de gestion et de protection des GDEs

L'importance des GDEs et les services rendus à la population humaine sont proportionnels à leur vulnérabilité, conduisant les politiciens et les gestionnaires à de fortes préoccupations par rapport à leur protection et à leur bonne gestion, particulièrement en milieu aride et en Méditerranée. Les études scientifiques sur la dépendance des écosystèmes aux eaux souterraines se sont multipliées à la fin des années 1990 et au début des années 2000, mettant en avant la complexité du fonctionnement de ces milieux et surtout les lacunes de connaissances

concernant les interactions hydrogéologiques et écologiques dans ces GDEs (Tomlinson, 2011). Les GDEs présentent une grande diversité et dépendent de nombreux paramètres, les rendant presque individuellement uniques, ce qui induit les évaluations générales de leurs états qualitatifs et quantitatifs quasiment impossibles. Néanmoins, la gestion et la protection de ces systèmes engagent la compréhension de leur fonctionnement et l'identification des différents compartiments impliqués au même titre que l'identification des menaces telles que celles associées aux diverses activités anthropiques à l'échelle des bassins versants (Pérez-Ruzafa et al., 2011). Malgré ces challenges, les GDEs reçoivent de plus en plus d'attention depuis le développement d'initiatives politiques en matière de gestion de l'eau dans le monde entier.

Les plans de gestion durable des ressources en eau ont pour objectif d'adopter des principes de développement durable, en assurant une balance entre les besoins économiques, sociaux et environnementaux. La notion de développement durable se définit d'ailleurs comme étant « un mode de développement répondant aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs » (Brundtland et al., 1987). D'une manière générale, les politiques de gestion des ressources en eau ont davantage été portées sur les écosystèmes dépendants des eaux de surface que ceux des eaux souterraines. Les GDEs y sont intégrés lorsque ces politiques reconnaissent les échanges entre les eaux souterraines et les eaux de surface. Ainsi, les politiques de gestion faisant explicitement référence aux GDEs n'existent que dans la législation de certains pays : l'Afrique du Sud par le « National Water Act » de 1998, les pays de l'Union Européenne au travers de la Directive Cadre sur l'Eau de 2000, l'Australie par le « National Water Initiative » de 2004, et, plus récemment, les États-Unis, particulièrement la Californie où la reconnaissance des GDEs est inscrite dans leur « Sustainable Groundwater Management Act » de 2014. Cependant, même si la protection des GDEs est intégré dans les politiques de gestion de l'eau, la mise en œuvre d'un plan d'action approprié fait souvent défaut (Rohde et al., 2017).

2.5.2. Le cadre réglementaire établi par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE)

Dans les états membres de l'Union Européenne, la protection des eaux souterraines et des écosystèmes qui en dépendent est régie par la Directive Européenne Cadre sur l'Eau de 2000 (Directive 2000/60/CE). Les GDEs y sont définis comme les « écosystèmes terrestres associés à une masse d'eau souterraine ». La directive « fille » sur les eaux souterraines a été adoptée en 2006 (Directive 2006/118/CE) ; elle complète la DCE en établissant des objectifs environnementaux pour l'état chimique et qualitatif des eaux souterraines. Les États membres doivent mettre en œuvre les mesures nécessaires afin de réduire ou d'empêcher les apports de flux de polluants dans les eaux souterraines. Des critères de qualité intégrant les spécificités locales sont établis et permettent d'améliorer la protection sur la base de données de surveillance et d'investigations scientifiques. Les États membres doivent fixer des valeurs-seuil ou normes de qualité, intégrant les spécificités régionales établies pour prévenir les effets négatifs tant sur les masses d'eau souterraines que sur les écosystèmes qui en dépendent, avec, pour ambition, de couvrir au même niveau les aspects qualitatifs et quantitatifs. Le suivi des eaux souterraines et des GDEs est souvent inclus dans les plans de gestion établis pour chaque bassin hydrographique de chaque État membre.

Dans le cas des écosystèmes côtiers, ces derniers sont référencés en tant que « masses d'eau de transition » dans la DCE, correspondant aux « lagunes, estuaires, ou autre masse d'eau située à proximité des embouchures de rivières et fleuves partiellement salines en raison de leur proximité avec les eaux côtières » (Directive 2000/60/CE. Des objectifs de bon état écologique et chimique sont également fixés et doivent être atteints selon des échéances imposées. Cependant, dans le cas particulier des lagunes côtières, aucune définition légale n'est fournie par la DCE. De fait, les lagunes d'une taille inférieure à 0,5 km² ne sont pas prises en compte dans le suivi. Or, ne serait-ce qu'en Méditerranée, la Grèce, l'Italie et l'Espagne comportent majoritairement des lagunes dont la superficie est inférieure à 0,5 km² (Cataudella et al., 2015).

2.5.3. Lacunes dans les mesures de gestion et protection des GDEs côtiers

Chaque GDE côtier est un système à la fois unique et très complexe, en raison des interactions et échanges avec les différentes masses d'eau de surface, souterraines et marines. Cette complexité demeure encore aujourd'hui sous-investiguée malgré le développement d'études scientifiques et les efforts de gestion, ayant pour résultat de faire persister des lacunes sur la définition et la compréhension des GDEs induisant une gestion non optimale.

Même si les GDEs sont évoqués et inscrits dans les documents de gestion locaux, régionaux, et nationaux ils ne bénéficient pas d'une considération ou d'un statut particulier. Afin de comprendre ces systèmes, il faut d'abord les considérer dans un continuum sans caractériser les masses d'eau individuellement (Cohen et al., 2016; Leibowitz et al., 2018) mais en considérant toutes les interactions existantes et leurs évolutions dans l'espace et le temps, tant au niveau qualitatif que quantitatif. Souvent, le rôle et l'impact des eaux souterraines envers les écosystèmes qui en dépendent est sous-estimé, voire non considéré, en raison de leur nature invisible. De plus, la qualité des GDEs n'est pas toujours mise en lien avec la qualité des eaux souterraines. En effet, cela s'avère être un problème majeur, compte tenu des temps de séjours pouvant être plus ou moins longs, et de l'archivage des pollutions par les eaux souterraines qui constituent une menace directe. Cette dernière pourra exister sur les décennies à venir si la

considération actuelle de cette problématique n'évolue pas (Ziter et al., 2017; Szymczycha et al., 2020). Ensuite, il est nécessaire de considérer les GDEs côtiers à l'échelle de leurs bassins versants (Sakamaki et al., 2022). Cette échelle n'est pas toujours prise en compte dans les études scientifiques en hydrogéologie et en écologie, servant de base aux politiques de gestion. En raison de leur position dans le paysage, les GDEs côtiers sont souvent l'exutoire des bassins versants où convergent de nombreux flux de pollution, associés aux activités anthropiques pratiquées à l'échelle de ces bassins. En parallèle, la considération de l'évolution de l'occupation des sols, à la fois passée et actuelle, renseigne sur l'origine potentielle des flux de polluants pouvant dégrader les GDEs. Ces marqueurs d'anthropisation renseignent sur l'émission récente ou plus ancienne de ces polluants (infiltration récente vs. legs). Cette approche permettrait une gestion anticipatrice, et donc plus durable, pour les GDEs côtiers. Tenant compte de ces problématiques, des indicateurs pourraient être intégrés dans les stratégies nationales de suivi des masses d'eau.

Une autre lacune réside dans le manque de communication, de collaboration entre les scientifiques, les gestionnaires et les usagers à l'échelle locale, régionale ou encore internationale, ce qui nuit à la protection des ressources souterraines via un manque de mise en commun des connaissances et des résultats entre différents niveaux d'acteurs, chacun restant cloisonné dans sa spécialité (Boreux et al., 2009; Re, 2015). En parallèle, la population n'apparait pas sensibilisée ni intégrée aux politiques de gestion, ce qui favorise la dégradation des milieux

2.6. Vers une compréhension globale pour une meilleure gestion des GDEs côtiers

Le développement de mesures de gestion adaptées aux GDEs côtiers nécessite une approche multidisciplinaire à la croisée entre l'hydrologie, l'hydrogéologie, l'écologie et l'océanographie à minima, pour rendre compte de toutes leurs interactions complexes, mais également en intégrant les gestionnaires locaux et les usagers. Cette approche collaborative demeure difficile à mettre en place mais les études scientifiques tendent de plus en plus vers ces approches intégrées (Re, 2015; De Wit et al., 2020; Erostate et al., 2022). Ces approches interdisciplinaires permettent de considérer tous les compartiments avec un même degré d'importance et de croiser les traceurs propres à chaque discipline, utiles pour la compréhension du fonctionnement. Les interactions avec la population humaine sont incontournables dans le développement de telles stratégies, notamment à travers les services écosystémiques fournis qui doivent être préserver en vue d'une gestion durable et qui est une problématique au centre des politiques de gestion (Grafton et al., 2019; Walker, 2020). En raison de côté socio-économique les GDEs peuvent être considérés comme des socio-hydro-éco-systèmes, à savoir des milieux où les composantes naturelles et humaines se mêlent et interagissent (Figure 11), (Falkenmark, 1979; Redman et al., 2004; Re, 2015). Les approches multidisciplinaires sont encore rares et exploratoires, mais représentent une première étape pour l'amélioration des connaissances sur les GDEs à des échelles spatiales et temporelles différentes avec l'objectif de promouvoir la communication entre les parties prenantes et les utilisateurs des systèmes (Re, 2015).



Figure 11: Schéma simplifié d'un socio-écosystème, mêlant des paramètres sociaux et hydrogéologiques, réalisé d'après (Re, 2015; Redman et al., 2004).

3. Les GDEs côtiers de Corse

3.1. La Corse en tant qu'observatoire méditerranéen

La Corse se distingue, en Méditerranée, par sa diversité et son nombre très important de zones humides, et particulièrement de lagunes côtières. Ainsi, elle peut être considérée comme représentative des systèmes méditerranéens dans leur ensemble et offre l'opportunité de travailler sur ces milieux afin d'en améliorer la compréhension (Ghilardi, 2020, 2021).

En effet, l'île présente plus de 95 zones humides, réparties sur 1000 km de côte (Figure 12). L'agriculture en plaine, la forte urbanisation du littoral, (environ 80% de la population de l'île est concentrée sur les côtes) principalement répartie entre les deux plus grosses agglomérations Bastia et Ajaccio, ainsi que les communes alentours, représentent une menace croissante (Collectivité de Corse, 2022a). La pression touristique est également importante avec 2,6 millions de touristes accueillis en 2022 (Collectivité de Corse, 2022b), pour une population de 344 000 habitants (INSEE, 2020). Elle est notamment marquée dans le secteur sud de l'île (Collectivité de Corse, 2022b). Malgré ces menaces croissantes, la Corse demeure encore relativement peu impactée, conservant l'essentiel de sa richesse écologique.



Figure 12: Localisation des lagunes de Corse. Mise en évidence des plus grandes lagunes suivies dans le cadre de la DCE. Modifié d'après les données fournies par le Pôle Relais Lagunes Méditerranéennes – Tour du Valat 13

La majeure partie des lagunes côtières de Corse se situe sur la façade orientale. Avec, pour la plupart, des lagunes de petite taille. Seules quatre lagunes possèdent une superficie supérieure à 0,5 km² : Biguglia, Diana, Urbino et Palo. Elles sont donc suivies dans le cadre de la DCE (Collectivité de Corse, 2022a). La pluralité des systèmes lagunaires de Corse présente des hétérogénéités en termes de milieu géologique, de géomorphologie, d'hydrologie, d'écologie, de niveau d'anthropisation et d'occupation des sols. La plupart de ces systèmes sont de petite superficie ; leur fonctionnement hydrogéologique demeure mal connu et peu étudié, sans séries de données assez longues ni observations.

Ces écosystèmes lagunaires sont aussi des zones d'intérêt socio-économique, contribuant fortement à l'attractivité du littoral. Les plus grandes lagunes ont un plus fort intérêt socio-économique que celles de petite taille, notamment en raison de leurs usages et activités commerciales telles que les exploitations halieutiques, comme la pêche artisanale ou encore la conchyliculture à Diana.

Si, aujourd'hui, l'attractivité socio-économique des littoraux de Corse n'est plus à démonter, la présence des zones humides sur les côtes insulaires n'a pas toujours été appréciée. En effet, de manière historique, ces milieux étaient jugés insalubres et victimes d'un large désintérêt (Ghilardi, 2020) poussant à leur disparition par comblement notamment, comme cela a été le cas pour l'étang Del sale (Figure 12). De même, dans d'autres pays Méditerranéens comme l'Espagne, l'Italie ou la Grèce, des milieux d'une richesse écologique incroyable ont été comblés (Cizel, 2017a).

Aujourd'hui, l'importance de ces milieux est mondialement reconnue et les systèmes de petites ou grandes superficies devraient fournir les mêmes services écosystémiques. C'est dans ce contexte que l'attention des gestionnaires s'est davantage tournée vers la compréhension du fonctionnement des systèmes de petite taille, jusqu'alors marginalisés. Des connaissances scientifiques sont donc nécessaires pour statuer sur l'état quantitatif et qualitatif des masses d'eau et pour identifier leurs connexions avec les autres compartiments (de surface et souterrain principalement). Il en va de même pour l'identification des pressions existantes à l'échelle des bassins versants et pour les modifications d'occupation des sols pouvant être la source de nombreux flux de polluants vers ces hydrosystèmes littoraux, le tout pour pouvoir les préserver durablement (Latron et al., 2022).

La Corse est dotée d'un Observatoire Régional des Zones Humides de Corse (ORZHC) géré par l'Office de l'Environnement de la Corse. Il s'agit d'un organe qui suit l'application de la stratégie régionale en faveur des zones humides. Cet observatoire s'intéresse aux lagunes, mares temporaires et lacs. La stratégie régionale de suivi de ces systèmes se base sur leur recensement et leur cartographie précise, sur la mise en place de plan de gestion stratégiques, et enfin, sur la mobilisation d'outils pertinents afin d'assurer leur préservation durable.

4. Rappel des enjeux de l'étude

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse étudie cinq hydrosystèmes lagunaires méditerranéens : quatre en Corse et un en Italie.

Les enjeux de ces travaux se concentrent sur l'amélioration de la compréhension des hydroéco-socio-systèmes lagunaires, dans l'objectif de pallier au manque de connaissances scientifiques sur ces systèmes complexes, et ce, afin d'aider les gestionnaires à implémenter des mesures de gestion durables et adaptées aux zones humides de Méditerranée.

Un des enjeux majeurs réside dans la compréhension du rôle des eaux souterraines envers les systèmes lagunaires, autant d'un point de vue quantitatif que qualitatif. Bien souvent, la qualité des masses d'eau de transition n'est pas reliée à celle des eaux souterraines, ce qui permet pourtant d'expliquer, en partie, certaines dégradations et évolutions temporelles. En effet, ces hydrosystèmes se situent souvent à l'exutoire des bassins versants ; ils reçoivent donc des flux pouvant contenir des molécules polluantes provenant des activités humaines (agriculture et élevage, urbanisation, industrie) menant à un état dégradé des masses d'eau.

Les eaux souterraines peuvent jouer le rôle de vecteur de polluants, en fonction de leur temps de séjour et de leur capacité d'archivage. Elles peuvent accumuler des molécules pendant plusieurs décennies avant de les restituer au milieu naturel. En conséquence, ces flux

souterrains, s'ils ne sont pas caractérisés correctement, représentent une menace sur le court et le long termes pour tous les écosystèmes tributaires des eaux souterraines. C'est pour cela que des mesures de gestion, basées sur des investigations scientifiques, doivent permettre de prendre en compte ces problématiques et de protéger ces milieux, en les considérant dans un continuum hydrologique à l'échelle du bassin versant, sans tenir compte de la superficie des systèmes.

Ainsi, la diversité de lagunes et de contextes en Corse, fait de l'île un excellent observatoire pour l'étude hydrogéologique des bassins versants de lagunes méditerranéennes. Le contexte est propice à l'élaboration d'une méthodologie permettant :

- de comprendre le fonctionnement de ces hydro-éco-socio-systèmes,
- d'identifier les flux de pollution et leurs sources actuelles et passées lorsqu'elles sont traçables, afin de connaître les pressions à maîtriser pour pouvoir statuer sur la qualité des masses d'eau des bassins versants,
- de caractériser la sensibilité des hydrosystèmes face aux activités humaines, dans le but de guider l'implémentation de mesures de gestion globales et intégrées.

Cette méthodologie se veut transposable à l'échelle de la Méditerranée et pour tout système lagunaire en contexte climatique méditerranéen. C'est pourquoi, en complément des quatre systèmes lagunaires de Corse, la lagune de Le Cesine située au sud de l'Italie, a été étudiée afin de tester la fiabilité de la méthode en la transposant.

Stratégie d'investigation et présentation des sites d'étude

2.1. La stratégie globale

La stratégie globale de l'étude repose sur une approche multi-traceurs et pluridisciplinaire, avec pour objectif de préciser le rôle des eaux souterraines en continuité hydrogéologique avec les lagunes méditerranéennes de grandes et petites tailles, d'évaluer les impacts des pressions anthropiques émises à l'échelle des bassins versants pour pouvoir statuer sur la qualité des masses d'eau en traçant et en identifiant l'origine des flux de pollution passés et présents dans les eaux souterraines et les écosystèmes qui en sont tributaires. Cette stratégie d'investigation se veut transposable à tous types de GDEs côtiers.

L'approche méthodologique est basée sur une stratégie multi-outils qui combine le traçage naturel géochimique et isotopique, la quantification des composés organiques émergents présents, l'analyse socio-hydrogéologique et l'étude de l'évolution de l'occupation des sols. Cette approche permet d'avoir une compréhension sur les interactions et le rôle des eaux souterraines et sur la vulnérabilité des socio-hydro-écosystèmes. Pour chaque bassin versant lagunaire côtier, un ensemble de points d'échantillonnage comprenant des eaux de surface, souterraines et lagunaires, a été identifié. Des campagnes trimestrielles d'échantillonnage, durant une année hydrologique, ont été menées en 2020 et 2021.

Les investigations ont utilisé le traçage naturel :

- Les traceurs dits « classiques », tels que les éléments chimiques majeurs et traces, ont été employés pour déterminer la qualité hydrochimique de l'eau et le degré d'interaction avec la roche ; les isotopes stables de la molécule d'eau (δ¹⁸O et δ²H), pour préciser l'origine de l'eau ; et le tritium (³H) pour déterminer le temps de résidence de l'eau.
- Les isotopes de l'azote ($\delta^{15}N_{NO3} \delta^{18}O_{NO3}$) permettent de déterminer l'origine des nitrates présents dans les eaux souterraines.
- Des traceurs plus innovants : les composés organiques émergents. Par la récente amélioration des techniques, il est possible de les détecter à de faibles concentrations, permettant de préciser les types de vulnérabilité anthropique qui affectent les eaux souterraines, de surface et lagunaires.

Associée à cette approche géochimique et isotopique, une démarche socio-hydrogéologique a également été menée pour contextualiser et préciser les sources de pollutions révélées par le traçage naturel. Cette approche est basée sur l'élaboration d'un questionnaire adapté à la zone d'étude. Cela permet également de préciser la perception de la population locale sur la gestion et la vulnérabilité de la ressource en eau souterraine. Les résultats obtenus par la socio-hydrogéologie ont été croisés et appuyés par une analyse de l'évolution de l'occupation des sols.

Le croisement des informations géochimiques et isotopiques avec les données sociohydrogéologiques permet d'obtenir une image des interactions entre les eaux souterraines, l'environnement et les usages du territoire, ce qui permettra d'apporter de nouveaux éléments de connaissance nécessaires pour tendre vers une meilleure gestion durable des GDEs.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc d'appréhender le fonctionnement hydrogéologique de 5 hydrosystèmes lagunaires méditerranéens : 4 systèmes lagunaires en Corse (Biguglia, Arasu, Santa Ghjulia et Balistra) et 1 système en Italie (Le Cesine) (Figure 13). La thèse se divise ainsi en trois axes :

- La mise en place d'une approche socio-hydrogéologique inédite sur le bassin versant de la lagune de Biguglia afin de déterminer les processus à la source des pollutions domestiques et agricoles dans les eaux souterraines et les eaux de la lagune.
- L'étude du fonctionnement éco-hydrogéologique et des marqueurs d'anthropisation dans les eaux continentales de 3 bassins versants de petite taille du Sud de la Corse (Arasu, Santa Ghjulia et Balistra), encore méconnus de nos jours.
- Enfin, une transposition de l'approche multi-traceurs intégrant la socio-hydrogéologie à l'échelle méditerranéenne sur un hydrosystème complexe au sud de l'Italie, dans le but de tester la fiabilité et le caractère transposable de la méthode.



Figure 13: Représentation simplifiée des cinq sites d'études Méditerranéens choisis dans le cadre de ces travaux de thèse. En rouge les bassins versants, en bleu les lagunes

2.2. Présentation des sites d'étude

2.2.1 L'hydrosystème de la lagune de Biguglia

2.2.1.a Localisation, géomorphologie et hydrologie

Le bassin versant de la lagune de Biguglia se trouve au nord-ouest de l'île et au sud de la ville de Bastia (Figure 15). Il s'étend sur 182 km², et est bordé à l'ouest et au nord par de hauts reliefs formés de schistes lustrés de la Corse Alpine, culminants jusqu'à 1450 m. La partie sud-est du bassin versant est formée par la plaine alluviale de la Marana, qui constitue également le principal système aquifère de la région, formé de paléo-terrasses quaternaires érodées par les principales rivières du bassin versant, le Bevincu et le Golu (Figure 15).

Le bassin versant de la lagune de Biguglia est drainé par la rivière Bevincu au nord, qui coule de manière pérenne vers la lagune. Plusieurs affluents temporaires s'écoulent pendant la période des pluies. Le sud de la plaine alluviale est délimité par la rivière Golu, le plus grand cours d'eau de Corse, qui ne fait pas partie du bassin versant mais qui est relié à la lagune par un canal artificiel, le canal de Fossone (Figure 15).

L'hydrologie régionale est influencée par des infrastructures hydrauliques artificielles. Depuis le 19ème siècle, un réseau de drainage artificiel a été construit sur toute la rive ouest de la lagune, afin d'assécher la plaine pour pouvoir exploiter les terres, également dans le but de limiter la propagation des moustiques (Département de la Haute-Corse, 2012). Ce réseau est équipé de cinq stations de pompage qui s'activent par un système de flotteur : lorsque l'eau atteint une hauteur donnée, les pompes se déclenchent et régulent alors le niveau d'eau présent dans le canal. L'eau ainsi pompée est ensuite déversée dans la lagune (Garel et al., 2016; Erostate et al., 2018). La proportion d'eau souterraine drainée par ces stations de pompage est très difficile à estimer et demeure encore aujourd'hui assez peu connue.

La plaine de la Marana entoure, sur la partie ouest, la lagune de Biguglia, qui est une lagune côtière saumâtre, d'une profondeur moyenne de 1,2 m et une profondeur maximale de 1,8 m. Sa superficie est de 14,5 km², ce qui en fait la plus grande zone humide de Corse. Elle est séparée de la mer Tyrrhénienne par un étroit cordon sableux faisant moins d'1 km de large. Les échanges d'eau de mer se font par un grau naturel, étroit et peu profond, qui traverse le lido dans la partie nord de la lagune. Les apports d'eau marine restent limités car ce grau a tendance à se refermer, nécessitant des interventions humaines pour l'élargir. La lagune est la propriété de la Collectivité de Corse depuis 1988 et présente un grand intérêt environnemental car elle est classée Réserve Naturelle depuis 1994 ; c'est une Zone d'Intérêt Communautaire pour les Oiseaux (ZICO), une Zone de Protection Spéciale (ZPS), et une Zone Spéciale de Conservation (ZSC) du réseau Natura 2000. Elle est classée site RAMSAR depuis 1991. Afin de protéger la lagune des dégradations pouvant résulter de l'urbanisation de la ville de Bastia et des communes alentours, les politiques et gestionnaires locaux ont instauré, dès 1994, un SAGE (Schéma D'Aménagement et de Gestion des Eaux) pour la lagune de Biguglia (Département de la Haute-Corse, 2012). Ce SAGE est un outil qui vise à l'atteinte des objectifs fixés par la DCE pour le site.



Figure 14: Vue aérienne de la lagune de Biguglia, de la ville de Bastia au Nord, de la plaine agricole et des contreforts schisteux, 2) Lagune de Biguglia dans sa partie nord, 3) La lagune et la plaine urbanisée, 4) le grau au nord

2.2.1.b. Contexte géologique

Le bassin versant de la lagune de Biguglia est presqu'entièrement dans le domaine des schistes lustrés ophiolitifères (Lahondère, 1981). La partie aval du bassin versant comporte la plaine alluviale de la Marana, composée d'un ensemble de paléo-terrasses quaternaires, formées lors des dernières périodes glaciaires. Les alluvions fluviatiles récentes Fy3 correspondent au Wurmien supérieur ; les alluvions précédentes Fy2, Fy1, Fx et Fw (Figure 15) correspondent respectivement au Wurmien moyen, inférieur, et aux glaciations antérieures (Orofino et al., 2010). L'érosion de ces alluvions par le Golu et le Bevincu s'est produite durant les phases interglaciaires (Conchon, 1972). Quel que soit leur âge, toutes les terrasses sont composées de graviers, galets, ou de blocs dans une matrice sablo-limoneuse (Conchon, 1972, 1978).


Figure 15:Localisation du bassin versant de la lagune de Biguglia, b) présentation simplifiée de la géologie régionale et c) occupation des sols sur la plaine de la Marana avec la localisation des points de prélèvement

2.2.1.c. Contexte climatique

La température et les précipitations moyennes annuelles mesurées à la station Météo-France de Bastia sont respectivement de 16° C et 777 mm d'après la moyenne calculée sur la période 1950 à 2021. La variabilité saisonnière est de type climat méditerranéen, où les températures les plus basses sont observées entre les mois de décembre et février et les températures les plus hautes entre les mois de juillet et août (Figures 16,17).



Figure 16: Diagramme ombrothermique de Bastia fait à partir des normales mesurées à la station Météo France de Bastia entre 1950 et 2021



Figure 17: Évolution des précipitations et de la température moyenne annuelles à la station Météo France de Bastia entre 1940 et 2021

2.2.1.d. Contexte hydrogéologique

La plaine alluviale de la Marana représente l'un des principaux aquifères côtiers de l'île. Il est principalement localisé dans les dépôts alluvionnaires récents correspondant aux lits majeurs du Bevincu et du Golu. Cet aquifère alluvial, libre et peu profond, est composé de nappes d'accompagnement du Bevincu et du Golu, toutes deux hydrauliquement connectées (Nguyen-Thé et al., 2003).

La superficie totale de l'aquifère est estimée à 80 km², avec une épaisseur de 3 à 40 m et une conductivité hydraulique d'environ 10⁻³-10⁻⁴ m/s (Orofino et al., 2010). L'aquifère du Bevincu est exploité pour une partie de l'alimentation en eau potable (AEP) de l'agglomération de Bastia et des communes proches (76.000 habitants, INSEE, 2019), l'autre partie de l'AEP provient des prélèvements directs dans les eaux de surface des rivières Bevincu et Golu. Les nappes du Bevincu et du Golu sont principalement exploitées pour l'irrigation. Au total, il est estimé qu'environ 4 Mm³ sont prélevés chaque année, dont 1,5 Mm³ prélevés dans la nappe du Bevincu et le reste dans celle du Golu (Erostate, 2020).

De nombreux particuliers habitant sur la plaine possèdent des puits ou des forages, mais très peu de données chiffrées sont disponibles les concernant.

La carte piézométrique de la nappe alluviale de la Marana (Figure 18) montre clairement des flux d'eau souterraine vers la lagune de Biguglia, avec des gradients d'écoulement entre 3 et 5‰ (Orofino et al., 2010; Garel et al., 2016; Erostate et al., 2018). L'aquifère alluvial de la Marana est donc hydrauliquement connecté à la lagune de Biguglia, fournissant un apport continu d'eau douce et faisant de cette lagune un écosystème côtier important tributaire des eaux souterraines. Des intrusions salines ont déjà été observées ponctuellement dans les champs captants de la nappe du Bevincu, correspondant certainement à des cas de surexploitation. Également, un biseau salé a été reporté au niveau de l'embouchure du Golu et au niveau des carrières d'extraction de granulats (Erostate, 2020).

En outre, Erostate et al., 2018 ont étudié les temps de résidence des eaux souterraines sur l'ensemble de la plaine alluviale, en utilisant des traceurs temporels tels que le tritium (³H) et les chlorofluorocarbones (CFC). Dans la partie nord de la plaine, et dans la partie supérieure du bassin versant dans sa formation schisteuse, le temps de résidence estimé des eaux souterraines est d'environ 40 ans, alors que dans la plaine alluviale, il varie de 5 à 15 ans ; dans la partie sud, le temps de résidence varie de 15 à 40 ans.



Figure 18: Carte piézométrique de l'aquifère de la plaine de la Marana, modifiée d'après (Erostate et al., 2019), basée sur des mesures faites en avril 2015.

2.2.1.e. Occupation des sols et impact anthropique

Le bassin versant de la lagune de Biguglia, mais surtout la plaine alluviale de la Marana, font l'objet, depuis les années 1950, d'un étalement urbain important (Département de la Haute-Corse, 2012; Jaunat et al., 2019a). En effet, il s'agit de la côte française présentant le taux d'artificialisation le plus élevé (Robert et al., 2019). La plaine alluviale est largement anthropisée et constitue l'extension sud de Bastia et des villes voisines. L'étalement urbain sporadique représente le second type majeur d'occupation des sols dans la zone. La plaine, aux abords de la lagune, est particulièrement dédiée aux activités agricoles. La partie nord, près de la rivière Bevincu, est consacrée à la production maraîchère et de céréales (sorgho, blé, orge).

Dans la partie occidentale, les vergers (agrumes) sont majoritairement présents. Il y a également quelques vignobles et l'horticulture y est pratiquée. Le sud de la plaine est davantage consacré à l'agriculture avec une majorité de zones de pâturages et de prairies, associées à la culture du maïs et des céréales, qui est le principal type d'occupation des sols avant l'urbanisation sur la plaine (Figure 15). Par ailleurs, le tourisme est une composante importante de l'économie locale, notamment en été, sur le cordon lagunaire, induisant une croissance saisonnière de la population. En effet, 311 000 touristes ont été recensés en 2017, classant la microrégion de Bastia – Haute-Corse au rang de quatrième région la plus visitée de l'île (Collectivité de Corse, 2020).

L'agriculture et l'élevage, ainsi que l'urbanisation croissante sur la plaine de la Marana, ont conduit à des dégradations de la qualité des masses d'eau qui ont déjà été observées lors de précédentes études (Erostate et al., 2019). En effet, les pollutions domestiques et agricoles sont les plus prégnantes. La pollution domestique est connue depuis plusieurs décennies et attribuée aux réseau d'assainissement vétuste, subissant régulièrement des débordements d'ouvrages en lien direct avec les précipitations (Département de la Haute-Corse, 2012). Les fluctuations saisonnières d'effluents d'eaux usées, en lien avec le tourisme, augmentent le risque de rejet dans l'environnement, les réseaux étant sous-dimensionnés par rapport à l'afflux.

Le réseau des stations de pompage aux canaux qui ceinturent la lagune (Figure 15) a tendance à accélérer le drainage de la nappe vers les canaux et vers la lagune. En période de basses eaux, l'eau saumâtre présente dans les canaux peut alimenter la nappe et provoquer une augmentation de la salinité de cette dernière (Erostate, 2020).

Dans le cadre de la DCE, le Bevincu et sa nappe d'accompagnement, ainsi que la lagune de Biguglia, ont été inscrits dans un réseau de surveillance des produits phytosanitaires dans les masses d'eau, avec des prélèvements effectués en 2011. Les résultats de ce suivi ont révélé une faible présence de pesticides dans le Bevincu, et ont identifié du glyphosate et son métabolite dans les eaux lagunaires (DREAL Corse, 2013). Peu de détails sont disponibles concernant les conditions hydroclimatiques au moment des prélèvements et aucun lien avec les eaux souterraines et la lagune n'est mis en évidence.

Plus récemment, la présence de pesticides dans l'écosystème de la lagune a été mis en évidence par Munaron et al., 2020, dans le cadre d'un projet de suivi des pesticides dans les lagunes méditerranéennes. Des molécules ont été identifiées en plus grand nombre que dans l'étude précédemment citée, mais sans déterminer les sources précises de la pollution et sans mesure des molécules présentes dans les masses d'eau souterraines connectées.

2.2.1.f. Stratégie d'échantillonnage

La campagne de prélèvement et l'enquête de terrain ont été menées sur l'hydrosystème de Biguglia, au printemps 2021 (entre le 19/04/2021 et le 16/05/2021), en période de hautes-eaux. Cette campagne se place à la suite des travaux précédemment menés sur le site, notamment ceux d'Erostate, (2020). Ainsi pour assurer une cohérence dans les études, le plan d'échantillonnage a été conservé. Au total, 47 points ont été échantillonnés (Figure 15) comme

suit : 20 puits, 13 forages, 5 piézomètres, 1 prélèvement dans le Bevincu, 1 dans le Golu et 1 dans le canal du Fossone, 3 prélèvements dans les drains artificiels et 3 prélèvements dans la lagune (Tableau 1).

Durant la campagne de terrain, les paramètres physico-chimiques et le dosage des bicarbonates ont été réalisés *in situ*. Les prélèvements pour les analyses hydrochimiques (ions majeurs) et pour les isotopes stables de la molécule d'eau ont été faits. En addition, 21 points ont été sélectionnés pour le prélèvement des pesticides, au regard des résultats des études précédemment menées (Erostate et al., 2018, 2019; Munaron et al., 2020). Le questionnaire de socio-hydrogéologie a été soumis à 26 personnes (propriétaires d'ouvrages ou usagers) sur place. Le questionnaire a, par la suite, été envoyé aux gestionnaires locaux et 16 d'entre eux y ont répondu.

Tableau 1: Synthèse des points d'échantillonnage, de leur nature, leur emplacement et des prélèvements faits ainsi que de la diffusion du questionnaire. Les coordonnées sont en degrés décimaux. x : présence

Points	Туре	x	у	Géochimie	¹⁸ O - ² H	Pesticides	Questionnaire
Eaux so	outerraines contref	forts schisteux					
Sc1	Forage	9.4237357	42.6663766	х	Х	Х	Х
Sc2	Puits	9.4286388	42.6549402	х	Х		Х
Sc3	Forage	9.4259492	42.6409636	х	Х		Х
Eaux so	outerraines aquifèr	re alluvial					
A1	Forage	9.44357	42.6535997	х	Х	Х	Х
A2	Forage	9.4432482	42.6532679	х	Х		
A3	Forage	9.4445807	42.6524301	х	Х		Х
A4	Puits	9.4438911	42.6297056	х	Х		Х
A5	Puits	9.4520597	42.6251012	Х	Х	Х	Х
A6	Puits	9.4465414	42.6229443	х	Х	Х	Х
A8	Puits	9.451463	42.6209751	х	Х	Х	Х
A9	Puits	9.4465435	42.620255	х	Х	Х	Х
A11	Puits	9.4496368	42.6197576	х	Х		Х
A12	Puits	9.4454495	42.6190721	Х	Х		
A13	Puits	9.4508005	42.6184353	х	Х	Х	Х
A16	Puits	9.4549516	42.6162892	х	Х		
A17	Puits	9.4548616	42.6157564	х	Х		
A18	Puits	9.4548835	42.6153347	х	Х		
A19	Puits	9.4549373	42.6145359	х	Х		Х
A22	Puits	9.4461963	42.5980747	Х	Х		
A24	Forage	9.4677461	42.5801036	х	Х	Х	Х
A25	Puits	9.4681093	42.5700928	Х	Х	Х	Х
A26	Piézomètre	9.4914229	42.5566641	х	Х	Х	Х
A28	Piézomètre	9.5043758	42.5554696	Х	Х		
A29	Piézomètre	9.4883047	42.5530071	х	Х		
A30	Piézomètre	9.4872844	42.5516589	Х	Х		Х
A31	Puits	9.4445776	42.5469376	Х	Х	Х	
A32	Puits	9.5022323	42.5463039	Х	Х		Х
A34	Forage	9.4816435	42.5333926	Х	Х	Х	Х

A35	Puits	9.5012386	42.5446065	Х	Х		
A36	Forage	9.443783	42.654371	Х	Х		Х
A37	Puits	9.520401	42.554805	Х	Х		Х
A38	Forage	9.5155583	42.5452273	Х	Х		Х
<i>P1</i>	Piézomètre	9.447898	42.615094			Х	
Eaux so	outerraines du lido						
<i>S2</i>	Forage	9.4638471	42.635768				
<i>S4</i>	Forage	9.4808294	42.6169298				Х
<i>S5</i>	Forage	9.4758109	42.6103861				Х
<i>S6</i>	Puits	9.5256969	42.5621251				Х
<i>S</i> 7	Forage	9.5279274	42.5481331				Х
Eaux de	e rivières						
<i>R1</i>	Rivière Bevincu	9.443402	42.6161439			Х	
<i>R8</i>	Rivière Golu	9.501702	42.537459			Х	
Drains	artificiels						
D1	Drain	9.448496	42.641751			Х	
D2	Drain	9.476496	42.576601			Х	
D3	Drain	9.463658	42.613157			Х	
<i>C1</i>	Canal du Fossone	9.5217641	42.5440993			Х	
Lagune							
L2	Lagune	9.4499065	42.6367424			Х	
L4	Lagune	9.5139242	42.563476				
L3	Lagune	9.477411	42.58387			Х	

2.2.2. Hydrosystèmes d'Arasu, Santa Ghjulia et Balistra

2.2.2.a. Localisation et géomorphologie

Les trois bassins versants des lagunes d'Arasu, de Santa Ghjulia et de Balistra se trouvent dans le sud-est de la Corse. Le bassin versant d'Arasu est le plus septentrional, séparé par 20 km du bassin versant de Santa Ghjulia, qui est adjacent au bassin versant de Balistra (Figure 19).

Le bassin versant de la lagune d'Arasu s'étend sur une superficie de 5 km², l'altitude maximale est de 135 m, et la superficie de la lagune d'Arasu est d'environ 0,26 km². Le comportement naturel de la lagune a été impacté par des modifications anthropiques au cours des années 1960. En effet, un projet de construction d'un port de plaisance a été mené, puis abandonné, conduisant à la division du lagon en trois bassins distincts communiquant par des canalisations sous voies de circulation sur le site (Pozzo Di Borgo et al., 1996). La lagune a été creusée et les sédiments remobilisés, induisant des différences de profondeur dans les différents bassins (Roux, 1989). La profondeur moyenne est de 1,5 m et peut atteindre 4 m dans le bassin du milieu. La lagune est séparée de la mer Tyrrhénienne par une fine bande de sable et les échanges entre la lagune et la mer sont contrôlés par un grau ouvert en 1992, situé dans la partie orientale de la lagune (Figure 20).

La lagune d'Arasu appartient à des propriétaires publics et privés, dont le Conservatoire du Littoral (CdL), et est gérée par la Collectivité de Corse (CdC). La lagune est un site d'intérêt, classé site Natura 2000.



Figure 19:Localisation des trois bassins versants, présentation simplifiée de la géologie régionale et localisation des points de prélèvement

Quelques kilomètres au sud du bassin versant précédemment décrit, se trouve celui de la lagune de Santa Ghjulia. Il couvre 15,5 km² et son altitude peut atteindre 256 m. La superficie de la lagune est d'environ 0,23 km², la profondeur moyenne est de 0,3 m et peut aller jusqu'à 1,5 m maximum. Par le passé, la lagune a souffert de dégradations induites par les activités humaines (Figure 21). La lagune de Santa Ghjulia appartient au CdL et est gérée par l'Office de l'Environnement de la Corse (OEC). Elle est concernée par les mêmes statuts de protection que la lagune d'Arasu.

Enfin, le bassin versant de la lagune de Balistra couvre 37 km², son altitude maximale est de 320 m. La superficie de la lagune est de 0,27 km² et la profondeur moyenne est de 2 m et peut aller jusqu'à 4,5 m. Le bassin versant est assez peu anthropisé, sans infrastructures touristiques,

et aucune modification du caractère naturel de la lagune n'a été recensée. Dans les années 1990, seule une ancienne décharge d'ordures ménagères se situait à l'entrée de la piste menant à la lagune (Faggio, 1998).

La lagune est aujourd'hui séparée de la mer par un épais banc de sable et les échanges d'eau de mer sont contrôlés par un canal ouvert, situé, la plupart du temps, dans la partie nord de la lagune (Figure 22). Cette dernière est une propriété privée, sans mesure de gestion, bien qu'elle soit un site Natura 2000.

Tableau 2: Récapitulatif de la superficie des bassins versant, des lagunes ainsi que des statuts de protection et des propriétaires. CdL : Conservatoire du littoral

Bassin versant (BV)	Superficie BV	Superficie lagune	Statuts de protection	Propriétaires
Arasu	5 km²	0.26 km²	Site Natura 2000	CdL Privés
Santa Ghjulia	15.5 km²	0.23 km²	Site Natura 2000	CdL
Balistra	37 km²	0.27 km²	Site Natura 2000	Privés



Figure 20:Bassin versant de la lagune d'Arasu en arrière-plan et lagune et lido au premier-plan, 2) bassin le plus à l'est de la lagune, 3) chemin de terre entre les deux bassins les plus à l'est de la lagune, les bassins communiquent par des buses situées sous le chemin, 4) grau situé dans la partie est, 5) permis de construire en amont de la lagune



Figure 21:1) Plaine agricole en amont de la lagune de Santa Ghjulia, la lagune en arrière-plan, 2) grau et lido avec infrastructures touristiques, ©Corsica Kallisté, 3) et 4) sources en amont du bassin versant, 5) ancien puits du Conservatoire du littoral sur la plaine alluviale en amont de la lagune



Figure 22:1) Lagune de Balistra et son grau, 2) Partie terminale de la rivière Francolu, juste avant exutoire dans la lagune, 3) Vue aérienne de la lagune de Balistra avec le Francolu © Xavier Lorenzi, 4) Le Francolu en amont de la lagune à proximité de champs et pâturages

2.2.2.b. Contexte géologique et hydrogéologique

Les trois bassins versants sont situés en Corse hercynienne, essentiellement dans le domaine des granitoïdes. Les reliefs présentent des fractures profondes et des discontinuités associées à des niveaux altérés superficiels (Figure 19).

Le bassin versant d'Arasu est composé de granodiorites à amphiboles, avec la présence de nombreux filons acides indifférenciés. Il s'agit d'une roche facilement altérable, fournissant une grande quantité d'arène granitique, résultant de l'altération *in situ* de roches magmatiques, telles que le granite, avec peu ou pas de transport. Le réseau hydrographique est peu développé sur ce bassin versant. L'amont du bassin versant présente de nombreuses sources, liées à des accidents (failles, diaclases) mais aussi à l'importance des zones d'altération dans les granitoïdes (Rouire et al., 1993). La partie occidentale de ce bassin est recouverte de sols sédimentaires quaternaires, composés d'alluvions récentes à légèrement anciennes, transportées par la rivière Osu à la limite du bassin versant, formant une vallée alluviale à matrice sablo-argileuse. Les alluvions sont peu épaisses (max. 7 m) et reposent sur un socle de granite altéré (Rouire et al., 1993). Cette configuration géologique permet la présence d'un aquifère de petite taille le long des talwegs, et correspond à la nappe d'accompagnement peu profonde de la rivière Osu. La lagune repose sur des dépôts laguno-marins (argile et sable) et le lido est composé de sable, de graviers et de galets. La lagune recueille les eaux de ruissellement de nombreux petits talwegs du bassin versant.

Le bassin versant de Santa Ghjulia présente, lui, une géologie plus complexe que celle du bassin versant d'Arasu. La partie nord-est est composée de leucomonzogranites et de monzogranites à biotite, ainsi que de monzogranites à grain moyen. La partie occidentale est composée de granodiorites porphyriques à biotite. La partie sud est formée de leucomonzogranites et de monzogranites porphyriques à biotite (Rouire et al., 1993). Il existe de nombreux filons acides d'affinités calco-alcalines (Orsini et al., 2011). Ces roches sont très altérables et fournissent une grande quantité d'arène granitique. Le bassin versant est largement faillé dans ses parties nord et sud. Juste en amont de la lagune se trouvent des sols sédimentaires quaternaires, constitués d'alluvions sableuses récentes. Le réseau hydrographique est principalement développé dans la partie aval du bassin versant, où plusieurs cours d'eau temporaires s'écoulent en réponse aux précipitations. L'altération des granitoïdes, combinée à la présence de failles et de diaclases, favorise l'émergence de sources, principalement en amont du bassin versant, et favorise l'infiltration locale de l'eau (Rouire et al., 1993; Orsini et al., 2011). Dans la partie inférieure du bassin versant, une petite plaine alluviale est présente au niveau des exutoires des cours d'eau et forme un aquifère local, connecté à la partie sud de la lagune de Santa Ghjulia ; cet aquifer était autrefois exploité par la population locale, comme en témoigne la présence de nombreux puits.

Enfin, les caractéristiques géologiques du bassin versant de Balistra sont dominées par différents faciès de leucomonzogranites. L'environnement est très altérable, avec une forte production d'arène granitique. Le bassin versant est faillé du nord au sud, associé à de nombreuses diaclases et à un environnement accidenté. Les granodiorites encerclant la lagune sont marqués par une forte altération (Rouire et al., 1993; Orsini et al., 2011). Le réseau hydrographique est principalement composé de rivières temporaires en aval du bassin versant. Seule, la section terminale de la rivière Francolu coule toute l'année, avec une intrusion saline

notable qui remonte haut dans le cours d'eau. Comme pour les deux autres bassins versants, la forte altération de l'environnement granitique favorise l'émergence de sources en amont du bassin versant et la circulation des eaux souterraines. Des dépôts alluviaux sont présents dans le lit majeur de la partie terminale de la rivière Francolu. L'accumulation d'altérites constitue un aquifère alluvial peu profond à proximité du Francolu. La lagune de Balistra plonge entre deux massifs granitiques et un aquifère alluvial restreint de sable grossier est présent à l'embouchure du Francolu.

2.2.2.c. Contexte climatique

Les trois bassins versants sont soumis à un climat méditerranéen, avec des variations interannuelles de température et de précipitations. Pour les lagunes d'Arasu et de Santa Ghjulia, la température moyenne annuelle ainsi que les précipitations ont été mesurées à la station Météo France de La Chiappa (41°35'41''N, 9°21'47''E). Elles sont respectivement de 17° C et de 615 mm. L'évapotranspiration potentielle est de 1298 mm par rapport à la moyenne calculée sur la période 1991-2021 (Figure 23) ; l'évapotranspiration potentielle est de 1298 mm calculée sur la période de données disponibles 2005-2021.

Pour la lagune de Balistra, la température moyenne annuelle et les précipitations ont été mesurées à la station Météo France de Cap Pertusato (41°22'29''N, 9°10'42''E) ; elles sont respectivement de 17° C et 602 mm. L'évapotranspiration potentielle est de 1276 mm sur la moyenne calculée pour la période 1991 à 2021 (Figures 24.25), suivant la même tendance que pour les deux autres bassins versants, avec une évapotranspiration de 1276 mm calculée sur la période de données disponibles de 2011 à 2021.



Figure 23:Localisation des trois bassins versants, présentation simplifiée de la géologie régionale et localisation des points de prélèvement



Figure 24: Diagrammes ombrothermiques des stations Météo France La Chiappa et Cap Pertusato, à partir des normales mesurées entre 1991 et 2021



Figure 25: Evolution des précipitations et de la température moyennes annuelles à la station Météo France de Cap Pertusato entre 1990 et 2021

Pour les deux stations, les températures les plus basses sont observées sur la période s'étalant entre décembre et mars, et les températures les plus hautes entre les mois de juin et septembre (Figures 24,25).

2.2.2.d. Occupation des sols et pressions anthropiques

Le tourisme est une composante importante de l'économie locale, en particulier durant l'été, et affecte les trois hydrosystèmes. La microrégion sud-est de l'île est la première destination

touristique, accueillant à elle seule ¹/₄ des touristes (Collectivité de Corse, 2020). Le bassin versant d'Arasu est le plus affecté par une intensification galopante des constructions et, dans une moindre mesure, celui de Santa Ghjulia. Le bassin versant de Balistra est, de loin, le moins affecté par les pressions touristiques, comparativement aux deux autres précédemment cités.

Sur le bassin versant d'Arasu, l'urbanisation sporadique croissante est une part importante de l'occupation totale des sols (23 % aujourd'hui contre 3,6 % en 2000), en particulier dans la partie nord-est en amont de la lagune. Le reste du bassin versant est composé de zones seminaturelles et ne comporte pas de zones agricoles.

Sur le bassin versant de la lagune de Santa Ghjulia, l'urbanisation discontinue et les activités agricoles non intensives sont les deux occupations majeures des sols. L'urbanisation, est très marquée dans la partie nord et en amont de la lagune et de petites parcelles agricoles avec un peu d'élevage bovin sont situées dans la partie aval du bassin versant, représentant respectivement 7 % et près de 20 % de l'utilisation totale des sols sur le bassin versant. À partir des années 1950, des infrastructures touristiques (hôtels, clubs) ont été érigées sur le lido, affectant principalement le grau naturel situé au sud de la lagune, par lequel s'effectuent les échanges avec l'eau de mer (Figure 19, 20). Ces infrastructures rejetaient, à l'époque, leurs eaux usées dans la lagune, tout comme une cave viticole construite dans sa partie ouest. Jusqu'en 1986, cet établissement rejetait des eaux de lavage et des résidus dans les eaux lagunaires (Lorenzoni, 1992; Lorenzoni et al., 1993). Ces pratiques ont conduit à l'eutrophisation de la lagune dans les années 1970 (Roux, 1989). Les rejets d'effluents organiques ont cessé à la fin des années 1980. Aujourd'hui, la lagune est toujours menacée par les activités touristiques sur le lido, et, depuis plusieurs années, par les actions des usagers de la plage qui, sans autorisation, ouvrent le grau lorsqu'il est obstrué (Ligorini et al., 2023).

Enfin, concernant Balistra, l'occupation des sols est composée à 93 % de zones naturelles. Peu de zones agricoles sont présentes et l'urbanisation compte pour 0,5 % de la surface totale du bassin versant. Cette urbanisation est située essentiellement dans la partie nord et est portée par quelques hameaux isolés.

Les trois hydrosystèmes présentent une taille inférieure à 0,5 km² : ils ne sont donc pas intégrés au réseau de suivi de la DCE et ne possèdent donc pas de mode de gestion clairement identifié, malgré leur grande importance environnementale.

2.2.2.e. Stratégie d'échantillonnage

Sur les trois bassins versants, des campagnes d'échantillonnage ont été menées trimestriellement, durant une année hydrologique, en novembre 2020, février 2021, mai 2021, et septembre 2021. Deux campagnes additionnelles ont eu lieu en septembre 2022 et avril 2023.

Ainsi, un total de 47 échantillons ont été prélevés (Figure 19) lors de chaque campagne, lorsque cela était possible. Ces échantillons sont répartis comme suit :

- Pour le bassin versant d'Arasu, 14 points incluent 3 prélèvements de surface, 1 source,
 2 forages, 2 puits, 1 piézomètre et 5 échantillons dans la lagune.
- Pour le bassin versant de Santa Ghjulia, 20 échantillons, répartis entre 6 sources, 6 échantillons de surface, 4 puits et 4 échantillons dans la lagune.

- Pour le bassin versant de Balistra, 13 échantillons ont été prélevés, répartis entre 5 prélèvements de surface, 1 source, 2 piézomètres et 5 échantillons dans la lagune (Tableau 3).

C'est un total de 268 prélèvements qui ont été faits durant les 7 campagnes de terrain.

Pour toutes ces campagnes de terrain, les paramètres physico-chimiques et le dosage des bicarbonates ont été réalisés *in situ*. Les prélèvements pour les analyses hydrochimiques (ions majeurs, éléments traces) et pour les isotopes stables de la molécule d'eau ont été faits. En addition, lors de la campagne de terrain de septembre 2021, en période de basses eaux, 9 prélèvements sur des points d'intérêts ont été faits pour l'analyse des polluants émergents domestiques. Lors de la campagne de terrain additionnelle en septembre 2022, 10 échantillons ont été prélevés pour l'analyse du tritium et 34 pour l'analyse des isotopes de l'azote. Enfin, lors de la dernière campagne en avril 2023, 17 points ont été prélevés pour l'analyse des pesticides (Tableau 3).

Tableau 3: Synthèse des points d'échantillonnage, de leur nature, leur emplacement et des prélèvements faits. Les coordonnées sont en degrés décimaux. x : présence

						¹⁵ N-NO ₃ -	FOC	311	Dostinidas
Points	Tvne	x	v	Géochimie	¹⁸ O - ² H	Sent 2022	EOCS 09/21	ол 09/22	<i>Pesticiaes</i> 04/23
Arasu	-JP*		5		0 11	Stp: 2022	07721		0 20
A-B1	Surface	9.349975	41.650900	Х	Х	Х			
A-B2	Surface	9.363121	41.646067	Х	Х	Х	х	Х	Х
A-S1	Source	9.343244	41.659290	Х	Х				
A-G1	Forage	9.358513	41.650100	Х	Х	Х	х	Х	Х
A-G2	Forage	9.364046	41.645385	Х	х	Х			
A-G3	Puits	9.371796	41.644145	Х	Х	Х			
A-G4	Puits	9.371796	41.644145	Х	х	Х	х	Х	Х
A-Pz1	Piézomètre	9.351853	41.642569	Х	Х				
A-P2	Surface	9.368599	41.641497	Х	х	Х			
A-L1	Lagune	9.352713	41.642278	Х	Х				
A-L2	Lagune	9.357012	41.6427521	Х	х	Х			
A-L3	Lagune	9.362196	41.6422302	Х	Х	х	х		Х
A-L4	Lagune	9.3646438	41.6441769	Х	Х	х	х		Х
A-L5	Lagune	9.3652456	41.6399894	Х	Х	Х			
Santa (Ghjulia								
<i>S-S1</i>	Source	9.265513	41.547909	Х	Х	Х	х	Х	Х
<i>S-S2</i>	Source	9.242289	41.531879	Х	х				
<i>S-S3</i>	Source	9.252660	41.520325	Х	Х				
<i>S-S4</i>	Source	9.2236705	41.5174547	Х	х	Х			
S-S6	Source	9.230532	41.509621	Х	Х	Х		Х	Х
<i>S-S7</i>	Source	9.2338944	41.5143	Х	Х	Х			

S-B1	Surface	9.261822	41.526800	Х	Х				
S-B2	Surface	9.260771	41.523978	Х	Х				
S-B3	Surface	9.263832	41.520460	Х	Х				
S-B4	Surface	9.257182	41.515323	Х	Х				
S-B5	Surface	9.255149	41.509048	Х	Х				
S-P1	Surface	9.263056	41.531316	Х	Х	Х	х	х	Х
S-G1	Puits	9.264556	41.529654	Х	Х	Х			
S-G2	Puits	9.264378	41.529007	Х	Х	Х	х	х	х
S-G3	Puits	9.261194	41.523848	Х	Х	Х			
S-G4	Puits	9.265962	41.521712	Х	Х	х	х		Х
S-L1	Lagune	9.2711349	41.5300169	Х	Х	Х	Х		Х
S-L2	Lagune	9.2660736	41.5242058	Х	Х	х	х		Х
S-L3	Lagune	9.2681288	41.5230689	Х	Х	Х			
S-L4	Lagune	9.2670281	41.5232818	Х	Х	Х			
Balistr	a								
B-B1	Surface	9.220537	41.464547	Х	Х				
<i>B-B2</i>	Surface	9.217435	41.459969	Х	Х	Х			Х
<i>B-B3</i>	Surface	9.203767	41.445592	Х	Х	Х		х	
B-B6	Surface	9.189260	41.432203	Х	Х				Х
B-S1	Source	9.214143	41.470595	Х	Х	Х		х	х
B-Pz2	Piézomètre	9.204382	41.437763	Х	Х				
B-Pz3	Piézomètre	9.208370	41.450382	Х	Х	х		х	
<i>B-P1</i>	Surface	9.2171340	41.459895	Х	Х				
B-L1	Lagune	9.204393	41.437601	Х	Х	х			
<i>B-L2</i>	Lagune	9.2098191	41.440344	Х	Х	х			
B-L3	Lagune	9.2069329	41.436344	Х	Х	Х			
B-L4	Lagune	9.214640	41.440136	Х	Х	Х			Х
B-L6	Lagune	9.208999	41.440954	Х	Х	Х			х

2.2.3. Hydrosystème de Le Cesine

2.2.3.a. Localisation, géomorphologie, climatologie et occupation des sols

La zone humide de Le Cesine se situe au sud de l'Italie, dans la région des Pouilles, le long de la côte adriatique, à 17 km à l'est de la ville de Lecce (94 500 habitants, ISTAT, 2023) (Figure 25). La lagune côtière est formée de deux lagunes pérennes interconnectées, "Li Salapi" (0,14 km²) et "Pantano Grande" (0,68 km²), reliées l'une à l'autre par un canal artificiel, pour une superficie totale de 0,82 km² (Figure 26). Ces deux lagunes côtières sont saumâtres et peu profondes, la profondeur maximale atteint 0,8 m (Caldararu et al., 2010; De Giorgio et al., 2018). Les lagunes sont séparées de la mer Adriatique par un lido sableux inférieur à 10 m de large dans certaines parties. Les échanges avec l'eau de mer se font principalement en hiver par de petites ouvertures le long du lido, lors de tempêtes et d'épisodes de vents violents (Mancinelli et al., 2008).

Le site présente un intérêt environnemental majeur. Il a été reconnu comme zone humide d'intérêt international en 1971. C'est un site RAMSAR depuis 1977. Depuis 1980, c'est une

zone spéciale de conservation et un parc naturel national. Le site est géré par le WWF depuis les années 1980 (De Giorgio et al., 2018). La zone protégée s'étend sur environ 6,2 km², avec un accès au public très restreint et soumis à autorisation.

Le site est caractérisé par un climat méditerranéen. La température et les précipitations annuelles moyennes mesurées à la station météorologique de Lecce (40°14'18.65''N, 18°08'15.86''E) sont respectivement de 17,5°C et 490 mm (Figures 27, 28), et l'évapotranspiration potentielle est de 1020 mm, à partir de la moyenne calculée entre les périodes de données disponibles 2014 et 2022 (ARPA Puglia, 2023). Le site ne présente aucun écoulement de surface, mais un réseau de drainage artificiel est présent tout autour de la zone humide. Les eaux souterraines peu profondes sont drainées et évacuées vers les lagunes.

La zone est préservée de tout processus d'urbanisation ; seules quelques infrastructures sont présentes sur le site comme le centre de visite de la réserve et quelques petites bâtisses privées sur des parcelles agricoles cultivées et isolées. Il est à noter la présence d'un club de golf et d'un grand complexe touristique à l'intérieur des terres, en amont de la zone humide se trouvant en bordure du parc national.

Autrefois, la région du site Le Cesine était une vaste zone agricole très dynamique, marquée par la monoculture de l'olivier. Depuis plus d'une décennie, la région des Pouilles est dévastée par la bactérie *Xylella fastidiosa* qui décime des milliers d'hectares de plantations d'oliviers (EFSA, 2015), y compris sur le site d'étude où le paysage agricole est principalement composé d'oliviers morts. Néanmoins, de petites activités agricoles privées subsistent, avec quelques oliviers épargnés et la présence d'une agriculture dispersée pour la production maraîchère principalement (Figures 26, 29).



Figure 26: Localisation du site de Le Cesine, occupation des sols et localisation des points de prélèvement



Figure 27:Diagramme ombrothermique de la station météo de Lecce, à partir des normales mesurées entre 2014 et 2022



Figure 28: Evolution des précipitations et de la température moyennes annuelles à la station de Lecce entre 2014 et 2022



Figure 29 : Lagune de Le Cesine séparée de la Mer Adriatique par un fin cordon sableux, 2) Échantillonnage d'un forage dans une partie du site où les oliviers ont été décimés par la bactérie Xylella fastidiosa, 3) Enquête de socio-hydrogéologie dans une des rares bâtisses habitées, 4) Petite activité agricole de maraîchage sur la zone, au milieu des oliviers épargnés, 5) puits typiques en roche calcaire présents sur le site et faisant partie des points échantillonnés

2.2.3.b. Géologie et hydrogéologie

L'hydrosystème de Le Cesine est situé dans la partie orientale de la péninsule du Salento, qui fait partie de la plateforme carbonatée des Pouilles. Cette péninsule est constituée d'une épaisse séquence de carbonates mésozoïques, provenant des formations calcaires de Bari et d'Altamura, recouvertes par des dépôts allant du Tertiaire au Pléistocène (Ricchetti et al., 1988). Le contexte géologique se présente comme un système multicouche composé de calcarénites et de calcaires fins, affecté dans certaines parties par d'importantes dissolutions karstiques et de fractures profondes (Figure 30).



Figure 30 : a) Carte lithologique et localisation des points de prélèvement d'eau : (1)puits de surveillance; (2)point de prélèvement point d'échantillonnage; (3)courbe de niveau (m au-dessus du niveau de la mer); (4)drain artificiel; (5)axe de la coupe transversale; (6)lagunes; (7)sable fin et argile limoneuse; (8)calcarénite et sable; (9)calcaire blanchâtre et calcarénite et argile silteuse; b) Coupe lithologique et hydrogéologique schématique ; (10)calcarénite et sable; (11)sable fin et argile limoneuse; (12)calcaire blanchâtre et calcarénite; (13)vert foncé (A) et argile brune (B); (14)calcarénite fine; (15) calcaire Mésozoïque; (16)aquifère superficiel; (17)aquifère intermédiaire; (18)aquifère profond; (19)Infiltration des précipitation ;, (20)sens d'écoulement ; (21)faille ; (22)piézomètre ; c) log stratigraphique et aquifères. Figure issue de (De Giorgio et al., 2018).

L'aquifère multicouche est composé de trois niveaux aquifères superposés, qui sont identifiés, de bas en haut, comme suit :

- Un aquifère confiné profond, situé à -162,5 m, d'une centaine de mètres d'épaisseur, correspondant à l'aquifère régional carbonaté mésozoïque fissuré et karstique de la péninsule de Salento ; il présente une conductivité hydraulique de 4,10⁻⁴ m/s. L'aquifère est supposé être impacté par l'intrusion saline provenant de la mer Adriatique (De Giorgio et al., 2018).
- Un aquifère intermédiaire semi-confiné, formé de sédiments complexes de calcarénitiques et calcaires du Pliocène. L'aquifère a une épaisseur moyenne de 10 m et une conductivité hydraulique de 3,10⁻⁵ m/s. Il est également impacté par des phénomènes d'intrusions salines.

Un aquifère superficiel, relativement peu profond de 10 m d'épaisseur, composé de calcarénites et de sables du Pléistocène, avec une conductivité hydraulique très élevée de 1.10⁻³ m/s, principalement rechargé par l'infiltration des pluies locales.

Dans la dernière partie de la plaine, près des lagunes, se trouvent des dépôts quaternaires limoneux. Cette géologie peut favoriser les échanges entre les eaux souterraines de l'aquifère peu profond et les lagunes.

La carte piézométrique de la zone humide de Le Cesine (Figure 31) montre clairement que les eaux souterraines de l'aquifère peu profond s'écoulent vers les lagunes. L'aquifère est hydrauliquement connecté à la zone humide, fournissant en l'absence de réseaux hydrologiques de surface, l'unique apport continu d'eau douce et faisant du site un écosystème méditerranéen totalement dépendant des eaux souterraines (De Giorgio et al., 2018).



Figure 31: Carte piézométrique de l'hydrosystème de Le Cesine issue de deux campagnes de terrain réalisées en février et juillet 2020 par les hydrogéologues du CNR de Bari.

En outre, De Giorgio et al., (2018) ont étudié le temps de résidence des eaux souterraines à l'aide de traceurs temporels tels que le tritium au sein des différents niveaux aquifères, du réseau de drainage et des eaux lagunaires. Les résultats montrent que les aquifères profonds et intermédiaires présentent un temps de résidence très long (> 50 ans), tandis que l'aquifère peu profond suggère un processus de recharge rapide.

2.2.3.c. Stratégie d'échantillonnage

Les campagnes de terrain sur l'hydrosystème de Le Cesine ont été menées en deux temps. Dans un premier temps, des campagnes d'échantillonnage, réalisées par les hydrogéologues du CNR de Bari pour les analyses des ions majeurs et des isotopes stables de la molécule d'eau, ont été menées trimestriellement entre janvier et octobre 2021. Une campagne additionnelle a eu lieu en octobre 2022.

Ainsi, un total de 17 échantillons ont été prélevés (Figure 26) lors de chaque campagne. Ces échantillons sont répartis comme suit : 13 échantillons d'eau souterraine (10 dans l'aquifère supérieur, 1 dans l'aquifère intermédiaire (S1) et 1 dans le niveau inférieur (P1), 1 échantillon de surface dans le drain artificiel (channel), 2 échantillons dans la lagune et un échantillon d'eau de mer (Tableau 4).

Pour les campagnes de terrain de l'année 2021, les paramètres physico-chimiques et le dosage des bicarbonates ont été réalisés *in situ*. Les prélèvements pour l'analyse des ions majeurs et les isotopes stables de la molécule d'eau ont été faits.

Puis, dans un second temps, une vaste campagne d'échantillonnage a eu lieu en octobre 2022, avec les hydrogéologues du CNR et ceux de l'Université de Corse, à la fin de la période sèche, ajoutant aux prélèvements classiques, des prélèvements pour les analyses des polluants émergents (domestiques et pesticides), les isotopes de l'azote, le tritium et les éléments traces.

Tableau 4: Synthèse des points d'échantillonnage sur Le Cesine, de leur nature, leur emplacement et des prélèvements faits. Les coordonnées sont en degrés décimaux. x : présence

Points	Туре	x	у	Géochimie	¹⁸ O - ² H	¹⁵ N- NO3 - ¹⁸ O- NO3 10/22	EOCs 10/22	³ H 10/22
P1	Aq. superficiel	18.336307	40.350069	Х	Х	Х	Х	х
P2	Aq. Profond	18.336407	40.350084	Х	Х	Х	Х	х
S1	Aq. Intermed.	18.336383	40.350018	Х	Х	х	Х	х
P13	Aq. superficiel	18.330047	40.355241	Х	х	х	х	х
P21	Aq. superficiel	18.325719	40.346484	Х	х	х	х	х
P24	Aq. superficiel	18.326667	40.352285	Х	х	х	х	х
P30	Aq. superficiel	18.322194	40.358848	Х	х	х	х	х
P35	Aq. superficiel	18.316867	40.357464	Х	х	х	х	х
P41	Aq. superficiel	18.315115	40.363401	Х	х	х	х	х
P35 BIS	Aq. superficiel	18.318238	40.356177	Х	х	х	х	х
P41 BIS	Aq. superficiel	18.314804	40.365406	Х	х	х	х	х
P47	Aq. superficiel	18.338972	40.342065	Х	х	х	х	х
P55	Aq. superficiel	18.341061	40.339679	Х	х	х	х	х
P78	Aq. superficiel	18.35019	40.343327	Х	х	Х	х	х
P84	Aq. superficiel	18.347544	40.337149	Х	х	Х	Х	х
B1	Lagune	18.338697	40.355958	Х	х	х	х	х
B2	Lagune	18.351339	40.349734	Х	Х	Х	х	Х
Sea	Mer	18.351735	40.351305	х	х	х	х	Х
Channel	Surface	18.345091	40.350462	Х	Х	Х	Х	х

2.3. Synthèse récapitulative des cinq hydrosystèmes étudiés

Hydrosystème	Biguglia	Arasu	Santa Ghjulia	Balistra	Le Cesine
Superficie BV Superficie	182 km²	5 km²	15.5 km ²	37 km²	-
lagune	14.5 km ²	0.26 km ²	0.23 km ²	0.23 km ²	0.82 km ²
Statuts de protection	RN, ZICO, Natura 2000, RAMSAR		PN, RAMSAR, ZCS		
Propriétaire(s) Gestionnaire	CdC CdC	CdL + privés CdC	CdL + privésCdLPrivéCdCOECPas degestion		Région des Pouilles WWF
Politique de gestion	DCE + SAGE		_		DCE
Contexte géologique	Corse Alpine Domaine des schistes lustrés Plaine alluviale quaternaire	Co Dom Formations al partie ba	Plateforme carbonatée des Pouilles Système multicouche calcarénite - calcaire		
Contextes Hydrologique et hydrogéologique	Bien contraints Drainé par 2 rivières Aquifère alluvial GDE	Mal co Majorité d Géologie favor all Dépendar sou	Peu contraints Pas de réseau de surface 3 niveaux aquifères GDE		
Occupation des sols	Urbanisation discontinue au nord de la lagune Vaste plaine agricole Pâturages et élevages au sud	Forte urbanisation discontinue au nord de la lagune	e Urbanisation Majorité ation discontinue de zones inue au nord de la semi- de la lagune naturelles ne Exploitation Quelques agricoles et hameaux		Peu d'urbanisation Zone agricole majoritaire Culture intensive de l'olivier
Impacts anthropiques	Agricoles et domestiques Eaux usées 4 ^e micro-région la plus touristique de l'île	Domestiques d'eau usées d'assainisser Micro-région	Agricoles par la culture historique des oliviers et domestiques par l'absence d'assainissement		
Traceurs et méthode utilisés	Hydrochimie ¹⁸ O et ² H Polluants émergents Enquête socio- hydrogéologique	Po Appro	Hydrochimie ¹⁸ O et ² H ³ H ¹⁵ N _{NO3} – ¹⁸ O _{NO3} Polluants émergents Enquête socio- hydrogéologique		

Tableau 5: Synthèse des différentes caractéristiques des cinq sites étudiés

Ces cinq hydrosystèmes lagunaires méditerranéens présentent des caractéristiques très différentes (Tableau 5) et apparaissent assez représentatifs de la diversité des systèmes lagunaires présents en Méditerranée. Sur ces sites, la même stratégie d'investigation a été employée, combinant des traceurs dits « classiques » (paramètres physico-chimiques, δ^{18} O et δ^2 H, les ions majeurs et les éléments traces) avec des traceurs spécifiques et complémentaires (³H, $\delta^{15}N_{NO3} - \delta^{18}O_{NO3}$) et des traceurs innovants (polluants émergents). À cette variété de traceurs a été combinée une approche transdisciplinaire via l'analyse de l'occupation des sols et une enquête socio-hydrogéologique. Ainsi, la complémentarité des sites réside dans le développement d'une méthode transposable et fiable qui permet d'améliorer la compréhension du fonctionnement hydrogéologique de n'importe quel écosystème côtier dépendant des eaux souterraines et de relier la qualité des masses d'eau aux différentes activités anthropiques présentes sur les bassins versants.

2.4. Méthodologie analytique

La méthodologie analytique concerne l'hydrogéochimie, les isotopes environnementaux, les processus de mélange et les contaminants émergents. Plus de détails sur le matériel, les méthodes employées et techniques analytiques, utilisées pour chacun des sites se trouvent dans la section « Matériel et Méthode » de chaque article scientifique (chapitres III, IV et V).

2.3.1. Hydrochimie

La caractérisation géochimique des eaux de surface, souterraines et lagunaires, renseigne sur les interactions eau-roche, en fonction du contexte géologique et de la qualité des masses d'eau.

Les paramètres physico-chimiques comprenant la conductivité électrique (CE), la température (T), le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), ont été mesurés, *in situ*, au moyen d'une sonde multi paramètres de type WTW 3310 conductivity meter, WTW 3310 pH meter et WTW 3310 IDS oxymeter, respectivement (WTW GmbH, Weilheim, Allemagne). Le dosage des bicarbonates par colorimétrie a aussi été fait *in situ*, au moyen d'un kit HACH digital titrator (HACH Compagny, Loveland, USA).

Le prélèvement des ions majeurs, anions (Cl⁻, Br⁻, F⁻, NO₃⁻, SO²₄⁻) et cations (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Li⁺, NH₄⁺) est réalisé au moyen de deux flacons en polyéthylène de 50 ml, après filtration de l'eau sur une membrane de nitrocellulose de 0,45 μ m ; les échantillons sont ensuite stockés à 4° C jusqu'au moment de l'analyse. Pour les cations, le flacon est acidifié sur place avec de l'acide nitrique ultra pur (HNO₃). Au moment de l'analyse, la concentration de chaque ion est déterminée par chromatographie ionique de type Dionex ICS 1100 chromatograph au laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse. La qualité de l'analyse chimique est vérifiée par le calcul des balances ioniques et validée lorsque la valeur obtenue est inférieure ou égale à 5 %.

Pour l'analyse de la silice réactive dans l'eau (SiO₂), le prélèvement est fait dans un flacon en polyéthylène de 150 ml et stocké à 4° C jusqu'au moment de l'analyse. Les flacons sont dilués au $5^{\text{ème}}$ dans le but d'obtenir une absorbance inférieure à 1, associée à une concentration comprise entre 0< [SiO₂] <0,35 mg/L (gamme étalon). La concentration est déterminée en triplicata, par dosage colorimétrique (complexation silico-molybdique), à 410 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre Genesys 10S UV-visible Thermo Scientific au laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse.

Le prélèvement pour les éléments traces (Li, B, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb, U) est réalisé dans un flacon en polyéthylène de 50 ml, après filtration sur membrane de nitrocellulose à 0,20 μ m. Il est ensuite acidifié avec de l'acide nitrique ultra pur (HNO₃) avant un stockage à 4° C jusqu'au moment de l'analyse. La concentration des différents éléments traces est déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma et couplage

inductif de type Q-ICPMS X series II Thermo Fisher au sein de la plateforme technique AETE de l'Université de Montpellier.

2.3.2. Les isotopes environnementaux

2.3.2.a. L'oxygène-18 ($\delta^{18}O_{H2O}$) et le deutérium ($\delta^{2}H_{H2O}$)

L'utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau permet de compléter les analyses géochimiques par l'estimation de l'altitude de recharge des eaux souterraines et le taux d'évaporation des masses d'eau.

Le prélèvement pour les isotopes stables de la molécule d'eau (¹⁸O et ²H) est réalisé dans deux piluliers en verre ambré de 20 ml chacun, en évitant les bulles d'air pour prévenir le fractionnement et ainsi garantir une parfaite conservation de l'échantillon. Les ratios isotopiques sont déterminés conformément au protocole analytique préconisé par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) (Penna et al., 2010) au moyen d'un spectromètre laser de type isotope analyser DLT-100 Los Gatos Research au laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse. La qualité de l'analyse est validée si la dérive par rapport aux standards d'analyse ne dépasse pas 2 ‰ pour le $\delta^{2}H_{H2O}$ et 0.2‰ pour le $\delta^{18}O_{H2O}$.

Pour chaque échantillon, le rapport d'abondance isotopique (R) est défini et comparé au standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) qui caractérise la composition moyenne des eaux océaniques (δ VSMOW = 0‰). Le résultat est donné en valeur de delta (δ), exprimé en part pour mille de différence par rapport au VSMOW.

$$R = \frac{Oxyg ene \ 18 \ (180)}{Oxyg ene \ 16 \ (160)} \text{ ou } \frac{Deut érium \ (2H)}{Protium \ (1H)}$$
$$\Delta = \left(\frac{R.\acute{e}chantillon}{R.VSMOW} - 1\right) * 1000 \quad \text{Avec } \Delta \text{ VSMOW} = 0 \%$$

2.3.2.b. Le tritium

Le tritium est un radio-isotope de la molécule d'eau et permet d'avoir une estimation semiquantitative du temps de séjour des eaux souterraines.

Le prélèvement pour le tritium est réalisé dans un flacon en polyéthylène de 500 ml. La détermination de la concentration en tritium a été effectuée conformément au protocole de (Thatcher et al., 1977), par comptage par scintillation liquide après enrichissement électrolytique (Kaufman and Libby, 1954) chez Eurofins Analytical Services en Hongrie. Les concentrations sont exprimées en unités de tritium (UT).

2.3.2.c. Les isotopes de l'azote ($\delta^{15}N_{NO3} - \delta^{18}O_{NO3}$)

Les signatures isotopiques du nitrate renseignent sur les sources et le devenir des nitrates dans les eaux souterraines. Ceci est possible car chaque source de nitrate se caractérise par une signature isotopique qui lui est propre, permettant son identification. Le prélèvement pour les isotopes stables de l'azote (${}^{15}N_{NO3} - {}^{18}O_{NO3}$) est réalisé dans un flacon en polyéthylène de 50 ml, après filtration sur membrane de nitrocellulose à 0.20 µm, puis congelé jusqu'au moment de l'analyse. Les analyses des isotopes de l'azote ont été réalisées en collaboration avec le Professeur Kay Knoeller de l'Université technique de Darmstadt (Allemagne), Institut des géosciences appliquée au UFZ-Helmholtz center for Environnemental Research, Isotope Tracer Group, à Halle en Allemagne.

L'analyse des isotopes stables (${}^{15}N/{}^{14}N$ et ${}^{18}O/{}^{16}O$ dans le NO₃-, appelés respectivement ${}^{15}N_{NO3}$ - ¹⁸O_{NO3}) a été effectuée en double pour chaque échantillon, sur une combinaison Gasbenchll/delta V plus (Thermo Scientific, USA), en utilisant la méthode de dénitrification pour la détermination simultanée de ¹⁵N_{NO3} et ¹⁸O_{NO3} (Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002) Le gaz de mesure N₂O est produit par réduction contrôlée de tout nitrate de l'échantillon par une souche bactérienne de Pseudomonas chlororaphis (ATCC #13985) dépourvue de N2O réductase active. En fonction des concentrations de nitrates dans l'échantillon, les volumes ont été ajustés pour s'assurer que les surfaces des pics des mesures de l'échantillon ressemblent à celles des mesures de l'étalon. Les résultats des isotopes stables de l'azote et de l'oxygène sont rapportés en notation delta (δ) en tant que pour mille (∞) d'écart par rapport aux normes AIR pour l'azote et Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) pour l'oxygène, où R est le rapport de l'isotope lourd à l'isotope léger (¹⁵N/¹⁴N et ¹⁸O/¹⁶O). Quatre étalons internationaux (USGS32, USGS34, USGS35, IAEA-NO3) et un étalon de travail (KNO3) ont été utilisés pour l'étalonnage et le contrôle de la qualité des mesures de routine. Les normes d'étalonnage couvraient des gammes isotopiques de 1,8 ‰ à +180 ‰ (par rapport à AIR) et de 27,9 ‰ à +57,5 ‰ (par rapport au VSMOW), respectivement pour les isotopes de l'azote et de l'oxygène. L'écart-type de la mesure analytique décrite était de ± 0.4 ‰ pour $\delta^{15}N_{NO3}$ et de ± 1.6 ‰ pour $\delta^{18}O_{NO3}$.

δ échantillon =
$$\left[\left(\frac{R \ échantillon}{R \ standard}\right) - 1\right] * 1000$$

2.3.2.d. Les polluants émergents

Le prélèvement des polluants émergents comprenant les pharmaceutiques, les additifs industriels, les produits domestiques et d'hygiène, les pesticides etc., a été effectué dans deux flacons en verre ambré de 60 ml, remplis à moitié et immédiatement congelés en position inclinée, jusqu'au moment de l'envoi pour analyses. Les analyses ont été effectuées conformément aux procédures valides à la méthode EPA 1694 dans le laboratoire Povodi Vltavy, Pilsen, en République Tchèque.

La méthode développée pour l'analyse des pesticides est de type LC-MS/MS avec les modes combinés ESI+ et ESI-. Les échantillons d'eau ont été centrifugés dans des flacons pendant 10 minutes à environ 3500 tours par minute. Puis, 1,50 g de chaque échantillon a été pesé dans un flacon de 2 ml, sur une balance analytique, puis 5 μ L de thiosulfate d'ammonium et 1,5 μ L d'acide acétique ont été ajoutés à chaque échantillon. Ensuite, une dilution isotopique a été réalisée. Un total de 17 étalons internes deutérés ont été utilisés (par exemple métazachlore ESA D6, bentazon D6, atrazine D5, linuron D6, MCPA D3, etc...). Les pesticides ont été séparés et détectés par des méthodes LC-MS/MS, basées sur l'injection directe de l'échantillon

dans un chromatographe liquide à ultra-haute performance (UHPLC) 1290, couplé à un spectromètre de masse Agilent 6495B Triple Quad (MS/MS) d'Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, CA, USA). La séparation a été effectuée sur une colonne analytique Waters Xbridge C18 (100 mm x 2,1 mm, particules de 2,5 μ m). La phase mobile était composée de méthanol et d'eau, avec 0,5 mM de fluorure d'ammonium comme additif de la phase mobile, avec un débit de 0,3 ml/min et un volume d'injection de 0,050 ml.

La performance du système analytique a été assurée par échantillons vierges. Les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions d'étalonnage avaient une pureté certifiée de 99 %. Les solutions d'étalonnage ont été préparées à partir d'analytes purs ou de solutions de concentration certifiée. Chaque cinquième échantillon d'une série a été traité selon la méthode de l'ajout d'étalon, qui a été utilisée pour contrôler l'effet de la matrice de l'échantillon et pour réinitialiser le taux de récupération réel d'un analyte spécifique. Les instruments de mesure ont été régulièrement contrôlés et les récipients de mesure ont fait l'objet de tests métrologiques. Les produits chimiques utilisés ont été fournis par des fabricants renommés de l'UE et des États-Unis : Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsbourg, Allemagne), LGC Ltd. (Teddington, Middlesex, Royaume-Uni), Honeywell International Inc. (Morris Plains, NJ, USA), HPC Standards GmbH (Cunnersdorf, Allemagne), Absolute Standards Inc. (Hamden, CT, USA), CIL Inc. (Tewksbury, MA, USA), Analytika spol s.r.o. (Prague, République tchèque).

2.5. L'approche socio-hydrogéologique

Une partie importante de ces travaux de thèse repose sur le développement d'une approche socio-hydrogéologique. Cette dernière a été combinée aux investigations hydrogéologiques. Dans un premier temps, elle a été menée sur la plaine alluviale de la lagune de Biguglia, puis elle a été transposée sur le site italien de Le Cesine.

Le développement de cette approche transdisciplinaire à Biguglia se place dans la continuité des travaux menés par le laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse (Erostate, 2020). Ces travaux ont mis en évidence une dégradation de la qualité des masses d'eau sur le bassin versant, par des apports azotés et des polluants émergents domestiques. Les apports azotés et l'impact des drains artificiels ceinturant la lagune sont connus depuis les années 1980 et inscrits dans le SAGE de Biguglia (Département de la Haute-Corse, 2012), mais les sources précises de ces pollutions demeuraient non investiguées. Ainsi, une première intégration des paramètres socio-économiques a été faite sur le site (Erostate et al., 2022), par l'utilisation de données historiques et de documents d'archive, afin d'exposer le lien de causalité entre le développement anthropique et la dégradation qualitative des ressources en eau. Cependant, ces travaux n'ont pas été jusqu'à l'identification des sources précises de pollution impactant les masses d'eau du bassin versant.

En addition, un rapport de l'IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer), (Munaron et al., 2020), sur l'exposition aux pesticides de certaines lagunes côtières françaises, inclus Biguglia, a révélé la présence de certains pesticides dans les eaux lagunaires, mais sans rattacher leur présence aux activités agricoles pratiquées sur la plaine environnante et sans considérer les flux d'eaux souterraines et leur potentiel rôle de vecteurs de pollutions.

C'est donc dans ce contexte que se place cette partie des travaux de thèse. Afin de combler cette lacune sur les sources précises de pollution dégradant la qualité des masses d'eau de surface, souterraines et lagunaires, les investigations scientifiques doivent s'appuyer sur une approche transdisciplinaire en incluant la dimension sociale, pour aboutir à un diagnostic complet, afin d'agir directement sur les sources de dégradation, mais aussi pour mettre en évidence les lacunes de partage de connaissances entre la communauté scientifique, la population locale, les gestionnaires locaux et les politiques, qui freinent la mise en place de mesures de protection optimales.

L'intégration de la dimension sociale dans les investigations hydrogéologiques a été portée par une enquête de terrain et la diffusion d'un questionnaire semi-structuré, auprès des usagers de la plaine et des gestionnaires des ressources en eaux locaux.

Cette approche socio-hydrogéologique a été développée sur la base des travaux de Re, 2015, ayant introduit le concept, et sur les travaux scientifiques ayant suivis, menés dans différents contextes. En effet, des investigations socio-hydrogéologiques ont prouvé leur pertinence dans divers champs d'application. Ces derniers vont de la mise en évidence d'un manque de connaissance sur la qualité des eaux souterraines liée aux inondations, conduisant à une faible gestion des risques socio-environnementaux en Irlande (Musacchio et al., 2021), à la possibilité, pour la population rurale birmane, de comprendre le fonctionnement des hydrosystèmes et leur rôle afin d'encourager et soutenir la gouvernance locale (Re et al., 2021). Mais cette approche

a aussi permis d'identifier les sources de contamination aux nitrates qui menacent les aquifères dans les régions rurales de certains pays en voie de développement et qui sont tributaires des eaux souterraines (Re et al., 2017; Carrión-Mero et al., 2021; Frommen and Moss, 2021).

Ainsi, il a semblé pertinent d'utiliser la socio-hydrogéologie, sur le site de Biguglia, pour l'identification précise des sources de pollutions, en tenant compte de l'historique des modifications d'occupation des sols induisant des flux de pollutions, afin de comprendre et retracer les dynamiques de pollution sur l'hydrosystème.

L'approche socio-hydrogéologique, sur le site de Biguglia, n'a pas été la première enquête utilisant un questionnaire à être déployée. En effet, Audouit et al., 2019, avaient mené une approche « socio-écologique » sur la lagune et la qualité des eaux lagunaires de Biguglia. Cette approche était axée sur la perception et la représentation de la population locale concernant le rôle écologique des lagunes et de leur importance. L'étude avait déjà souligné l'impact des politiques de gestion sur les représentations sociales et, notamment, les incohérences entre les représentations sociales et l'évaluation écologique basée sur les bio-indicateurs.

À partir des précédentes investigations scientifiques menées sur le site, des documents de gestions locaux et sur les exemples d'implémentation d'approches socio-hydrogéologiques, un questionnaire adapté spécifiquement au site de Biguglia a été conçu. Ce dernier a été élaboré suivant les méthodes de recherche utilisées en sciences sociales (Newing et al., 2010). Le choix de faire un questionnaire semi-structuré et guidé par le chercheur, comporte plusieurs avantages. En effet, la présence de questions fermées incite l'interrogé à répondre parmi des réponses suggérées, ce qui permet de cibler les questions et de rendre les réponses facilement quantifiables. Ensuite, l'ajout de quelques questions ouvertes laisse l'interrogé libre de sa réponse, permettant au chercheur de saisir les connaissances et la perception de la personne et d'avoir son point de vue ouvrant sur l'échange et le dialogue.

Concrètement, la combinaison des investigations hydrogéologiques avec l'enquête de terrain à Biguglia s'est traduite par la collecte d'informations auprès de la population et des usagers sur le terrain, en même temps que les différents prélèvements d'eau. L'objectif de cette approche était de collecter des informations basées sur les connaissances de la population locale. Il a été proposé, à chaque personne propriétaire d'ouvrage ou présente sur chaque point d'échantillonnage, de répondre au questionnaire, sur la base du volontariat, et, dans la mesure du possible. Les données recueillies étaient principalement des informations individualisées collectées à un instant T, essentielles pour étayer les interprétations analytiques. Le questionnaire comporte quatre sections distinctes (Figure 32), dans un ordre logique, afin d'éviter les biais de réponses et pour que les répondants soient invités à considérer les questions, à savoir :

- i) les usages des eaux souterraines,
- ii) les changements dans l'utilisation des terres au fil du temps, la production végétale, l'utilisation de produits phytosanitaires, le type d'assainissement,

- iii) les connaissances et les perceptions concernant les eaux souterraines et les écosystèmes dépendants,
- iv) la perception des impacts anthropogéniques sur les ressources en eau.

La totalité du questionnaire est disponible en annexe I.

Le questionnaire comprend 53 questions ; les questions fermées ont été privilégiées afin de collecter un ensemble de données homogènes et comparables. Cependant, des questions à choix multiples et des échelles numériques ont été incluses. Le temps de réponse maximal au questionnaire est de 30 minutes, ce qui correspond au temps nécessaire à un autre membre de l'équipe de recherche de procéder à l'échantillonnage. Le questionnaire a été hébergé sur une application en ligne (Google Forms©), permettant de générer un fichier Excel directement, évitant le post-traitement des données à la main. La conceptualisation de cette partie a été réalisée en étroite collaboration avec la Docteure Viviana Re, de l'Université de Pise.



Figure 32: Structure et sections du questionnaire semi-structuré. Informations extraites des entretiens

Socio-hydrogeological survey and assessment of organic pollutants to highlight and trace back pollution fluxes threatening a coastal groundwater-dependent ecosystem

E. Crayol ^{a,b}, F. Huneau^{a,b}, E. Garel^{a,b}, A. Mattei^{a,b}, S. Santoni^{a,b}, V. Pasqualini^b, V. Re^c

^a Université de Corse Pascal Paoli, Département d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France

^b CNRS, UMR 6134, SPE, BP 52, 20250 Corte, France

^c Università di Pisa, Dipartimento di Scienze della Terra, Via Santa Maria 53, 56126 Pisa, Italy

Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Mattei, A., Santoni, S., Pasqualini, V., Re, V., 2023. Sociohydrogeological survey and assessment of organic pollutants to highlight and trace back pollution fluxes threatening a coastal groundwater-dependent ecosystem. Science of the Total Environment. <u>https://doi-org.insis.bib.cnrs.fr/10.1016/j.scitotenv.2023.165343</u>

Contexte général et résumé

Les eaux souterraines sont souvent sous-estimées, voire non prises en compte, dans les politiques de gestion et de protection des zones humides littorales. Cela représente une lacune importante puisque, dans certains cas, les eaux souterraines peuvent jouer le rôle de vecteur de pollutions (passées ou actuelles) vers les écosystèmes qui en dépendent. Afin de combler cette lacune, il est pertinent de joindre, aux investigations scientifiques, des données socio-hydrogéologiques, dans le but d'identifier les sources de pollution à la fois passées et présentes, liées aux activités humaines émises à l'échelle du bassin versant, de manière à pouvoir anticiper les menaces, à court et long termes, pesant sur les écosystèmes dépendant des eaux souterraines (GDE).

L'objectif de ce travail est de démontrer, au moyen d'une approche interdisciplinaire, la valeur ajoutée des investigations socio-hydrogéologiques dans l'identification de l'origine des flux de pollution anthropiques vers un GDE, et ce, afin d'aider à l'implémentation de mesures de gestion plus durables et intégratives des ressources en eau souterraine et des écosystèmes qui en dépendent.

C'est donc une étude combinant l'analyse de composés chimiques (polluants émergents), la compilation des données provenant d'études précédemment menées sur le site, l'étude de l'évolution dans l'occupation des sols depuis les années 1950, croisée avec des enquêtes de terrain via un questionnaire qui a été mené sur la plaine alluviale de la lagune de Biguglia (Corse, France).

Les résultats montrent une double origine de la pollution sur la plaine de l'hydrosystème de Biguglia, qui est à la fois agricole et domestique, et ce, dans toutes les masses d'eau de la plaine, qu'elles soient de surface, souterraine et lagunaire. L'analyse des polluants émergents et, particulièrement, des pesticides et métabolites, a révélé la présence de 10 molécules dans les masses d'eau, et certaines concentrations en DEET, benzotriazole, notamment au niveau des drains artificiels ceinturant la lagune, qui dépassent les normes européennes de qualité des eaux souterraines pour les pesticides individuels (100 ng/L, Directive 2006/118/EC) sur certains sites de prélèvement (drains artificiels autour de la lagune).

Des molécules, comme le benzotriazole ou les composés perfluorés (PFAs), renseignent sur une pollution par les eaux usées provenant des fosses septiques ou des stations d'épuration, ces composés étant difficilement éliminés par ces dernières.

Certains pesticides, retirés du marché européen depuis une vingtaine d'années (fenuron, simazine) à cause de leur forte toxicité pour l'environnement et la population humaine, ont également été identifiés dans les masses d'eau souterraines.

Sur la base de l'enquête de terrain et de la diffusion du questionnaire auprès de la population locale et des gestionnaires locaux, la pollution agricole de la plaine a été identifiée comme étant très locale, à l'échelle des parcelles mettant en évidence la capacité d'archivage des pollutions par l'aquifère, tandis que la pollution domestique est plutôt diffuse sur toute la plaine et attribuée aux effluents d'eau usées et aux fosses septiques.

Les composés domestiques identifiés présentent des temps de résidence plus courts dans l'aquifère, ce qui indique une infiltration rapide et en continu de ces molécules, leur présence étant liée aux habitudes de consommation de la population. L'étude sur les nitrates et les pesticides mettent en évidence des pollutions émises dans le passé et se présentent comme des legs pollués relatifs à l'historique des modifications d'occupation des sols sur la plaine.

En vertu de la directive-cadre sur l'eau (DCE), les États membres sont tenus de préserver le bon état écologique, la qualité et la quantité des masses d'eau. Cependant, pour les GDEs, il est difficile d'atteindre le "bon état" requis sans tenir compte de la capacité d'archivage des polluants par les eaux souterraines et des pollutions héritées des usages passés. Pour combler cette lacune et mettre en œuvre des mesures de protection efficientes pour les GDEs méditerranéens, la socio-hydrogéologie s'avère être un outil efficace et pertinent.

Cette étude démontre l'importance de considérer le rôle des eaux souterraines en tant que vecteur de pollution vers les écosystèmes qui en sont tributaires au même titre que les pollutions archivées depuis plusieurs décennies considérées comme des legs. Dans un premier temps, il est donc primordial d'identifier la source de ces pollutions. Cela ne peut pas se faire qu'à l'aide des investigations hydrogéologiques. Il est donc nécessaire de croiser l'approche avec de la socio-hydrogéologie, en conjonction avec les enquêtes sur la qualité des eaux souterraines.

L'originalité du travail réside dans le développement d'une méthodologie facilement transposable à d'autres hydrosystèmes côtiers dépendants des eaux souterraines et met en évidence la nécessité d'enquêter sur la population locale, les pratiques passées et présentes d'utilisation des sols et de recouper les données afin de comprendre pleinement le comportement de l'hydrosystème et d'évaluer correctement les sources de contaminants. L'analyse socio-hydrogéologique a permis d'établir un lien sans précédent entre trois niveaux d'acteurs différents : la population locale, les gestionnaires locaux et la communauté scientifique, dans le but d'assurer un système de gestion cohérent et homogène impliquant des institutions et des autorités agissant à différentes échelles sur la base du partage des connaissances, afin de promouvoir la gestion durable des ressources en eaux souterraines et des zones humides qui leur sont associées.

MOTS-CLÉS

 $Aquifère \ c\hat{o}tier \ \cdot \ Lagune \ \cdot \ Pesticides \ \cdot \ Socio-hydrologie \ \cdot \ Interdisciplinarit\acute{e} \ \cdot \ Corse$
1.Introduction

Groundwater-dependent ecosystems (GDEs) contribute to human well-being through the provisioning of ecosystem services such as supporting biodiversity, providing base flows to rivers, water purification, water supply and recreational opportunities (Aldous and Bach, 2011; Rohde et al., 2017). Numerous GDEs are referenced on the Mediterranean coasts, and more than 50 major coastal lagoons among the best-known have been inventoried (Pérez-Ruzafa et al., 2011). However, those coastal GDEs are subject to pressure and degradation. The lack of causality between degradation sources and the quality of coastal GDEs is a major problem for understanding their poor ecological status. Threats towards coastal GDEs are numerous in the Mediterranean region, where the climate alternates between long dry summer periods and short but intense rainfalls in spring and autumn. As a result, surface water availability is low for most of the year (García-Ruiz et al., 2011) while groundwater supplies GDEs throughout the year. Moreover, in many Mediterranean countries, the ecological role of groundwater supplying GDEs and especially coastal GDEs is marginalized. This is due to high and increasing pressures on groundwater supply related to population growth, the development of irrigated agriculture, and increasing industrial and tourism activities (Cudennec et al., 2007). In addition, the Mediterranean is considered as a hotspot in terms of climate variability, and all these pressures tend to be exacerbated under the effects of climate change, as well as by the rate of land transformation processes (Giorgi, 2006; Rosenzweig et al., 2007; García-Ruiz et al., 2011). This failure to take into account groundwater issues induces rapid and significant degradation associated with pollutant fluxes towards coastal GDEs. Among the most commonly identified pollutants in groundwater are: i) high nitrate and phosphorus concentrations, resulting from the uses of fertilizers, and/or ii) wastewater leakages leading to an excess of nutrients in ecosystems (Slomp and Van Cappellen, 2004; Burnett et al., 2006; Rodellas et al., 2018). More recently the negative impact of emerging organic contaminants (EOCs) has been highlighted (McKenzie et al., 2020; Szymczycha et al., 2020; Erostate et al., 2019). EOCs include pharmaceuticals

molecules, pesticides, domestic chemicals and personal care products, among others (Pietrzak et al., 2020). Due to their possible cocktail effect resulting from the mixing of several compounds, they are considered as a major threat towards coastal GDEs (Geissen et al., 2015), but are still underestimated.

Given the multiple possible sources of contamination in the groundwater of anthropized coastal environments, the use of anthropogenic tracers can provide a good assessment of pollution sources as well as an estimation of the residence time of molecules in groundwater (e.g. recent infiltration vs. legacy) (White et al., 2016; McCance et al., 2018). Non-persistent molecules in groundwater, highly biodegradable (e.g., caffeine, paracetamol) can indicate ongoing pollution associated with recent infiltration and short residence time, while molecules identified as persistent in aquatic environments (e.g., herbicides such as simazine and fenuron) tend to be considered as legacies revealing the storage capacity of groundwater (McCance et al., 2018; Erostate et al., 2019).

In order to trace back sources of pollutant legacies, it is necessary to investigate the dynamics of the patterns of change in the territory over time at both agricultural scale (land use changes, use of phytosanitary products) and urban scale (focusing on the development of sewage networks and domestic sanitation), considered as the main source of EOCs in waterbodies connected to coastal GDEs (Lapworth et al., 2012; Sui et al., 2015). Generally, most studies addressing EOCs focus on tracing pollution sources but fail to integrate the results with information on land uses and human behaviors that can influence the spread of EOCs, such as the use of phytosanitary products and the spreading of manure, sewage networks and leakages or septic tank dysfunctions, based on the knowledge of water users/polluters.

One way to acquire this knowledge and fill this gap is to cross-check hydrogeological data with socio-economic and historical data, using the knowledge possessed by the local water users, considering humans and groundwater as a coupled system interacting in a reciprocal way, which is one of the founding principles of the socio-hydrogeological approach, introduced by Re, 2015. Socio-hydrogeology is "concerned with identifying the cause and effect relationship between groundwater and society" (Re, 2015), and so far this approach has already shown its relevance in several contexts. It has evidenced a lack of knowledge on groundwater quality linked to flood events leading to poor socio-environmental risk management (Musacchio et al., 2021). In another framework, this approach enabled a rural population to understand the functioning of groundwater and its role, in order to encourage groundwater users to support local groundwater governance (Re et al., 2021). Finally, socio-hydrogeology allowed identification of high nitrate contamination sources threatening aquifers in a rural and groundwater-reliant region (Re et al., 2017; Carrión-Mero et al., 2021; Frommen and Moss, 2021). Socio-hydrogeological approaches have so far led to the establishment of a link between current human water use and groundwater quality in rural areas. Nevertheless, the sociohydrogeological approach has never been used to identify sources of pollution emissions by taking into account the history of the anthropogenic pollutants legacy and the changes in land use in order to understand the pollution dynamic on a hydro-ecosystem.

To this end, this paper proposes to link for the first time EOCs as groundwater tracers with a socio-hydrogeological approach in order to trace back historical and current pollution sources, to highlight the watershed dynamic and the groundwater quality threatening a coastal GDE in a Mediterranean context. This transdisciplinary approach combines anthropogenic groundwater tracers with a socio-hydrogeological approach to 1) identify the EOCs present on an urbanized watershed with a large agricultural plain, 2) estimate the residence time of these molecules in the groundwater, 3) trace back pollution sources by backing up hydrogeological data with a socio-hydrogeological survey based on a questionnaire, and 4) explore the link between groundwater use/pollution, local population knowledge and coastal GDE quality.

2. Study site

2.1. Localisation and geomorphology

The study is focused on the watershed of the Biguglia lagoon hydrosystem, located in the northern part of Corsica Island (western Mediterranean, France), close to the city of Bastia (Fig.1). Biguglia lagoon is a shallow brackish coastal lagoon (maximum depth 1,8 m); with a 14,5 km² surface area, it is Corsica's largest wetland (Garrido et al., 2016). It is separated from

the Tyrrhenian Sea by a narrow sand bar (less than 1 km wide). Seawater exchanges occur through a shallow and narrow natural channel that crosses the lido in the north. Marine water inputs remain limited because this channel tends to close up and requires human intervention to re-open it. The lagoon is part of a 182 km² watershed, bordered to the west and the north by high reliefs (up to 1450 masl) formed by lustrous schist formations (Fig.1). The southern part of the watershed is formed by the Marana alluvial plain, which constitutes the main aquifer system of the region, formed by Quaternary paleo-terraces eroded by the main rivers of the watershed. The geological context is described in detail in Erostate et al. (2018) and Erostate et al. (2019).



Figure 1: a) Study site location, b) simplified presentation of the regional geology and c) land uses over the Marana alluvial plain based on Graphical Parcel Register 2020 and sampling points location.

2.2. Climatology and hydrology

Corsica Island is characterized by a typical Mediterranean climate with marked inter-annual variations of precipitation and temperature. The mean annual temperature and precipitation measured at the Bastia Météo-France Station are 16° C and 777 mm respectively (average calculated from 1950 to 2021). The catchment is drained by Bevincu River to the north, which

flows continuously toward the lagoon, and several tributaries during the rainfall period. The south of the alluvial plain is delimited by Golu River, not part of the watershed, but linked to the lagoon by an artificial channel, the Fossone canal. The regional hydrology is impacted by artificial hydraulic infrastructures. Since the 19th century, fresh water has been supplied by an artificial drainage network built on the west shore of the lagoon (Fig.1) (Département de la Haute-Corse, 2012). Shallow groundwater from the alluvial plain is continuously drained and discharged towards the lagoon through five pumping stations (Garel et al., 2016; Erostate et al., 2018) in order to reduce the water table and allow the use of soils in the vicinity of the lagoon for agriculture purposes.

2.3. Hydrogeology

The Marana alluvial plain represents one of the main coastal aquifers of the island, constituted by the Bevincu and the Golu aquifers both hydraulically connected with each other (Nguyen-Thé et al., 2003). The aquifer's total area is estimated at 80 km² with a thickness of 3 to 40 m and a hydraulic conductivity of about 10⁻³-10⁻⁴ m/s (Orofino et al., 2010). The Bevincu aquifer is exploited for to supply Bastia's urban area with drinking water, supplemented by direct withdrawals from surface waters of the Bevincu and Golu rivers. The Golu aquifer is mostly exploited for irrigation. The groundwater level map (Fig.2) from (Erostate et al., 2018), clearly shows groundwater fluxes towards the Biguglia lagoon with flow gradients between 3 and 5‰ (Orofino et al., 2010; Garel et al., 2016; Erostate et al., 2018). The Marana alluvial aquifer is hydraulically well connected with the lagoon, providing continuous input of freshwater, and making the lagoon an important coastal GDE.



Figure 2: a) Spatial distribution of groundwater levels on the alluvial plain. Piezometric data are from Erostate et al., 2019, b) Biguglia lagoon watershed schematic cross-section.

In addition, Erostate et al. (2018) investigated groundwater residence time over the whole alluvial plain, using temporal tracers such as ³H and chlorofluorocarbons (CFCs). Results based on data from 2016 show heterogeneous residence time over the plain. On the northern part of the plain, estimated groundwater residence time was about 40 years in the upper part of the watershed in schist formation, and on the alluvial plain it ranged from 5 to 15 years, whereas on the southern part groundwater residence time ranges from 15 to 40 years (Table 1).

Sample ID	3 H (TU)	Estimated residence time (years)	
Sc3	2.3 ± 0.2	≈40	
A1	3.8 ± 0.3	≈10	
A9	3.1 ± 0.3	≈15	
A13	3.1 ± 0.3	≈15	
P1	3.7 ± 0.3	≈10	
A5	4.2 ± 0.3	≈5	
Sand bar	2.9 ± 0.3	≈25	
A24	2.2 ± 0.2	≈40	
A25	3.0 ± 0.3	≈20	
A26	2.6 ± 0.2	≈30	
A31	3.1 ± 0.3	≈15	
A34	4.3 ± 0.3	≈5	

Tableau 1: Groundwater's residence time estimation from tritium data (sampled in 2016).

2.4. Land use

The Biguglia lagoon watershed and especially the Marana alluvial plain have been subject since the 1950s to an extensive urban sprawl (Département de la Haute-Corse, 2012; Jaunat et al., 2019). The alluvial plain is largely man-modified and constitutes the southern extension of Bastia and neighboring cities (76,000 inhabitants, INSEE, 2019); sporadic urban sprawl represents 16 % of the area and industrial and commercial zones 7 %. The plain is particularly dedicated to agricultural activities. The northern part near the Bevincu River is devoted to vegetables and flowers production, representing 2 % of the plain area, together with cereals production (sorghum, wheat, barley), 2,8 %. In the western part, orchards (citrus fruits) represent 3 %, some vineyards and horticulture are also present, while the south of the plain is more devoted to farming with a majority of pasture and meadow areas representing 61 % of the plain, associated with maize and cereals farming (Fig.1). In addition, tourism is an important component of the local economy, especially during summer, on the sand bar, inducing a seasonal population growth. With 311 000 tourists counted in 2017, the Bastia - Northern Corsica region is the fourth most visited in Corsica (Collectivité de Corse, 2020). This growing urbanization and the tourism capacity can lead to sewage leakage pollution, no doubt due to old infrastructure and seasonal fluctuations of the volume of wastewater.

2.5. Anthropogenic pollution

In order to protect the Biguglia lagoon, it has been classified as RAMSAR site since 1991 and a Natural Reserve since 1994. The lagoon is also classified as special bird habitats, a Natura 2000 site and Water Framework Directive site. However, all the previous described anthropogenic influences have already led to the eutrophication of the lagoon ecosystem over the past decades (Département de la Haute-Corse, 2012; Garrido et al., 2016; Pasqualini et al., 2017), and are still ongoing (Ligorini et al., 2022b). Nitrate concentrations and pharmaceuticals have previously been identified in all waterbodies during hydrogeological investigations carried out in the area (Erostate et al., 2018, 2019; Jaunat et al., 2019b). More recently, pesticides in the lagoon's ecosystem have been evidenced by Munaron et al., 2020, but without determining the precise sources of the pollution, and without measuring what was present in the connected groundwater bodies.

3. Methods

The aims of this paper are to identify recently infiltrated and legacy EOCs present in waterbodies on the alluvial plain, considering groundwater residence time and thus to trace back their pollution sources by cross-checking hydrogeological results with social data. This approach will offer a basis for linking groundwater uses and anthropogenic activities in the watershed with the quality of the Biguglia lagoon water.

3.1. Sampling and analytical procedures

The sampling campaign was carried out during high-water period, between April 19 and May 16 2021. A total of 47 samples were collected from sampling points distributed throughout the alluvial plain, as follows: 20 wells, 13 boreholes, 5 piezometers, 1 sample from the Bevincu River and 1 for the Golu River, 3 samples from the lagoon and 3 samples from the pumping stations near the lagoon and 1 sample from the Fossone canal (Fig. 1). Depending on the groundwater level and the site characteristics, groundwater was collected with a comet submersible pump. At some sites (e.g., A1, A2, A11, A12, A13, A24, A34, A36, S4), groundwater was directly sampled at the tap, avoiding air contamination. Before collecting water samples, groundwater was purged until stabilization of the physical and chemical parameters (electrical conductivity, EC, temperature T, pH and dissolved O₂). Physical and chemical parameters were measured *in situ* using a WTW 3310 Conductivity meter, a WTW 3310 pH meter and a WTW 3310 IDS Oximeter (WTW GmbH, Weilheim, Germany). Alkalinity was determined in the field by volumetric titration, using a digital titrator HACH (Hach Company, Loveland, CO, U.S.A).

3.2. Pesticides and other EOCs

A total of 21 samples were collected from sampling points on the alluvial plain for the chemical compound analysis, as follows: 7 wells, 4 boreholes, 2 piezometers, 1 water from the Bevincu River downstream, 1 water from the Golu River downstream, 2 samples from the lagoon, 3 samples from the pumping stations near the lagoon and 1 sample from the Fossone canal. The analyses of the collected samples of surface and groundwater were carried out according to valid procedures and EPA method 1694. Replicated water samples (n=2) were taken in precleaned 60 mL amber glass vials, filled only halfway and immediately frozen in an inclined position. A total of 240 molecules and metabolites were analyzed on a screening basis (supplementary materials S1), including, 1 biocide, 1 UV filter, 2 PFAs, 2 plant growth regulator, 3 corrosion inhibitors, 36 insecticides and 3 metabolites, 45 fungicides and 4 metabolites and 113 herbicides and 31 metabolites. The samples were defrosted at a maximum

temperature of 30° C on the day of analysis. Analyses were done using LC-MS/MS with combined ESI+ and ESI- mode, at the Povodi Vltavy laboratory, Pilsen, Czech Republic. Each sample was centrifuged in headspace vials for 10 min at about 3 500 rpm. Subsequently, 1,50 g of each sample were weighed in a 2 mL vial on an analytical balance. Then 5 ul of ammonium thiosulfate and 1,5 μ L of acetic acid was added to each sample. An isotope dilution was performed in the next step. 17 deuterated internal standards were used. Pesticides were separated and detected by LC–MS/MS methods based on direct injection of the sample into a chromatograph. A 1290 ultra-high-performance liquid chromatograph (UHPLC) coupled with an Agilent 6495B Triple Quad Mass Spectrometer (MS/MS) of Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, CA, USA) were used. The separation was carried out on a Waters Xbridge C18 analytical column (100 mm x 2,1 mm, 2,5 μ m particle size). The mobile phase consisted of methanol and water with 0,5 mM ammonium fluoride as the mobile phase additives. The flow rate was 0,3 mL/min and the injection volume was 0.050 mL.

3.3. Data compilation

In addition, to assess the occurrence of possible temporal variations, results were compared with data from previous investigations carried out in the study area. In particular, data from IFREMER (*Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer*) in a study carried out by Munaron et al. (2020), were used. In their study, the authors set up a passive sampler (POCIS) in the lagoon, close to the outlet of the Bevincu River (Fig.1.), between September 2017 and July 2019, to draw up an inventory of pesticide exposure according to the WFD in Mediterranean lagoons.

In addition, data from the French national open-access database on groundwater, ADES (https://ades.eaufrance.fr/), combining quantitative and qualitative data, were used. This monitoring network was implemented to meet the Water Framework Directive (WFD) objectives. More than 58 600 water points are monitored for water quality referred to as 'qualitometers' (Winckel et al., 2022). In our study the focus is on qualitometer FR11072X0058/SUER (European code) with data from 2004 to 2022, located in the northwestern part of the alluvial plain, next to the Bevincu River (Fig. 1). This qualitometer is the most complete on the alluvial plain, used in several monitoring networks such as those for the supply of drinking water, the monitoring of the quality and chemical status of the groundwater, the national monitoring of nitrates directive and the pesticides observation network.

3.4. Land use data

In order to determine the links between pesticides and the agricultural practices on the alluvial plain, it was relevant to compare pesticides molecules with the type of agriculture on or near the sampling points. For that, the French governmental geographical database RPG (Graphical Parcel Register) for agricultural areas for 2020 was used (<u>https://geoservices.ign.fr/rpg</u>).

3.5. Socio-hydrogeology approach

In the coupled human-water system, historical information on past land uses on the plain is held by the local population. This can help in precisely identifying pollution sources by crossreferencing it with groundwater tracers. During the field work carried out in spring 2021, a survey campaign was conducted using a semi-structured questionnaire. The main goal of this approach was to collect information based on the local population's knowledge. It was proposed to each person owning or present at each sampling point to answer the questionnaire, on a voluntary basis, when possible. Data collected were mainly individualized information collected at a time T, essential to support analytical interpretations and pressures linked to the local qualitative status of groundwater and associated ecosystems on the watershed. For this purpose, the questionnaire was delineated into four distinct sections, in a logical order to avoid order-effect bias and so that the respondents were invited to consider the questions, namely i) groundwater uses, ii) changes in land use over time (since 1950), crop production, use of phytosanitary products, sanitation type, iii) knowledge and perceptions regarding groundwater and dependent ecosystems, iv) perception of anthropogenic impacts on water resources (Fig.3). The questionnaire comprises 53 questions; close-ended questions were favored, to collect a homogenous and comparable dataset, but multiple choice questions, checkboxes and numerical scales were included (Supplementary Materials S2). The survey design targeted a maximum completion time of 30 minutes, the time necessary for another member of the research team to proceed with the sampling. The questionnaire was hosted on an online cloud-based application (Google Forms[©]). During face-to-face interviews with 26 farmers and well/boreholes owners, the answers were directly filled online by the research team, and 16 stakeholders having replied online directly via a pre-sent Google Forms© link.



Figure 3: Survey structure and sectioning. Information retrieved from the semi-structured questionnaire.

4. Results and discussions

4.1. Emerging organic compounds identified

The spatial distribution of total organic compounds concentrations over the alluvial plain and the lagoon is shown on Fig. 4. Among a total of 240 molecules and metabolites analyzed (Supplementary Materials S1), 10 are detected with concentrations above 10 ng/l in most of the samples (15/21 samples). Detections included 2 insecticides, 4 herbicides and 4 non-pesticides

molecules, namely: 5-methyl-1-H-benzotriale, DEET-diethyltoluamide, PFOA, PFOS (Table 2). The diversity of compounds found in the ground, surface and lagoon waters displays a pollution source with a two-fold origin, both agricultural and domestic.



Figure 4: Spatial distribution of total pesticides and other EOCs measured over the alluvial plain.

	R1	R8	Sc1	A1	A5	A6	A8	A9	A13	P1	A24	A25	A26	A31	A34	C1	D1	D2	D3	L2	L3
5-methyl-1-H- Benzotriazole	30.7	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>233</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	233	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>59.8</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	59.8	<lod< th=""></lod<>
DEET - diethyltoluamide	59.8	<lod< th=""><th>16.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>51.5</th><th><lod< th=""><th>13.3</th><th>22.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	16.9	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>51.5</th><th><lod< th=""><th>13.3</th><th>22.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>51.5</th><th><lod< th=""><th>13.3</th><th>22.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>51.5</th><th><lod< th=""><th>13.3</th><th>22.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>51.5</th><th><lod< th=""><th>13.3</th><th>22.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	51.5	<lod< th=""><th>13.3</th><th>22.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	13.3	22.8	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>11.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	11.4	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>203</th><th><lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	203	<lod< th=""><th>42</th><th>59.6</th><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	42	59.6	<lod< th=""></lod<>
PFOA	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>12.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	12.4	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>10.6</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	10.6	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
PFOS	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>14.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	14.2	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>9.8</th><th>5.2</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	9.8	5.2	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
Acetamiprid	78.5	<lod< th=""><th>12.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>16.7</th><th>35.4</th><th><lod< th=""><th>5.6</th><th>38.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	12.7	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>16.7</th><th>35.4</th><th><lod< th=""><th>5.6</th><th>38.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>16.7</th><th>35.4</th><th><lod< th=""><th>5.6</th><th>38.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>16.7</th><th>35.4</th><th><lod< th=""><th>5.6</th><th>38.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	16.7	35.4	<lod< th=""><th>5.6</th><th>38.8</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	5.6	38.8	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>10.9</th><th><lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<></th></lod<>	10.9	<lod< th=""><th>24.2</th><th>123</th><th><lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<></th></lod<>	24.2	123	<lod< th=""><th>10.3</th><th>12.7</th><th>6.3</th></lod<>	10.3	12.7	6.3
Imidacloprid	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>28.8</th><th><lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	28.8	<lod< th=""><th>25.5</th><th>36.4</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	25.5	36.4	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>150</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	150	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
Fenuron	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>85.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>85.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>85.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>85.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	85.9	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>58.7</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	58.7	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
Simazin	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>12.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	12.3	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>25.3</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	25.3	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
Isoxaflutole	15.5	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
Prosulfocarb	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th>62.9</th><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	62.9	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>

Tableau 2: Pesticides concentration in surface, ground and lagoon waters in ng/l.

4.1.1. Agricultural origin

Two insecticides and four herbicides have been identified over the agricultural plain, mainly collected near the Bevincu River, an intensive agriculture area (Fig.4).

Insecticides

The insecticide acetamiprid (ACE) is the most common compound found in all water bodies in 12 out of 21 samples and measured at the maximum concentration of 123 ng/l in D1 (Fig.5). This value exceeds the European groundwater quality standard for individual pesticides, of 100 ng/l (Directive 2006/118/EC). The second insecticide, imidacloprid (IMI), was found in four samples (A9, A24, P1, D3) with a maximum concentration of 36,4 ng/l in A24 (Fig.5). Those insecticides are neonicotinoids, the most widely used insecticides in the world (Goulson, 2013). They are applied on various types of crops, and may end up in soils, surface and ground waters. ACE was in fact found on plots with horticulture (Sc1, A8, A9, P1), arboriculture (A24) and in the Bevincu River (R1), which is an intensive area of vegetable cultivation. ACE was also identified in pumping stations near the lagoon (C1, D1, D3) and mostly in D1, located under Bastia city wastewater treatment plants (WWTP), and finally, in lagoon water L2 at the outlet of the Bevincu River and L3. IMI was found on plots with horticulture (A9, P1, A24) and in D1.



Figure 5: Concentrations of pesticides and other EOCs in surface water and groundwater in the northern and southern parts of the plain, as well as the lagoon water associated with their sources.

Herbicides

Of the herbicides identified, fenuron (FEN) was detected in groundwater and pumping stations (A5, A24, D3) with a maximum concentration of 150 ng/l in D3 (Fig.5). The other three herbicides were detected at single points, simazine (SIM) and prosulfocarb (PRO) in groundwater, respectively in A26 at 12 ng/l and in P1 at 62,9 ng/l, and isoxaflutole (ISO) in the Bevincu River (R1), at 15,5 ng/l. PRO is the third most widely-sold pesticide in France in recent years (Devault et al., 2022), mainly used on cereals and potato crops (Lewis et al., 2016). P1 is found in the alluvial groundwater in the immediate vicinity of the Bevincu River. ISO is a low-use rate herbicide mainly used on maize, as an alternative to widely applied and banned atrazine herbicide (Ramanarayanan et al., 2005; Meyer et al., 2007).

4.1.2. Domestic origin

In addition to pesticides, other emerging compounds such as 5-methyl-1-H-Benzotriazole, DEET-diethyltoluamide, PFOA and PFOS have been detected in water bodies during our study (Fig.5), mainly located in the northern part, south of Bastia. 5-methyl-1-H-Benzotriazole (BEN) is a corrosion inhibitor found in dishwashing agents and other industrial applications. It has only been identified in surface waters, the Bevincu River (R1) at 30,7 ng/l, the lagoon L2 at 59,8 ng/l and in the pumping station D1 at 233 ng/l. All those points are likely to receive wastewater effluents because of their proximity with the intensively urbanized area (Fig.4). Moreover, D1, is located near the sewage network downstream of Bastia city WWTP (Fig.6). L2 is the outlet of the Bevincu River. In addition, the narrowness of the lagoon at this location may favor the accumulation of BEN and other compounds. The presence of BEN in groundwater in the area is very likely, but the values must be below the limit of detection (LOD 20 ng/l). BEN may persist in the environment (Giger et al., 2006; Loos et al., 2010), so it may tend to accumulate slowly in groundwater.



Figure 6: Spatial distribution of water quality parameters and other hydrogeological data on anthropogenic pollutants identified on the alluvial plain, cross-checked with data retrieved from the socio-hydrogeological approach. ¹Data are from Erostate et al., 2019, ²Data are from Jaunat et al., 2019.

DEET-diethyltoluamide (DEET) is the most common active ingredient in insect repellants. It is very persistent in aquatic environment (Loos et al., 2010). It has been detected in all water bodies (R1, A9, Sc1, L2, A24, D1, D3, P1) with a maximum concentration in D1 of 203 ng/l. This highlights that surface, ground and lagoon waters are contaminated by DEET, mainly in the northern part of the lagoon near the heavily urbanized area close to the sewage network (Fig.6). As previously demonstrated, D1 presents a majority of compounds coming more from sewage than from agricultural activities, revealing a contamination by sewage water at this point. In addition, in Sc1 and A24 where there is no sewage system, it is more likely that DEET comes from septic tanks (Sui et al., 2015). A9 and P1 are in the alluvial groundwater in the immediate vicinity of the contaminated Bevincu River (R1). The local population may be responsible for an overconsumption of insect repellant to prevent mosquitoes, very present in the area (Sagnes et al., 2001), as an overreaction to the problem without knowing the negative impact on aquatic environments.

Perfluoroalkyl substances (PFASs), are a group of anthropogenic environmental pollutants used in various industrial and domestic applications, commonly found in septic tanks (Subedi et al., 2015). PFOA, has been identified in Sc1 (12,4 ng/l), outside the sewage network. PFOS has

been identified in A26 (14,2 ng/l) and D1 (9,8 ng/l). This concentration in A26 can be attributed to a septic tank because there is no sewage network, but on D1 the presence of PFOS is more likely due to sewage water effluent in view of the other compounds previously identified at this point such as DEET and BEN.

4.2. Determination of nitrate pollution origin throughout the plain

By using δ^{15} N-NO₃⁻ and NO₃⁻ concentrations associated with ³H values, Erostate et al. (2018), highlighted that NO₃⁻ in groundwater from the northern and southern part of the plain displayed different origins linked to changes in land use. Results show that the southern part is more dedicated to farming with less urbanization and presents high NO₃⁻ concentration. Their origin has been associated with soil remodeling in 1970/1980's leading to nutrient mobilization. In contrast, in the northern part, which is close to urban and industrial areas with fewer seminatural areas, NO₃⁻ concentrations are lower but associated with more recent contamination with sewage effluents.

4.3. The aquifer's vulnerability and pollution legacies

Northern and southern parts of the plain present different agricultural and domestic compounds concentrations in all waterbodies. They range from 0 to 569 ng/l, with an average in the north and south of the plain of 138 ng/l and 25,12 ng/l respectively. This spatial distinction has already been observed in previous studies carried out in the area using other anthropogenic pollution tracers such as NO_3^- (Erostate et al., 2018) and pharmaceuticals (Erostate et al., 2019). That pollution constitutes an ongoing threat to the GDE of Biguglia lagoon.

4.3.1 Continental waters

Molecules of agricultural origin

Among molecules of agricultural origin, several are currently banned from use in the European Union. Neonicotinoids appear to be widely used in the world, however knowledge on their fate in groundwater is not sufficient due to a lack of attention paid to them. Agricultural and urban activities are the principal sources in water environments; secondary sources are wastewater, sludge from WWTPs, atmosphere and drainage depending on the soil. ACE and IMI are no longer allowed in France since 2018 (Table 3). FEN and SIM have been banned since the early 2000s due to their adverse effects on human and animal health and on the groundwater. Despite their longstanding ban, those pesticides are still among the most widely detected in European groundwater (Loos et al., 2010). Consequently, detection of long-time banned pesticides such as FEN and SIM, and currently used pesticides (PRO, ISO) with relatively short half-lives throughout the plain (Table 3), indicates a mixture between waters that have stored past pesticide pollution with more recently infiltrated waters contaminated with currently used pesticides. The detection of molecules belonging to compounds that were banned several decades ago, can be attributed to their persistence in soil, unsaturated or saturated zones and slow release into water bodies. Sometimes, potential illegal uses of old pesticides stock can be a source of contamination as well (Lapworth et al., 2015; Bernard et al., 2019; Barbieri et al., 2021). Pesticides identified in the northern part of the plain (Sc1, A8, A9, P1) correspond to recently banned neonicotinoids ACE and IMI, identified along with PRO (P1) which is a currently used molecule. This confirms the mixing of groundwater with recently infiltrated water. The sampling point A5, presents a high amount of FEN (85,9 ng/l), which is a molecule that is very persistent in aquatic environment, as previously described. The groundwater residence time at this point was estimated at ≈ 5 years (Table 1). The first hypothesis on the origin of this unexpected pollution is that it can be attributed to the use of FEN in large amount in the past leading to its persistence in soil and water. The second hypothesis, which is more likely in light of the high concentration identified and the water residence time, suggests potential illegal uses of old stock (Yang et al., 2014). In addition to the molecules identified in the northern part of the plain by our study, pesticides such as the herbicide aminotriazole and the insecticide synergist piperonyl butoxyde (supplementary materials S3) have been identified in the gualitometer FR11072X0058/SUER from ADES network, located in the northern part of the qualitometer. The piperonyl butoxyde is frequently detected since 2018, suggesting a current use and confirming the mixing with recently infiltrated water on the agricultural area around the Bevincu River.

Molecule	Regulatory status within the European Union	Half-life (days)				
Acetamiprid	European Union – allowed Banned in France since 2018 (L253-8 Code rural et de la pêche maritime)	DT ₅₀ from 31 to 450 days (Goulson, 2013)				
Imidacloprid	European Union – banned in 2018 (Reg. (EU) 2018/783-4-5)	DT_{50} from 200 to > 1000 days (Goulson, 2013)				
Fenuron	European Union – banned in 2002 ((EU) 2076/2002)	No data				
Simazine	European Union – banned in 2004 (2004/247/EC) European list of priority substances (Directive 2013/39/EU)	No data				
Isoxaflutole	Currently approved Status	DT_{50} soil from 0.5 days to 14 days in soil (Milan et al., 2013) DT_{50} water 18 days (Santos et al., 2015)				
Prosulfocarb	Currently approved Status	$\begin{array}{c} DT_{50} \text{ soil from 9 to 21 days} \\ (Devault et al., 2022) \\ DT_{50} \text{ water 2.9 days to 7 days} \\ (Adriaanse et al., 2013) \end{array}$				

Tableau 3: Normative regulation for the identified pesticides as well as residence times of molecules.

It has been demonstrated that groundwater in the southern part of the plain is associated with long residence time, longer than 30 years (Table 1), presenting a pollution storage capacity (Erostate et al., 2018). Moreover, changes in land uses between the northern and southern part of the plain explain this differences between pollution sources, as was previously observed with

 NO_3^- concentrations in groundwater (Erostate et al., 2018; Jaunat et al., 2019). The southern part has always been more dedicated to farming, with few agricultural areas and less impacted by heavy urbanization, presenting nitrate concentrations in groundwater almost three times higher than in the north (Fig.6.). Nitrate origin is associated on the one hand with soil remodeling in 1970/1980's and past agricultural activities, and on the other hand with groundwater storage capacity (Erostate et al., 2018), confirmed by the presence of long-banned pesticides, particularly in this part of the plain.

Molecules of domestic origin

Molecules identified as having a domestic origin are among the most frequently detected in groundwater (Loos et al., 2010; Lapworth et al., 2012). Most of the time those compounds are persistent in the environment and detected in wastewater, WWTP effluents and receiving water bodies, due to incomplete removal by conventional treatments, ending in aquatic environments (Loos et al., 2010; Reemtsma et al., 2010; Loos et al., 2013; Luo et al., 2014). Their environmental concentrations reflect ongoing inputs and attenuation through elimination and dilution (Fairbairn et al., 2016). According to the results from Erostate et al. (2018) NO₃⁻ in groundwater in the northern part of the plain come from a mix with water contaminated by sewage effluents and are associated with short residence time. Consistently with this, we may hypothesize that the highest concentrations of domestic compounds of BEN and DEET come from sewage water effluents, because those molecules were almost exclusively identified in the northern part (R1, D1, L2) (Table 2), a narrow zone close to urbanized areas and sewage networks (Fig.4). D1 is the most impacted point with the highest total concentration and individual concentrations are above the quality standards of 100 ng/l. The source of this pollution may be attributed to sewage water effluents from Bastia city WWTP and sewage networks which was already the case in the study carried out in 2017 by Erostate et al. (2019), highlighting that the pollution is still ongoing and that protection/mitigation measures are inadequate. In R1, the pollution can be attributed to sewage effluents due to its proximity with the sewage network and because it is downstream of the urbanized area. Some domestic molecules identified once or twice, in non-negligible quantities (Supplementary Materials S3) in the qualitometer FR11072X0058/SUER from ADES database, (e.g., bisphenol A, phthalates and trihalomethane) are associated with a heavy rainfall event that could have led to sewage water leakage, suggesting long time defects in the sewage network.

In the southern part of the plain, A24 and A26 presents DEET and PFAs respectively. Those molecules in low quantities can be attributed to septic tanks because the area is devoid of any sewage network and the sample points are close to isolated houses.

According to the vulnerability map of the area developed by Jaunat et al., 2019, using the SINTACS method, the hydrogeological context of the alluvial plain, regardless of land uses, highlights vulnerable areas favoring the aquifer's storage capacity. The sand bar, the lagoon surrounding areas and the southern part of the plain are identified as 'high vulnerability' areas, and it is in those parts of the plain that pesticides, nitrates and pharmaceuticals have been identified in concerning amounts along with legacy pollutants.

4.3.2. Groundwater-dependent ecosystems

The lagoon was sampled twice in the north (L2) and south (L3). Among the two samples, L2 presents the highest total concentration. In L2, molecules such as ACE, DEET and BEN have been identified. Those same three molecules have also been identified in the Bevincu River (R1) and in D1, which is consistent because the lagoon is a GDE in hydraulic connection with those waterbodies. It is therefore possible to hypothesize that the northern part of the lagoon is polluted by molecules coming from the Bevincu River and artificial drains. The impacts of artificial drains have been identified since the 1980s and are included in the lagoon's water management plan, but the pollution sources have never been identified (Département de la Haute-Corse, 2012). Then, the study led by Erostate et al., 2019, once again warned about artificial drains and sewage effluents impacting the lagoon, identifying wastewater effluents as the main pollution source coming from sewage network defects or probably from Bastia city WWTP. Reported EOCs concentrations were close to 2000 ng/l at the time, and the present study shows that impacts of artificial drains on the lagoon are still ongoing.

Among all the pesticides analyzed, only ACE have been identified in the lagoon (L2, L3). Thus, this single pesticide found in lagoon water does not represent the diversity of pesticides identified in surface and ground waters over the plain. This can be attributed to the grab sampling which is not time-integrative and presents less quantified contaminants and limitations in measuring low concentrations levels (Miège et al., 2012; Taylor et al., 2020).

In order to partially fill this gap, results from the French IFREMER institute study on pesticides identified by POCIS at the outlet of the Bevincu river (Munaron et al., 2020) were used in complement to the present work. During September/October 2017, they identified 12 different pesticide molecules including 8 banned with degradation products (Supplementary Materials S4 and S5). Among them are triazine herbicides (ametryn, atrazine and simazine) and azole fungicides (propiconazole, tebuconazole), widely used in large amounts on various crops (e.g. vineyards, orchards, corn) before being banned. Despite their longstanding ban, they are still detected, especially in groundwater worldwide (Lapworth and Gooddy, 2006; Loos et al., 2010; Schreiner et al., 2016), due to their higher persistence in water than in soil (Vonberg et al., 2014). Those results confirm the agricultural pollution on the plain described in our study. This agricultural pollution also results from mixing processes between waters with different residence times. Thus some long-since banned molecules (triazine herbicides, azoles fungicides) appear to be pesticides legacies of past land uses and agricultural activities. However, the origin of these pesticides was not investigated in this study. It is notable that the sampling period with the highest number of pesticides identified in the lagoon, including pesticide legacies, was September-October 2017. Antecedent precipitation conditions according to the Bastia Météo France Station for this period were particularly dry. It can therefore be assumed that this high total pesticide concentration in the lagoon was observed when the groundwater inputs towards the lagoon were at their highest, which only occurs at low water level during summer period. In contrast, the period with the lowest pesticide concentration identified was when groundwater inputs towards the lagoon were proportionally low, which corresponds to March-April 2018 when antecedent precipitation conditions were very wet. For the other sampling periods, antecedent precipitation conditions were relatively

wet. This groundwater dependency, typical of Mediterranean coastal lagoons, heightens their vulnerability with regard to pesticides and other EOCs.

4.4. Socio-hydrogeological approach to identify pollution sources

Results of the combination of hydrogeological investigations with the field survey are shown on Fig. 6. This socio-hydrogeological approach allowed identification of the precise origin of the previously described pollutions and pollution legacies on the plain. The field survey was conducted on 55 % of the sampled points on the alluvial plain. In most cases, farmers and well/borehole owners showed great interest in the study and a willingness to appropriate scientific knowledge, while a few refused to respond to the questionnaire but allowed sampling on their property. In order to identify pesticides and domestic pollution sources, pollutant concentrations in waterbodies (pesticides, EOCs, NO₃⁻) were compared to the information on the crop grown on the plot, the use of phytosanitary products, the sanitation system and the land use in the 1950/1970s on the sampling sites, retrieved through the questionnaire.

In Fig.6, pesticide concentrations located near the Bevincu River and in the south of the plain correspond to areas where plot owners reported using various pesticides. Agricultural pollution is therefore very local, at the plot scale, and the pesticides identified are associated with the crops reported by the farmers. For sampling points where the survey could not be carried out, it may be difficult to link broad-spectrum compounds to a single culture (e.g. neonicotinoids).

Groundwater samples Sc1, A9, A24, A26, where agricultural and domestic compounds have been identified are located on plots with septic tanks. Owners explained that the septic tanks are older than 10 years and not regularly emptied, confirming the hypothesis on pollution from septic system effluents.

The northern part of the plain was already cultivated in the 1970/1980s with horticulture and orchards; this can explain the identification of pesticides banned for 20 years as historic pollution legacies from past land uses. Pesticides identified into the lagoon by the IFREMER study (e.g. triazine herbicides) correspond to cultures formerly present on the plain, near the Bevincu River, once more confirming pollution legacies and the storage capacity of groundwater.

The southern part of the plain was more devoted to horticulture, but few pesticide legacies have been identified from this period, suggesting a less intensive use of pesticide and rapid soil remodeling.

All this identified pollutions are strongly related to land uses evolution in time and associated human activities as well as to the hydrogeological properties of the study area, impacting groundwater quality and associated ecosystems (Liang et al., 2022).

4.5. Local population's perceptions on the Biguglia lagoon hydrosystem

The survey shows that generally both farmers and wells/boreholes owners, regardless of educational level or socio-professional category, have a good knowledge of the hydrosystem's functioning within the watershed: 69 % of them are aware that groundwater is connected to the lagoon, and 73 % are convinced that land uses and anthropogenic activities impact the groundwater quality. However, the local population has a lower understanding regarding the aquifer's storage capacity and pollutant legacies. More than 60 % of the respondents are

convinced that groundwater in the area is older than a hundred years and exhibits very good quality, based on personal belief without any scientific basis. In addition, only 54 % of the respondents genuinely believe in pollution by pesticides in the plain. Frequently, they believe that very low amounts of phytosanitary products are used on the crops in the plain and tend to be more aware of nitrate pollution but without considering legacy effects. This awareness regarding nitrate pollution can be associated with the fact that this pollution source has been better known as an issue at the EU and global level for several decades. In contrast, pollution by EOCs is more recent and is still poorly understood without a precise regulatory framework. The major information retrieved by the local stakeholder analysis reveals that 58 % of them admit that they do not have enough dialogue with the scientific community, but also that 87 % of them are interested at in knowing about actions carried out by other stakeholders in the area.

5. Science-based implications for the sustainable management of groundwater resources

The results of the socio-hydrogeological approach lead on this Mediterannean GDE, provide essential knowledge for the improvement of sustainable local water management. Compared to previous studies carried out in the area, the innovative aspect of the present work is the fundamental use of social data to support interpretation on hydrogeological and land uses data, enabling us to identify precise anthropogenic pollution sources, that were hitherto only assumed. Public data from IFREMER and ADES derive from the ground, surface and coastal waters monitoring implemented by the WFD. Their common goal is to assess water bodies quality and quantity in relation to the WFD objectives. Those data are used in the present study as additional information. The study of Munaron et al., 2020 presents limitations in the understanding of the hydrosystem's functioning. Pesticides observed in the lagoon are listed without investigating their sources. Their study does not include past and present land uses in the watershed, necessary to identify contamination sources; nor the groundwater dependency of the lagoon and groundwater inputs during dry periods accompanied by pollutant legacies. The French groundwater monitoring network is a useful database at local scale. But to understand the real impact of pollutant concentrations, it is necessary to cross-check data (Baran et al., 2021), mainly because the pesticide sampling strategy does not consider antecedent hydroclimatic conditions in order to have more representative measurements.

Moreover, a local water development and management scheme (SAGE) (Département de la Haute-Corse, 2012), has been implemented on the Biguglia lagoon, essential for the implementation of the WFD. The impacts of artificial drainage on the quality of water bodies has been known since 1980, especially in the northern part of the lagoon. Despite mitigation measures and the willingness of environmental management authorities, the ongoing anthropogenic pollution is still threatening the hydrosystem and the good qualitative status required by the WFD is still not achieved. Moreover, in the local program of measures to be implemented to achieve the objectives of the WFD (Collectivité de Corse, 2022c), there is a missing part concerning the protection of groundwater resources; in the same way, no link is mentioned with polluted groundwater inputs towards coastal lagoons, and especially Biguglia lagoon. In addition, the local program of measures identifies the sewage network and the WWTP of the study area as non-compliant, inducing urban and domestic pollutant fluxes.

Thus, those studies should be associated with hydrogeological investigations including spacetime patterns of change in land uses and social data. In the present work, social data were retrieved with the help of the questionnaire; however, this approach has its limitations. Surveys rely heavily on local participation. Wells/boreholes owners are not always willing to answer questions, but when they are, the questionnaire is individualized based on a single person's knowledge at a time T. Consequently, information may be limited (precision, knowledge, past memory) and collecting good quality information/observations is not always guaranteed, so finding the right person to question in the field can be a challenge. Furthermore, it is difficult to identify the origins of historic legacy pollutants by this approach.

Sometimes, honesty in answering can also be open to question, making the survey even more complex.

Concerning local stakeholders' participation, in most cases they agree to answer the questionnaire online, due to their busy schedule. Poor knowledge among the local population regarding groundwater storage capacity and pollutant legacies can contribute to the ongoing pollution in the Biguglia hydrosystem. This lack of scientific information sharing with the local population can be explained by i) the invisible nature of groundwater; 87 % of the respondents agreed in saying that in a general way groundwater is less taken into account than surface water, ii) the scientific community's inability to communicate their knowledge and results to the local population in order to improve environmental and groundwater awareness (Boreux et al., 2009). The questionnaire reveals that 88 % of the well/boreholes owners do not know about the scientific investigations and the results of the studies carried out in the area, but really wish to be informed, iii) the lack of involvement of the population in scientific investigations as well as in local management policies.

Inadequate or unsuitable management measures for Mediterranean groundwater-dependent ecosystems can partially be explained by insufficient communication between local stakeholders and the scientific community, according to 58 % of the stakeholders from this study, but especially the lack of communication between local stakeholders themselves, as pointed out by Re (2015); 87 % of the local stakeholders involved in our study wish to know about actions undertaken other local stakeholders in the area. Moreover, the questionnaire turns to be an informative tool to raise the awareness of the local population regarding groundwater resources and dependent ecosystems. This new approach may serve to generalize the regular inclusion of social data in scientific and resources management work.

6.Conclusions

For groundwater and connected ecosystems, anthropogenic contamination is a global threat which will be exacerbated in the future. Historic pollutant legacies and groundwater storage capacity are not always investigated and taken into account in management practices, including the WFD. In order to fill this gap, the present study clearly demonstrates the added value of socio-hydrogeological approaches in conjunction with groundwater quality investigations to correctly assess pollution sources in GDEs.

The 10 molecules identified in continental and lagoon waters indicate a double-source pollution from both agricultural and domestic sources, linked to human activities at the local scale. This pollution affects the quality of all the waterbodies in the watershed.

The questionnaire and field survey allow characterization of agricultural pollution as very local, at the plot scale most of the time, highlighting the storage capacity of the aquifer, and the role played by groundwater as a vector of pollution towards the lagoon. Domestic pollution is diffuse over the plain, related to sewage network leakage in the northern part and septic tanks in the southern part. This pollution presents shorter residence time inducing continuous inputs in aquatic environments, related to consumption habits of the population in the watershed.

Overall, the methodology, easily transposable, highlights the need to investigate the local population, past and present land use practices and to cross-check data in order to fully understand the hydrosystem's behavior and correctly assess contaminant sources. The socioeconomic analysis allowed an unprecedented connection between three different levels of actors: local population, local stakeholders and scientists, with the aim of ensuring a coherent and consistent system of management involving institutions and authorities acting at various scales based on knowledge sharing, to promote the sustainable management of groundwater resources and associated surface waterbodies and wetlands.

Connection of small Mediterranean coastal lagoons to surface and groundwater at the watershed scale, impact on their hydro-ecological conditions

E. Crayol ^{a,b}, V. Ligorini ^{a,b,c}, F. Huneau^{a,b}, E. Garel^{a,b}, A. Mattei^{a,b}, K.Knoeller^{d,e}, S. Santoni^{a,b}, V. Pasqualini^{a,b,c}

^a Université de Corse Pascal Paoli, Département d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France

^b CNRS, UMR 6134, SPE, BP 52, 20250 Corte, France

^c CNRS, UAR 3514 Stella Mare, Cordon lagunaire de la Marana, lieu-dit U Casone, Biguglia 20620, France

^d UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research, Isotope Tracer Group, Theodor-Lieser-Str. 4, 06120 Halle, Germany

^e Technical University of Darmstadt, Institute of Applied Geosciences, Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt, Germany

Article en préparation pour une soumission dans Journal of Contaminant Hydrology

Contexte général et résumé

Les hydrosystèmes côtiers méditerranéens sont soumis à diverses menaces associées aux activités anthropiques à l'échelle des bassins versants comme l'intensification de l'agriculture et l'élevage en plaine, la pression démographique et l'urbanisation des côtes, qui tendent à être exacerbées en contexte de changement climatique. Ces pressions agissent tant sur les petits que les grands systèmes. Néanmoins, le manque d'études scientifiques et de connaissances hydro-écologiques sur les zones humides côtières de petites taille (< 0,5 km²) rend ces systèmes vulnérables par manque de mesures de gestion et de protection efficientes, ce qui peut impacter les services écosystémiques fournis et même contribuer à leur perte.

Ainsi, il est nécessaire de caractériser le fonctionnement hydro-écologique de ces zones humides pour pouvoir statuer sur leur quantité et leur qualité et enfin développer des stratégies de gestions et de préservation.

Par conséquent, dans le but de combler ces lacunes, la présente étude se focalise sur trois hydrosystèmes lagunaires méditerranéens du Sud de la Corse : Arasu, Santa Ghjulia et Balistra, qui présentent une superficie comparable (~ 0.25 km^2), mais qui présentent des bassins versants très différents en termes de taille, de niveau d'anthropisation et d'occupation des sols très différents. L'approche transdisciplinaire proposée, combine des outils hydrogéologiques comme les paramètres physico-chimiques, l'analyse des ions majeurs, l'analyse des isotopes environnementaux ($\delta^{18}O_{H2O}$ et δ^2H_{H2O} , $\delta^{15}N_{NO3}$ et $\delta^{18}O_{NO3}$ et ^{3}H), avec des polluants organiques émergents (EOCs) incluant des pesticides, des produits pharmaceutiques, des molécules domestiques et des éléments traces, associées à une analyse de l'utilisation des sols à l'échelle du bassin versant, à l'étude des communautés biotiques, en particulier le phytoplancton sur les trois lagunes.

Ce travail va de pair avec les travaux menés par Ligorini et al., 2023, en écologie sur les mêmes sites d'études.

Les résultats de ces deux études croisées montrent que les trois hydrosystèmes, et particulièrement les lagunes d'Arasu et de Santa Ghjulia, ont subi une augmentation de l'urbanisation de leurs bassins versants de +12 % et +6 % respectivement durant les trente dernières années. Cette urbanisation rapide et sporadique est à l'origine de flux de pollution anthropique d'origine domestique principalement, via des effluents d'eaux usées provenant du réseau d'assainissement ou de fosses septiques. En effet, les signatures isotopiques de l'azote, associées aux EOCs, mettent en évidence des sources de nitrates provenant des eaux usées, avec 13 composés domestiques identifiés, dont des produits pharmaceutiques, des stimulants et des insectifuges, qui correspondent à des habitudes de consommation de la population locale. Certaines de ces molécules sont rapidement biodégradables (caféine, ibuprofène) et indiquent des infiltrations rapides et en continu de ces polluants dans les masses d'eau. Concernant leur fonctionnement hydrogéologique, les trois systèmes présentent une dynamique de réponse hydrogéologique assez rapide, avec un temps de résidence des eaux souterraines court. Par conséquent, les systèmes présentent une faible capacité d'autoremédiation, ce qui les rend très vulnérables aux flux de pollutions. Ces observations sont

cohérentes avec les investigations écologiques qui montrent des communautés phytoplanctoniques caractérisées par des biomasses élevées, une faible diversité et la présence de dinoflagellés potentiellement toxiques. À ce jour, les trois hydro-écosystèmes semblent peu impactés en comparaison avec des systèmes de plus grande taille. Néanmoins, si aucune mesure de gestion et de préservation n'est engagée les menaces identifiées pourraient devenir une réelle source de dégradation de la qualité des masses d'eau.

Ces travaux montrent l'importance de caractériser le fonctionnement des petits hydrosystèmes lagunaires méditerranéens, qui sont souvent dépendants des eaux souterraines, au moins de manière saisonnière. Les études fournissent les premières connaissances scientifiques locales pour ces trois systèmes, qui peuvent être assimilables à d'autres GDEs de petites tailles ailleurs dans le monde sous climat aride et semi-aride. La caractéristique principale de ces milieux de petite taille réside dans leur réponse hydrogéologique rapide, augmentant leur sensibilité face aux pressions anthropiques et les menaçant de disparaître dans un contexte de changement climatique. De plus, l'étude de systèmes les place en tant que sentinelles des hydrosystèmes méditerranéens fournissant des informations sur les réponses de ces milieux face aux changements globaux impactant la qualité et la quantité des eaux souterraines qui les alimentent en partie.

Par son interdisciplinarité, ce travail met en avant l'importance de mener des approches intégrées qui étudient les systèmes et leurs interactions (bassins versants, masses d'eau), les inscrivant dans un continuum spatio-temporel et en tenant compte des évolutions passées et actuelles.

MOTS-CLÉS

Multidisciplinarité · Hydrosystème côtier · Micropolluants ·Isotopie hydrogéologique · Phytoplancton · Corse · Ecologie

1.Introduction

Coastal wetlands constitute sensitive areas of transition between terrestrial and marine influences. Surface water discharge, connection with groundwater and rainfall can be considered as the main freshwater contributors (Kjerfve and Magill, 1989). In the Mediterranean, wetlands covers $\simeq 160\ 000\ \text{km}^2$, representing between 1,7 to 2,4 % of the total area of Mediterranean countries and around 1 to 2 % of the world's total wetland area (Satta et al., 2022; Trombetti et al., 2022). Nevertheless, 48 % of Mediterranean wetlands have been lost since 1970 (Courouble et al., 2021), despite being very valuable environments, contributing to human well-being through the provisioning of ecosystems services (Newton et al., 2018; Rohde et al., 2017). This loss is in correlation with growing population and rapid socio-economic changes of Mediterranean countries (Satta et al., 2022). Indeed, half of the Mediterranean population is concentrated on coastal hydrogeological basins (MedECC, 2020), inducing degradations on coastal wetlands. In the Mediterranean, around 8 500 wetland sites are listed and mostly located on coastal areas (Trombetti et al., 2022), most of them do not reach satisfactory ecological status, often facing eutrophication (Souchu et al., 2010; Fabres et al., 2012; Pérez-Ruzafa et al., 2019) and water quality degradation mainly due to urbanization and agricultural activities (Giri and Qiu, 2016). In the Mediterranean, studies are usually focusing on well-known sites, such as large coastal lagoons (Pérez-Ruzafa et al., 2011) included in the Water Framework Directive (WFD) monitoring displaying a surface-size limit > 0.5 km². But for smaller transitional waters (< 0,5 km²), not included in the regulation framework, few scientific investigations are led inducing an information gap on their hydro-ecological functioning, making them poorly known and without protection commitment (Ligorini et al., 2023). They become areas without efficient management measures and relevant protection statuses, highly threatened by anthropogenic activities in a context of climate change, all these parameters can reduce the resilience of these small systems facing numerous pressures (Wu et al., 2018).

Recent studies on large Mediterranean lagoons under protection statuses and management plan, evidenced a degraded quality of lagoon water associated to a poor groundwater quality (Menció et al., 2017; David et al., 2019; Castaño-Ortiz et al., 2023; Crayol et al., 2023; De Wit and Boutin, 2023; Díaz-García et al., 2023). However, at the Mediterranean scale, only around 50 lagoons among the most well-known are studied (Pérez-Ruzafa et al., 2011), whereas the number of studies focusing on freshwater and groundwater bodies is much higher, reflecting important differences in interest and knowledge.

Water quality degradations have already been evidenced on small Mediterranean coastal lagoons, (Tuncel et al., 2007; Camacho et al., 2012; Ligorini et al., 2023), but studies remain scarce. Pollutions with trace metals, nutrient enrichment, high nitrate concentrations or even wastewater inputs have been identified and attributed to human-related activities at the watershed scale, however these scientific investigations on lagoons are considered as "minor", due to their small size, and stand as very local and marginalized. Most of the time, these water quality degradations can be associated to anthropogenic activities led at the catchment scale inducing pollution fluxes that must be linked to waterbodies quality degradation. Pollution sources identification must then integrate information on land uses evolution in time (Lassaletta et al., 2009; Rodrigues et al., 2020; Balacco et al., 2023; Crayol et al., 2023). It allows to

establish a first diagnosis, first step to understand the hydrosystem's functioning and its response to pollution trends. Foreseeing pollutions impacts on unprotected coastal area is essential to initiate the implementation of protection measures.

Development of human activities at the watershed scale, constitute an important source of pollutants and groundwater can very often act as vector of these pollutions towards coastal wetlands (Moore, 2010), by the major role they play in supplying them with fresh waters (Eamus and Froend, 2006; Boulton, 2020). Coastal hydrosystems requiring access to groundwater, with variations is space and time are referred as Groundwater Dependent Ecosystems (GDEs), (Richardson et al., 2011). Therefore, coastal lagoon's quality deterioration relies on large parts on contaminated freshwater discharges. In the Mediterranean, most coastal hydrosystems do not present good ecological status (Fabres et al., 2012), pollution reaches coastal ecosystems through major river systems and groundwater discharges, which carry amounts of contaminant compounds (Mandi, 2014) that inevitably impact water quality of all size lagoons (Pérez-Ruzafa et al., 2011). The lack of long time datasets and scientific investigations on small systems about groundwater as vector of pollution induces management inconsistences. Given the specificities of each coastal GDE and the complexity of exchanges between all the waterbodies involved, it must be considered in a continuum perspective. Characterization of groundwater quality threats rely on widely regulated and monitored contaminants such as nitrates, resulting from agricultural activities (Vystavna et al., 2017; Mas-Pla and Menció, 2019; Abascal et al., 2022) and/or wastewater leakages (Saccon et al., 2013; Boumaiza et al., 2020; Abascal et al., 2022) leading to nutrient enrichment in ecosystems (Burnett et al., 2006; Rodellas et al., 2018; Ligorini et al., 2022b); and on less widely monitored and often unregulated compounds, but receiving more and more attention (Lapworth et al., 2022), named as micropollutants or emerging organic compounds (EOCs). They include pharmaceuticals, personal care products, steroid hormones, industrial additives, household chemical, pesticides, etc., (Pietrzak et al., 2020), and can enter groundwater from landfill leachate, interaction with surface water, infiltration of agricultural waters, septic tanks and sewage network (Lapworth et al., 2012; Luo et al., 2014). These molecules have harmful environmental impact, particularly in terms of ecology, reducing biodiversity and causing loss of function and services (Gavrilescu et al., 2015; Peng et al., 2018). Most of the time, in scientific investigations and management policies, the causality between invisible degradation fluxes and the quality degradation of coastal GDEs is not always investigated (Rockström et al., 2014) and set a major problem for understanding their poor ecological status (Crayol et al., 2023). A precise identification of pollutant sources of groundwater and dependent ecosystems is therefore essential to ensure their protection and conservation.

Biotic communities of these small ecosystems are directly and indirectly impacted by the hydrological functioning and the pollutants deriving from watersheds. In particular phytoplankton responds rapidly to environmental modifications and changes in its structure or composition can induce cascade effects at higher trophic level, impacting the entire ecosystem (Cloern, 1999; Loureiro et al., 2006; Armi et al., 2010; Goberville et al., 2010). Some phytoplankton species can be harmful or potentially toxic, constituting a real threat for the ecosystem especially during bloom events, and are frequently favored by climate change consequences and anthropogenic pressures, like nutrient uploads and pollution (Aligizaki et al.,

2009; Collos et al., 2009; Xiao et al., 2018; Niu et al., 2019; Trombetta et al., 2019; Fischer et al., 2020). Hence, in order to better understand the functioning of these understudied small lagoons in the light of their hydrological functioning and anthropogenic threats, primary producers can be considered very helpful indicators of the ecosystem health status and functioning.

Therefore, it is essential to characterize the hydrogeological functioning of small and poorly studied coastal GDEs, and to characterize their vulnerability towards continental water discharges, associated with anthropogenic pollution flows. Indeed, so far no significant differences have been demonstrated between small and large systems in terms of functioning or in ecosystem services. These systems are just as important as the largest ones, and due to their small size, may be more dynamic and therefore more vulnerable to pollution flows. To this aim, the present study focuses on three small hydro-ecosystems displaying various contexts, and very representative of the Mediterranean coastal wetlands diversity. The understanding of their hydro-ecological functioning is made through: 1) the use of a multidisciplinary and multi-tracers approach, crossing hydrogeological and ecological surveys, 2) the identification of pollution sources in relation with the land uses of the three watersheds, 3) the provision of an initial estimation on the groundwater dependency of these systems.

The innovation of this work lies in its hydro-ecological transdisciplinary approach, proposing unprecedented work on small systems that have never been studied before. Also, this work fills a gap in the local knowledge on the functioning of these systems, and thus meets a need for better management options.

2. Study sites

2.1 Location, geomorphology, climatology and land uses

The study focuses on three watersheds of coastal lagoon hydrosystems, namely Arasu, Santa Ghjulia and Balistra lagoon's watersheds. They are located in the southern part of Corsica Island (western Mediterranean, France), Fig.1. The three watersheds display different geomorphological parameters. Arasu watershed is the most northerly, separated by 20 km of the Santa Ghjulia watershed, which is adjacent to the Balistra watershed.



Figure 1: Study site location, simplified geology of the studied area and sampling points types and location.

All three watersheds are under a typical Mediterranean climate conditions with strong interannual variations of temperature and precipitation. For Arasu and Santa Ghjulia watersheds, the mean annual temperature and precipitation measured at the La Chiappa Météo France station (41°35'41''N, 9°21'47''E) are 17° C and 615 mm respectively, from averages calculated on period 1991 to 2021, and a potential evapotranspiration of 1298 mm calculated from 2005 to 2021, (period of available data). For Balistra watershed, the mean annual temperature and precipitation measured at the Cap Pertusato Météo France station (41°22'29''N, 9°10'42''E) are 17° C and 602 mm respectively with an evapotranspiration of 1276 mm calculated from 2011 to 2021 (period of available data).

The watersheds are located on the south-eastern coast of the island, which is the first touristic destination of Corsica receiving alone ¼ of the tourists fluxes (Collectivité de Corse, 2020).The watersheds are therefore concerned by a highly seasonal conditions for the water management, wastewater treatment plants operation and subsequent pollution fluxes, with the summer period (June-July) as the most critical.

Arasu lagoon's watershed extends over an area of 5 km², the elevation ranges up to 135 m a.s.l. Arasu lagoon's surface is about 0,26 km². The lagoon's natural behavior has been impacted by anthropogenic modifications during the 1960s. Indeed, a construction project for a marina was led, thereafter abandoned, leading to the division of the lagoon in three distinct basins, communicating by pipes underneath the causeways. Sediments from the lagoon were dug out, inducing differences in depth, all over the lagoon, the mean depth is 1.5m and can reach 4m in the middle. The lagoon is separated from the Tyrrhenian Sea by a sand bar and sea water exchanges are controlled by a channel opened in 1992 located on the eastern part of the lagoon (Fig.1).

The lagoon is owned by public and private owners including the Conservatoire du Littoral (CdL) and managed by the Collectivité de Corse (CdC). The lagoon is under a protection status as Natura 2000 site.

Few kilometers south the previously described watershed, the Santa Ghjulia lagoon's watershed covers 15,5 km² and the elevation ranges up to 256 m a.s.l., Santa Ghjulia lagoon's area is about 0,23 km², the mean depth is 0,3 and can go to 1,5 m maximum. In the past, the lagoon suffered from anthropogenic degradations. From 1950s touristic construction (hotels, club) were built on the sand bar affecting the natural channel located in the south of the lagoon, with consequences on exchanges with seawater. Also, those constructions have rejected their wastewater directly in the lagoon, just like a winery built on the western part of the lagoon in the 1970s. Organic effluent discharges ceased in the late 1980s. Today, the lagoon is still threatened by touristic activities on the sand bar and by beach users actions regularly opening the sea channel when its obstructed, without legal authorizations (Ligorini et al., 2023). Santa Ghjulia lagoon is owned by the CdL and managed by the Environmental Agency of Corsica (OEC), it is under the same protection statuses as Arasu lagoon.

Finally, Balistra lagoon's watershed, covers 37 km², elevation ranges up to to 320 m a.s.l., the lagoon's area is 0,27 km² and the mean depth is 2 m and can go to 4,5 m maximum. The lagoon is privately owned without specific management measures, although it is a ZNIEFF and Natura 2000 site. The lagoon is separated from the sea by a thick sand bar and sea water exchanges are controlled by an open channel located on the northern part of the lagoon. It is the less man-modified of the three.

On-going sporadic urbanization on Arasu watershed is the principal land use, particularly on the north-eastern part, representing 23 % of the total land uses on the watershed. Tourism is an important component of the local economy, especially during summer, affecting the three hydrosystems.

These combined anthropogenic pressures lead to seasonal high nutrient inputs of nitrate mainly, to the lagoon (Ligorini et al., 2023).

On Santa Ghjulia watershed, urbanization is mainly represented on the northern part of the watershed and small agricultural activities and few cattle breeding are present on the plain next to the lagoon, representing 7 % and almost 20 % respectively of the total land uses on the watershed, especially on the western part.

Balistra watershed's land use is composed at 93 % of natural areas, with few agricultural areas and 0,5% of urbanization, represented by few hamlets on the northern part of the watershed.

2.2 Geology and hydrogeology

All three watersheds are located in Hercynian Corsica essentially in granitoids domain. Reliefs present deep fractures and discontinuities associated to superficial weathered levels (Fig.1). Arasu watershed is composed of amphibole granodiorites, with the presence of numerous undifferentiated acid veins. This is an easily altered rock, providing a large quantity of granitic sand, resulting from the alteration in situ of magmatic rocks such as granite, with little or no transport. The hydrographic network is poorly developed on this watershed. The upstream watershed displays a lot of springs linked to accidents (faults, diaclases), but also to the importance of alteration zones in granitoids (Rouire et al., 1993). The western part of the watershed is underlained by Quaternary sedimentary soils composed of recent to slightly ancient alluvium transported by the Osu river at the watershed boundary, forming an alluvial valley with a sandy-clay matrix. The alluvium is thin (max. 7 m) and rests on a bedrock of a small-scale aquifer along talwegs, and corresponding to the shallow water table of the Osu river. The lagoon lies on lagoon-marine deposits (clay and sand) and the lido is composed of sand, gravel and pebbles. The lagoon collects runoff from many small talwegs in the watershed.

Santa Ghjulia watershed displays a more complex geology than Arasu one. The north-eastern part of the watershed is composed of biotite leucomonzogranites and monzogranites, and medium-grained monzogranites. The western part is composed of porphyritic biotite granodiorites. And the southern part is formed of leucomonzogranites and porphyritic biotite monzogranites (Rouire et al., 1993). There are numerous acid veins with calc-alkaline affinities (Orsini et al., 2011). This geology is highly alterable, providing a lot of granitic sand. The watershed is largely faulted in its northern and southern parts. Just upstream the lagoon there are Quaternary sedimentary soils made of recent sandy-loam alluvium. The hydrographic network is mainly developed on the downstream part of the watershed, where several nonperennial rivers courses are flowing in reaction to rainfall events. The alteration of the granitoids, combined with the presence of faults and diaclases, favors the occasional emergence of springs, mainly upstream the watershed and favors the local water infiltration (Rouire et al., 1993; Orsini et al., 2011). In the lower part of the watershed, a small alluvial plain is present at the level of the watercourse outlets and forms a local aquifer that was once heavily exploited, as evidenced by the presence of numerous wells, by the local population and connected to the southern part of the Santa Ghjulia lagoon.

Finally, the geological features of Balistra watershed are dominated by different facies of leucomonzogranites. The environment is highly alterable with a lot of granitic sand production. The watershed is faulted from north to south associated with numerous diaclases and rugged environment, the granodiorites encircling the lagoon are marked by a strong weathering (Rouire et al., 1993; Orsini et al., 2011). The hydrographic network is mainly composed of non-perennial rivers downstream the watershed. Only the terminal section of the Francolu River is flowing throughout the year, with noticeable saline intrusion which rise high in the watercourse. As the two other watersheds, the high alteration of the granitic environment favors the emergence of springs upstream the watershed and favor the groundwater circulation within the

watershed. Alluvial deposits are present in the major bed of the terminal section of the Francolu River. The accumulation of alterites constitutes a shallow alluvial aquifer close to the Francolu River. Balistra lagoon is plunging between two granitic massifs and a restricted alluvial aquifer of coarse sand is present at the mouth of the Francolu River.

3. Methods

The objectives of this work are to characterize the hydrogeological functioning of the three hydrosystems by evidencing their dependence to groundwater and by identifying recently infiltrated and legacies EOCs present in all waterbodies, in order to favor the improvement of a sustainable management of groundwater and dependent ecosystems. To this aim, a sampling network has been established according to the following methodology.

3.1. Sampling and analytical procedures

The field campaigns were organized over two timeframes: in a first step, pre-sampling campaigns for the analyses of the stable isotopes of the water molecule and major ions were led quarterly between November 2020 and November 2021, on 47 sampling points. Then an additional sampling of trace elements and domestic EOCs was led in September 2021. In a second step, an additional sampling campaign comprising the analyses of $\delta^{15}N_{NO3}$, ³H and trace elements was led in September 2022, at the end of the dry period, and the last campaign for the sampling of pesticides was led in April 2023.

A total of 268 samples were collected as follows: 18 groundwater samples (6, 10 and 2 from Arasu, Santa Ghjulia and Balistra watersheds respectively), 19 surface water samples (3, 6 and 10 from Arasu, Santa Ghjulia and Balistra watersheds respectively), and 14 lagoon water samples (6, 4 and 4 from Arasu, Santa Ghjulia and Balistra watersheds respectively), Fig.1.

On each watershed two piezometers and a well, respectively APz1, BPz2 and SG4 were equipped with CTD Diver datalogger to measure groundwater level and electrical conductivity, with an acquisition time interval of 30 minutes from 11/29/2020 to 03/01/2023

Depending on the groundwater level and the site characteristics, groundwater was collected with a comet submersible pump (SG1, SG2, SG3, SG4). At some sites (e.g., AG1, AG2, AG3, AG4), groundwater was directly sampled at the tap, avoiding air contamination. Before collecting water samples, groundwater was purged until stabilization of the physical and chemical parameters (electrical conductivity, EC, temperature T, pH and dissolved O₂). Physical and chemical parameters were measured *in situ* using a WTW 3310 Conductivity meter, a WTW 3310 pH meter and a WTW 3310 IDS Oximeter (WTW GmbH, Weilheim, Germany). Alkalinity was determined in the field by volumetric titration, using a digital titrator HACH (Hach Company, Loveland, CO, U.S.A). Water samples for major ion analysis (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻) were filtered on site through 0.45 µm nitrocellulose membranes, collected in two pre-cleaned 50 mL polyethylene bottles and stored at 4 °C. Major ion analyses were carried out using a Dionex ICS 1100 chromatograph (Thermo Dionex, Sunnyvale, CA, U.S.A.), at the Hydrogeology Department (CNRS UMR 6134 SPE), University of Corsica, France. The quality of the analysis was checked by calculating the ionic mass balance (the ionic balance error was < 5 %). Water samples for trace elements analysis

were filtered through 0,20 μ m nitrocellulose membranes, acidified using ultrapure HNO₃, and collected in 50 mL polyethylene bottles. The analyses were carried out at the AETE technical platform, University of Montpellier (France), using a Q-ICPMS X series II Thermo Fisher (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany), with an analytical precision better than 8 % (the full dataset is displayed in Supplementary materials S1).

3.2. Environmental isotopes analysis

Samples for water stable isotope analyses were collected in pre-cleaned 20 mL amber glass bottles without head-space. Analysis were performed using a DLT-100 laser-based liquid– vapor stable isotope analyzer (Los Gatos Research, San Jose, CA, USA) according to the analytical procedure recommended by the International Atomic Energy Agency (IAEA, 1992; Penna et al., 2010) at the Hydrogeology Department (CNRS UMR 6134 SPE), University of Corsica, France. Ratios of δ^{18} O and δ^{2} H are expressed in permil (‰) relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) reference material. The analytical precision was better than 2 ‰ for δ^{2} H and 0.2 ‰ for δ^{18} O.

For the recharge altitude evaluation, the mean annual isotope rain values for stations on the east coast of Corsica Island were calculated for the period of investigation and weighted by monthly rainfall data, using available isotopes values. In addition, a comparison with isotopic values deriving from the arithmetic mean was performed. The data were used for the calculation of the isotopic gradient of the sites, by applying a regression analysis to the dataset.

Samples for $\delta^{15}N_{NO3} - \delta^{18}O_{NO3}$ analysis were filtered through 0,20 µm nitrocellulose membrane filters, collected in 50 mL polyethylene bottles, and frozen. Analyses of nitrate (N) and oxygen (O) isotope ratios were carried out at the UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research, Isotope Tracer Group, in Germany. Dual stable isotope analysis were carried out in duplicate for each sample on a Gasbenchll/delta V plus combination (Thermo Scientific, USA) using the denitrifier method for a simultaneous determination of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ (Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002). The measuring gas N₂O is produced by controlled reduction of any sample nitrate by a bacterial strain of Pseudomonas chlororaphis (ATCC #13985) lacking an active N₂O reductase. Nitrogen and oxygen stable isotopes results are reported in delta (δ) notation (δ sample = [(Rsample/Rstandard) - 1] ×1000) as part permil (‰) deviation relative to the standards AIR for nitrogen and VSMOW for oxygen, where R is the ratio of the heavy to light isotope. Four international standards (USGS32, USGS34, USGS35, IAEA-NO3) and one working standard (KNO_3) were used for calibration and quality control of the routine measuring runs. The calibration standards covered isotopic ranges of -1,8 % to +180 % (vs. AIR) and -27,9 ‰ to +57,5 ‰ (vs. VSMOW) for nitrogen and oxygen isotopes, respectively. The standard deviation of the described analytical measurement was ± 0.4 % for δ^{15} N and ± 1.6 % for δ^{18} O.

Over all the watershed, 10 water samples were collected for tritium (³H) analysis. They were sampled in pre-cleaned 500 mL polyethylene bottles. Analyses were done by liquid scintillation counting (Thatcher et al., 1977) after electrolytic enrichment (Kaufman and Libby, 1954) at Eurofins Analytical Services in Hungary. The concentrations are expressed in tritium units (TU).

3.3. Emerging organic compounds

A total of 10 samples were collected for the analyses of domestic compounds in September 2022, and 16 water samples were collected in April 2023 for pesticide analysis. Analyses were carried out according to valid procedures and EPA method 1694 in the Povodi Vltavy laboratory, Pilsen, Czech Republic. Replicated water samples (n=2) were taken in pre-cleaned 60 mL amber glass vials, filled only halfway and immediately frozen in an inclined position. For domestic compounds analysis, a total of 114 molecules and metabolites were analyzed on a screening basis including among the main molecules 15 antibiotics, 8 beta blockers, 7 antidepressants, 6 anti-inflammatories, 5 contrast agents, and other pharmaceuticals, cosmetics (supplementary materials S2). For pesticide analysis a total of 240 molecules and metabolites were analyzed on a screening basis including, 1 biocide, 1 UV filter, 2 PFAs, 2 plant growth regulator, 3 corrosion inhibitors, 36 insecticides and 3 metabolites, 45 fungicides and 4 metabolites and 113 herbicides and 31 metabolites (supplementary materials S2). The samples were defrosted at a maximum temperature of 30° C on the day of analysis. Analyses were done using LC-MS/MS with combined ESI+ and ESI- mode. The water samples were centrifuged in headspace vials for 10 min at about 3500 rpm. Subsequently 1,50 g of each sample were weighed in a 2 mL vial on an analytical balance. Then 5 µl of ammonium thiosulphate, and 1,5 µL of acetic acid was added to each sample. An isotope dilution was performed in the next step. Isotopically labeled internal standards were used (for example triclosan C12, acesulfame D4, Saccharin C6, telmisartan D7, valsartan acid D4, and others). Molecules were separated and detected by LC–MS/MS methods based on direct injection of the sample into a chromatograph. A 1290 ultra-high-performance liquid chromatograph (UHPLC) coupled with an Agilent 6495B Triple Quad Mass Spectrometer (MS/MS) of Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, CA, USA) were used. The separation was carried out on a Waters Xbridge C18 analytical column (100 mm x 4,6 mm, 3,5 µm particle size for domestic compounds and 100 mm x 2,1 mm, 2,5 µm particle size for pesticides). The mobile phase consisted of methanol and water with 0,5 mM ammonium fluoride and 0,02 % acetic acid as the mobile phase additives. The flow rate was 0,3 mL/min and the injection volume was 0,050 mL.

3.4 End-member mixing analysis

To identify the dominant reservoirs contributing to the lagoons, an end-member mixing analysis (EMMA) approach based on geochemical and isotopic– composition of the lagoons water was used to constrain the proportional contribution of the three different possible water sources: (1) groundwater, (2) surface water and (3) sea water. Ternary mixing models can be expressed by:

$$1 = f_1(t) + f_2(t) + f_3(t)$$

$$A_s(t) = f_1(t) A_1(t) + f_2(t) A_2(t) + f_3(t) A_3(t)$$

$$B_s(t) = f_1(t) B_1(t) + f_2(t) B_2(t) + f_3(t) B_3(t)$$

where f_1 , f_2 , f_3 are the mixing proportions, A_1 , A_2 , A_3 as well as , B_1 , B_2 , B_3 are the endmember concentrations for tracers A and B for groundwater, surface water and sea water varying in time (t). A_s and B_s are the samples concentrations from the lagoons for tracers A and B varying in time (t), (Mattei et al., 2021, 2022).

Quarterly calculations were carried out assuming the linearity of mixing processes and the conservative behavior of tracers (Genereux and Hooper, 1998; Hooper, 2001, 2003). Calculations were carried out using Microsoft Excel (Supplementary material S3).

3.5 Lagoons' ecology

In order to provide a description of the ecological status of the lagoons, four seasonal samplings were carried out in 2021, in February (Winter), May (Spring), August (Summer) and November (Autumn). The three lagoons were sampled at two (Santa Ghjulia and Balistra) to three (Arasu) stations, which were chosen in order to get the best representation of spatial variability of each basin (Fig. 1).

For each sampling time and station, 1 L of sub-surface (-0; 20 m) water was filtered on 200 μ m mesh sieve in order to eliminate debris and collected in plastic bottles for further chlorophyll *a* analyses. Chlorophyll *a* concentrations were used as a proxy for phytoplankton biomass and obtained through the filtration of 250 mL of sub-sample through a Whatman GF/F filter (Ø25 mm, 0,7 μ m porosity) and then spectrofluorometric analyses (on samples previously stored at - 20° C), according to the method detailed in Neveux and Lantoine (1993).

To characterize the microphytoplankton (> 20 μ m) community composition, 50 L of lagoon water were filtered through an Apstein plankton net (20 μ m mesh). Then, 100 mL of concentrated samples were fixed with formaldehyde at 2,5 % final concentration and successively examined under inverted microscope (Olympus® CKX41) at laboratory. Quantification of abundances was performed through the Utermöhl counting technique (AFNOR, 2006; Utermöhl, 1958) with a minimum of 400 cells taken into account to limit the error within ± 10 % (Lund et al., 1958; Uehlinger, 1964). Taxonomic identification was established according to several books and websites (Avancini et al., 2006; Hoppenrath et al., 2009; Horner, 2002; Sournia, 1986; Steidinger and Meave del Castillo, 2018; Throndsen, 1997; http://www.marinespecies.org/; https://www.algaebase.org/) and at lowest possible taxonomic level.

4. Results

4.1. Hydrogeological characteristic of the three watersheds

Hydrodynamic behavior

To characterize the hydrogeological dynamic on the watersheds, two piezometers (APz1 and BPz2) and a well (SG4) were equipped with CTD censors measuring groundwater level and electrical conductivity. This monitoring allows to characterize surface and groundwater interactions and the groundwater behavior on the long term, during a hydrological cycle. It also permits to link groundwater levels with the precipitation events, in order to assess the response of the aquifers.
The Figure 2 displays the hydrodynamic behavior of the three watersheds from the sampling period from 11/29/2020 to 03/01/2022. To take into account the soil moisture, the API (Antecedent Precipitation Index) is associated to the daily rainfall values (Fedora and Beschta, 1989).

In Arasu watershed, the piezometric water level varies from 0 m during the dry period (June to November 2021) to 0,8 m during the high-water period (November 2020 to May 2021). Electrical conductivity varies from 0,5 mS.cm⁻¹ to 1,8 mS.cm⁻¹. The most rapid increase in groundwater level occurred just after the dry period, with a rise of 80 cm in less than 20 days. At the same time, electrical conductivity decreased from 1,8 mS.cm⁻¹ to 1 mS.cm⁻¹. This behavior indicates a rapid dynamic response of the hydrosystem's groundwater to the precipitation period, in fact, from 10/31/2021 to 11/17/2021, the La Chiappa rainfall station indicates a total rainfall of 131 mm, and an API of 60 mm. The high mineralization in November 2021 corresponds to saline intrusion into the piezometer due to its proximity to the lagoon.

In the Santa Ghjulia watershed, only groundwater levels were measured, due to a failure of the electrical conductivity sensor. The hydrosystem displays a more inertial behavior compared to the two other watersheds. Indeed, during rainfall events, the groundwater level increases as fast as in Arasu watershed but appear to be smaller between 5 to 10 cm. This can be explained by the presence of a noticeable alluvial aquifer (of 1 km² in area) which is not the case for the other watersheds.

In Balistra watershed the piezometer with CTD sensor is located in the surrounding shallow water table of the Francolu River. Therefore, the groundwater level variations are more reactive and the level variation is higher than on the two other watersheds, when the API is > 40 mm inducing water level rising between 50 cm to 60 cm except after the driest summer period.

The electrical conductivity, display small variations between November 2020 and June 2021. During the summer period, the Francolu River is receiving less freshwater inputs from the watershed, in consequence a saline intrusion is observed in the river (60 mS.cm⁻¹) and the piezometer inducing a high mineralization level. During the first autumnal rainfall, the watershed provides an active freshwater input to the Francolu River, hydraulically connected to the small aquifer which shows a mixing between fresh and marine water (19 mS.cm⁻¹)

The three watersheds behave differently, but they all respond quickly to heavy rainfall events, showing a fairly rapid overall dynamic for all three systems. This can be explained by the highly permeable weathered levels of the small alluvial aquifers and the low storage capacity associated. Also by the intense fracturing on the watersheds allowing a fast rainwater infiltration.



Figure 2: Hydrodynamic behavior of the three watershed during the sampling period, API: Antecedent Precipitation Index.

Field parameters and hydrochemistry

Field parameters during the hydrogeological monitoring of the site, with additional campaigns on the three watersheds are following the same trends (Table 1). In Arasu watershed the groundwater temperature ranged from $8,01^{\circ}$ C to $29,5^{\circ}$ C (average $18,5^{\circ}$ C), which is close to the annual air temperature trends in La Chiappa (mean 17° C at the meteorological station).

Lagoon water temperature ranged from 8,7° C (in November 2020) and 31,7° C (in September 2022), with an average of 19,55° C. Groundwater and surface water display EC values between 448 and 2180 µS/cm with an average of 810 µS/cm. The pH in groundwater vary from 5,7 to 8,7. While pH of the lagoon is more alkaline (from 7,3 to 9,1). In Santa Ghjulia watershed, the groundwater temperature ranged from 9,4° C to 24,7° C (average 17,14° C), which is the same as the annual air temperature trends in Cap Pertusato (mean 17 ° C at the meteorological station (Santoni, 2016)). Water temperature in the lagoon ranged from 10,8° C (in February 2021) and 27° C (in September 2021), with an average of 19,3° C. Groundwater and surface water display EC values between 202 and 1793 µS/cm with an average of 697 µS/cm. The pH in groundwater varies from 5,6 to 8,5. While the pH of the lagoon is more alkaline (from 7,3 to 10,3). In Balistra watershed the groundwater temperature ranged from 10° C to 28° C (average 17,7°C). Water temperature in the lagoon ranged from 9,2° C (in February 2021) and 28,7° C (in September 2022), with an average of 17,7° C. Groundwater and surface water display EC values between 391 and 5100 µS/cm with an average of 794 µS/cm. BL1 and BL3 display high conductivity in September 2021 and 2022 due to saline intrusion in the Francolu river. The pH in groundwater vary from 5,94 to 7,3, while the pH of the lagoon is more alkaline (from 7,24 to 8,8).

Two distinct hydrochemical facies have been identified between Arasu watershed and the two others (Fig. 3). All three watersheds do not show differences between surface and groundwater. Continental fresh waters from Arasu watershed display typical Cl^--Mg^{2+} type, while Santa Ghjulia and Balistra waters display a Cl^-Na^+ facies. Both are typical of seashore hydrosystems influenced by marine intrusions and/or sea spray.

The Piper diagram (Fig.3) can reveal important information on nitrate concentrations in groundwater. Indeed, some samples (AB1, AB2, AG1, AG3, AG4, SS6, BS1) display high nitrate concentrations, well above the natural baseline concentration for groundwater, estimated between 5 and 7 mg/L maximum (Appelo and Postma, 2010), but do not appear significantly on the diagram. Hence the use of additional tracers is necessary to identify the precise origin of nitrate concentrations in groundwater.

Sample	T•C	pН	EC	02	HCO3 ⁻	F-	Cŀ	Br	NO3 ⁻	PO4	SO ² 4	Li+	Na ⁺	<i>NH4</i> ⁺	K ⁺	Mg^{2+}	<i>Ca</i> ²⁺
			$(\mu S.cm^{-1})$	(<i>mg/l</i>)													
A-B1	15.2	7.388	701	5.44	341.6	0.29	97.35	0.32	10.17	0.16	42.13	0.01	64.20	0.09	4.80	26.63	33.42
A-S1	15.7	6.362	570	5.45	113.46	0.18	97.45	0.37	0.23	-	32.77	0.01	51.21	-	3.47	17.31	32.90
A-G1	16.5	6.199	884	3.76	169.58	0.21	152.34	0.35	29.12	-	42.43	0.02	81.52	0.01	3.40	31.81	41.21
A-B2	17.9	6.798	788	6.22	163.48	0.36	121.25		30.24	-	52.18	0.01	84.83	0.01	3.68	22.09	37.48
A-G2	17	6.642	1021	4.56	213.50	0.63	177.24	0.40	0.05	-	54.75	-	102.16	-	1.60	32.00	46.00
A-G3	14.9	6.528	622	8.71	143.96	0.18	74.26		13.48	-	40.95	0.01	53.16	0.02	2.37	19.48	28.99
A-G4	14.7	6.38	655	8.54	137.86	0.19	97.75	0.28	10.63	-	44.35	0.01	70.16	-	2.81	19.91	28.68
A-Pz1	14.1	6.751	960	6.3	120.78	0.41	168.59	0.63	0.07	-	55.90	0.01	92.15	0.02	3.50	21.78	38.21
A-P2	12.9	8.172	37900	8.19	401.38	-	-	-	5.87	-	-	-	-	-	-	-	-
A-L1	8.7	7.364	58100	4	226.92	-	-	-	13.25	-	-	-	-	-	-	-	-
A-L2	11.2	8.363	59300	12.47	200.08	-	-	-	4.99	-	-	-	-	-	-	-	-
A-L3	11.9	8.373	60500	13.62	209.84	-	-	-	11.75	-	-	-	-	-	-	-	-
A-L4	13.2	8.091	61500	10.13	224.48	-	-	-	19.38	-	-	-	-	-	-	-	-
A-L5	11.9	7.595	61400	2.46	314.76	-	-	-	11.83	-	-	-	-	-	-	-	-
B-Pz2	15.7	7	787	-	76.86	-	172.21	0.71	1.30	-	34.71	0.00	118.65	0.01	8.16	11.69	7.75
B-B1	13.3	7.098	580	8	85.40	0.17	118.08	0.51	0.52	-	26.75	0.01	60.65		2.29	13.97	20.21
B-B2	13.8	7.553	581	11	93.94	0.18	118.83	0.51	0.70	-	25.96	0.01	68.06	0.02	2.30	15.28	10.42
B-B3	12.5	7.269	570	8.32	98.82	0.19	120.11	0.52	2.63	-	21.14	0.01	68.68	0.02	2.42	15.31	17.41
B-S1	16.9	6.214	1045	5.49	92.72	0.30	237.04		51.91	0.47	36.43	-	-	-	-	-	-
S-S6	16	5.814	544	3.54	63.44	0.14	78.28	0.26	78.71	-	39.32	0.02	59.87	-	3.96	14.74	20.13
B-P1	11.3	7.408	599	7.15	106.14	0.22	118.36	0.39	1.06	-	20.20	0.00	75.24	0.01	1.55	15.39	17.27
B-Pz3	11.1	7.038	616	4.59	108.58	0.16	125.58	0.47	0.19	-	17.74	0.00	74.30	0.02	4.10	15.50	18.34
B-L1	11.3	8.75	748	11.56	75.40	-	158.66	0.60	1.53	-	25.83	0.00	87.04	-	3.26	16.79	19.62
B-L2	12.6	8.366	36800	10.82	153.72	-	-	-	4.56	-	-	-	-	-	-	-	-
B-L3	11.2	7.649	1472	8.14	775.92	-	-	-	1.02	-	-	-	-	-	-	-	-
B-L4	11.5	8.274	53400	11.1	175.68	-	-	-	11.65	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 1: Physico-chemical chemical parameters and concentration in major chemical constituents (mg/L) values for water samples pf the three watersheds, data are from November 2020. (-) Non-measured

B-B6	13.9	7.243	717	9.78	157.38	0.10	134.70	0.63	0.04	-	18.00	0.00	75.94	0.01	2.46	14.50	41.36
S-S4	17.2	5.853	589	4.51	92.72	-	-	-	-	-	-	0.03	62.95	-	2.95	14.93	22.22
S-S6	х	х	Х	Х	63.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-B5	11.3	7.145	517	3.64	63.68	0.38	109.23	0.37	0.73		16.25	0.01	60.64	0.01	1.98	12.47	16.07
S-G4	15.8	6.385	379	6.51	71.98	0.29	63.14	0.24	5.21		21.90	0.01	50.99	0.00	1.58	7.89	11.00
S-S1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-S2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-S3	14.7	6.354	575	2.53	80.52	0.20	110.26	0.41	0.11	-	35.14	0.03	79.62	0.01	3.43	11.02	13.87
S-P1	10.6	7.669	769	7.95	161.04	0.61	132.34	0.35	0.06	-	29.69	0.02	95.16	0.01	3.94	19.89	26.07
S-G1	16.7	6.641	1038	0.121	169.58	0.47	212.28	0.76	0.05	-	44.22	0.01	116.64	0.02	2.76	27.92	42.40
S-G2	12.8	6.709	1503	0.406	209.35	-	-	-	5.07	-	-	-	-	-	-	-	-
S-B4	10.8	6.981	651	5.88	89.30	0.26	134.65	0.55	0.14	-	23.13	0.01	77.86	0.02	2.63	16.21	22.00
S-B3	12.3	6.88	605	5.67	90.28	0.20	124.21	0.44	1.17	-	25.11	0.01	72.82	0.01	1.85	15.13	19.72
S-B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-B1	14.8	7.52	684	4.64	137.62	0.23	121.75	0.42	1.86	0.06		0.01	80.63	0.08	3.34	16.88	31.03
S-G3	17.2	6.744	792	2.69	105.04	0.20	153.57	0.47	2.23	-	49.40	0.02	93.11	0.00	3.09	19.95	27.75
S-L1	11.9	8.116	57000	9.36	192.76	-	-	-	11.85	-	-	-	-	-	-	-	-
S-L2	11.8	7.74	57400	6.15	184.22	-	-	-	11.88	-	-	-	-	-	-	-	-
S-L3	11.2	7.817	56900	5.98	185.44	-	-	-	4.92	-	-	-	-	-	-	-	-
S-L4	12	7.471	643	9.29	92.72	0.22	130.88	0.47	0.80	-	25.46	0.01	77.01	0.01	1.95	15.78	19.29



Figure 3: Piper diagram of all the water samples collected on the three watersheds.

Groundwater origin and water residence time estimation

The $\delta^{18}O_{H2O}$ and $\delta^{2}H_{H2O}$ values for groundwater, surface water and lagoon water samples are listed in Table 1. In Arasu, the isotopic signature of groundwater ranges between -7,37 ‰ and -5,81 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$ and -41,32 ‰ and -31,56 ‰ for $\delta^{2}H_{H2O}$ (Fig.4). In Santa Ghjulia groundwater signature ranges between -7,53 ‰ and -4,69 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$ and -43,33 ‰ and -23,96 ‰ for $\delta^{2}H_{H2O}$. Finally in Balistra watershed, isotopic groundwater signature ranges between -7,63 ‰ and -4,84 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$ and -42,03 ‰ and -24,56 ‰ for $\delta^{2}H_{H2O}$. The oxygen and deuterium isotopic signatures of the groundwater samples plot between the Global Meteoric Water Line (GMWL) from Craig, 1961, the Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) from Celle-Jeanton et al., 2001, and the local southern Italy water line (LMWL) from Longinelli and Selmo, 2003. The groundwater isotopic signatures for three watersheds plot along the LMWL, very close to the annual weighted mean of isotope in rainfall, collected from the Cap Pertusato meteorological station (70 masl, -6,56 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$ and -40,04 ‰ for $\delta^{2}H_{H2O}$). This correlation is consistent with a low altitude water source, and displays a similar

meteoric origin, highlighting an autochthonous recharge, the recharge altitude estimated is between 8 m and 140 m.

The $\delta^{18}O_{H2O}$ and $\delta^{2}H_{H2O}$ signatures of the three lagoon waters display seasonal variations. During low groundwater inputs (September 2021, 2022 and November 2020) lagoon water show the highest evaporation with an enriched isotopic signal, beyond the seawater's at Bonifacio 4,78 ‰ for $\delta^{2}H_{H2O}$ and 1,07 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$, which is close to the studied sites (Santoni et al., 2018). While during winter and autumn 2021, 2023 the lagoon waters show a depleted isotopic signal, indicating a mixing with ground and sea water, except for Arasu, due to very small streams on the watershed.

For the three lagoon waters, isotopes data fall slightly below the local evaporation line, calculated for each watershed from Gibson et al., 2008, validating the hypothesis that the waterbody studied is made up of a single compartment, or majority compartment, of the hydrosystem, in this case the sea, showing significant isotopic evaporation in summer when the contribution of the sea to the lagoon is the most important.

Tritium concentrations of water samples ranged between $1,8 \pm 0,2$ TU (AG1) to $3,4 \pm 0,3$ TU (SP1), with an average of $2,6 \pm 0,3$ TU (Table 2). Globally, ³H contents < 0,8 TU correspond to old groundwater recharge (before 1950) (Clark and Fritz, 1997). For the western Mediterranean area, modern water, corresponding to rainfall inputs is estimated at about 3,9 TU (Juhlke et al., 2020), therefore tritium activities in-between submodern and modern groundwater recharge correspond to a mixing of different types of groundwaters. No groundwater deprived of any tritium activity is found meaning that the apparent residence time is never more than 70 years old. For all the samples, tritium contents are close to the rainfall content in the western Mediterranean region, indicating a mixing between formerly recharged groundwater and recently infiltrated rainwater. Those results are in line with the rapid rainfall infiltration on the area, due to the intensively fractured geology, and the rapid hydrodynamic behavior of the systems evidenced using CTD censors associated with a low storage capacity of the aquifers. Therefore, the tritium analysis does not show clear groundwater residence time evolution on the three watersheds.

Sample	Туре	³ H (TU)
AG1	Groundwater	1.8 ± 0.2
AG4	Groundwater	2.8 ± 0.3
BS1	Groundwater	2.7 ± 0.3
SS6	Groundwater	2.6 ± 0.3
SS1	Groundwater	2.0 ± 0.3
SG2	Groundwater	2.1 ± 0.3
AB2	Surface water	2.4 ± 0.3
BB3	Surface water	3.0 ± 0.3
SP1	Surface water	3.4 ± 0.3
BPz3	Surface water	2.7 ± 0.3

Table 2: Ground and surface water residence time estimation on the three watersheds from tritium data sampled in September 2022



Figure 4: $\delta^{18}OH_2O$ vs δ^2HH_2O plot with groundwater, lagoon water and sea water, with weight mean values of rainwater collected on the three watersheds. Also the Global Meteoric Water Line (GMWL) from Craig, (1961), the Western Mediterranean Meteoric Water Line (W WMMWL) from Celle-Jeanton et al., (2001) and the Local Meteoric Water Line from Longinelli and Selmo, (2003). The evaporation line is calculated from Gibson et al., (2008).

4.2. Continental water vulnerability and ecological impacts

Nitrate contamination sources

Nitrates are naturally present in groundwater with a natural baseline between 5 and 7 mg/l (Appelo and Postma, 2010). Therefore, elevated nitrate concentrations in waterbodies can be considered as markers of anthropogenic pressures, most of the time deriving from synthetic fertilizers and septic tanks (Ligorini et al., 2023; Menció et al., 2023; Crayol et al., 2023). During the hydrogeological monitoring of the sites, sampling points of surface and groundwater display nitrates concentrations above the natural baseline (AB1, AB2, AG1, AG3, AG4, SS6, BS1), between 10,1 mg/L and 78,7 mg/l (Table 3). Points exceeding the drinking water standard of 50 mg/L (World Health Organization, 2011) are SS6 and BS1. Those points are located in isolated hamlets without sewage system and it can be assumed that the pollution source is related to septic tanks (Fig.5b).

Lagoons waters usually show nitrate concentrations with an average of 9 mg/L (Table 3). Arasu lagoon display the highest concentrations, particularly in AL4 (19 mg/L), and the sampling point is located just under the densely urbanized area (Fig.5b), potential origin can be leakages of sewage networks or even septic tanks.

In order to better constraint nitrate pollution sources on the three watersheds, the isotopic composition of nitrogen and oxygen ($\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$), were measured in the 34 sampled

points during the campaign of September 2022. Among them, only 19 presented a significant signal and are displayed on Fig.5a).

The isotopic composition correlation plot (Kendall, 1998; Xue et al., 2009; Zhang et al., 2015), presents values for $\delta^{15}N_{NO3}$ and $\delta^{18}O_{NO3}$ ranging from -2,9 ‰ to 15,6 ‰ and from 1,6 ‰ to 40,2 ‰ respectively (Table 3). To precisely constraint the ranges to local nitrate sources, the $\delta^{18}O_{NO3}$ were calculated according to the local $\delta^{18}O_{NO3}$ of groundwater (Mayer et al., 2001), using the local weighted mean isotopic rainfall value (-6,56 ‰ $\delta^{18}O_{H2O}$), mean values were calculated and the plot was adjusted accordingly, and the atmospheric $\delta^{18}O-O_2$ value of 23,5 ‰ (Kroopnick and Craig, 1972; Horibe et al., 1973). According to the plot (Fig.5a), different processes can explain nitrate concentrations in the samples, including nitrate from 1) the soil, 2) the use of manure and septic waste, associated with denitrification processes and 3) synthetic fertilizers associated with denitrification processes too.

Samples AG3 and AG4 show a $\delta^{15}N_{NO3}$ signature indicating a nitrogen origin from the soil and present moderate nitrate concentrations ($\approx 12 \text{ mg/L}$). It can be attributed to soil remodeling induced by the recent construction of a housing estate. Sample SG4, does not fit in the range of soil sample, but according to the land use, with many bovines close to the point it can be attributed to a natural soil origin. Samples BS1, AG1, AB2, SG3, SS1, SS4, SS7, SS6, can be related to denitrification processes from anthropogenic organic matter. They correspond to sample with the highest nitrate concentration. Most of the time those samples are located in densely urbanized areas, close to sewage network (AG1, AB2, SS1) or in areas without sanitation system (BS1, SS4, SS6, SS7), suggesting continuous inputs of untreated sewage water, which is coherent with ³H values indicating recently infiltrated water.

Sample BB2 correspond to nitrates from the use of synthetic fertilizers which is coherent with potential agricultural land uses in these areas. For lagoon samples SL4, AL3, AL5, BL6 and groundwater sample SG1, they are close, but not feat into the range of nitrates sources from synthetic fertilizers, suggesting that the latter have not directly impacted the lagoon, or if present have been through other biological processes (Pierpaolo Saccon et al., 2013). The groundwater samples AG2 can be explained by a potential denitrification of synthetic fertilizers too. The plot of $\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$ can indicates major trends in the potential origin of nitrate pollution in the waterbodies of the watersheds. However, to determine the precise pollution sources and verify the hypothesis, the use of complementary tracers such as EOCs and time tracers as ³H can be useful.

Table 3 : $\delta^{15}N_{NO3}$ vs $\delta^{18}O_{NO3}$ values for all analyzed samples of surface, ground and lagoon waters of the three watersheds, sampled in September 2022. n.d. = not detected

Sample	d ¹⁵ N	d ¹⁸ O
	‰ AIR	‰ VSMOW
A-B1	n.d.	n.d.
A-G1	9.6	6.2
A-B2	10.9	8.4
A-G2	15.6	40.2

A-G3	3.4	1.6
A-G4	4.0	3.9
A-P2	n.d.	n.d.
A-L2	n.d.	n.d.
A-L3	0.1	30.4
A-L4	n.d.	n.d.
A-L5	1.0	12.9
B-B2	4.5	24.0
B-B3	10.8	21.7
B-S1	8.3	5.6
S-S6	11.0	9.2
B-Pz3	n.d.	n.d.
B-L1	n.d.	n.d.
B-L2	n.d.	n.d.
B-L3	n.d.	n.d.
B-L4	n.d.	n.d.
B-L6	0.4	34.1
S-S4	11.3	8.2
S-S7	11.1	8.9
S-G4	4.0	7.9
S-S1	12.4	9.4
S-S3	n.d.	n.d.
S-P1	n.d.	n.d.
S-G1	-1.2	13.5
S-G2	n.d.	n.d.
S-G3	7.9	8.8
S-L1	n.d.	n.d.
S-L2	n.d.	n.d.
S-L3	n.d.	n.d.
S-L4	-2.9	26.9



Figure 5: a) δ^{15} NNO₃ vs δ^{18} ONO₃ plot for all analyzed samples. Dominant compositional ranges of δ^{15} N and δ^{18} O data for nitrate from different sources (Kendall, 1998; Mayer et al., 2001), b) Spatial distribution of nitrate concentration in mg/L, over the study area with the land uses description

Agricultural footprints

The combination of EOCs with other tracers used in the present study is very useful for the precise identification of the pollution sources observed on the studied sites. The spatial distribution of total organic compounds concentrations over the three watersheds is shown on Fig.6. Among a screening of 113 domestic compounds, 13 are detected in all waterbodies

spread over the three watersheds, including 3 pharmaceuticals, 5 stimulants, 2 corrosion inhibitors, 2 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAs) and an insect repellent. In addition, among a screening of 236 pesticides and metabolites, 3 are identified in both groundwater, surface water and lagoon waters (Table 4), with concentrations never exceeding the European groundwater quality standard for individual pesticide of 100 ng/l (Directive 2006/118/EC). Pesticides include including 1 biocide, 1 insecticide and 1 fungicide. This diversity of molecules identified in waterbodies reflects the growing urbanization on the watersheds and demonstrate a pollution source mainly from a domestic origin.



Figure 6: Spatial distribution of total pharmaceuticals and other EOCs and pesticides with metabolites concentrations measured over the three watersheds (ng/L).

Pesticides

Few pesticides have been identified on the three watersheds (Fig.7), mainly because the sites are not intensive agricultural areas, just as they were not in the past. Few agricultural activities existed in lowland of Santa Ghjulia watershed. Total concentrations are not exceeding the UE recommendations. Arasu watershed (AG4, AB2) is concerned by the biocide octhilinone, as well as Santa Ghjulia watershed and the lagoon (SS1, SL2). The pesticide is a broad-spectrum biocide, used in industrial applications like material preservative or disinfectant in cooling systems, but it is also applied in agriculture (Kresmann et al., 2018), on fruit trees mostly. It ends up in streams, groundwater and lagoon by runoff, few studies inform about its fate and behavior in aquatic environment.

Santa Ghjulia lagoon is also impacted by acetamiprid (SL1, SL2). This insecticide is a neonicotinoid, among the most widely used (Goulson, 2013). It is a non-crop specific molecule.

Acetamiprid is in the Watch list of the European commission (Decision 2018/840), but only concerning surface waters (Jurado et al., 2022). In France, the molecule is no longer allowed since 2018 (L253-8 Code rural et de la pêche maritime), due to harmful impacts on human health and environment. Acetamiprid could have been used on cultures on the alluvial plain, or even on the golf club upstream the lagoon. It is moderately persistent in soil (Lewis et al., 2016). Finally, BB2 display low concentration of fenpropidin, which is a fungicide applied on cereal crops. It is moderately persistent in soil (Lewis et al., 2016), it can be attributed to small gardening near the stream.

These few pesticides molecules, identified in low amount can be attributed to the small-scale agricultural activities observed in private properties with gardens. In private gardens, the culture of vegetables, fruits trees and flowers are common on the three watersheds, and can therefore be the source of the pesticides. The molecules identified corresponds the currently authorized compounds (except for acetamiprid, recently banned) and seem to be used for small cultural activities, not intensive ones.



Figure 7: a) Concentrations of pharmaceuticals in all water samples over the three watersheds, b) Concentrations of pesticides metabolites in all water samples over the three watersheds.

Domestic compounds

Domestic EOCs including pharmaceuticals (anti-inflammatory and antipyretic analgesics) and stimulants (caffeine, sweeteners, cotinine) are related to prescriptions and consumptions habits of the population and end up in aquatic environments by point sources like wastewaters most of the time (Lapworth et al., 2012; Li et al., 2021). It is coherent with rapid infiltration fluxes and therefore recently infiltrated water, as previously demonstrated by ³H values (Table 2). The molecules identified (Fig.7) are frequently found in groundwater worldwide (Loos et al., 2010; Lapworth et al., 2012; Reberski et al., 2022; Silori et al., 2022; Crayol et al., 2023). Those compounds have been identified in surface and ground waters on the three watershed (AG1, AB2, SS1, SG2, BS1), Fig.6. All those sampling points are likely to receive wastewater effluents because of their proximity with discontinuously urbanized area with deficient sewage network. In the case of AG4, displaying PFOA the pollution can be related to a septic tank (Subedi et al., 2015; Crayol et al., 2023). BS1 is located in a hamlet without sewage system, caffeine compounds are therefore associated to septic tanks. The presence of compounds such as caffeine and ibuprofen, that are susceptible to microbial degradation (Nakada et al., 2008; Li et al., 2021) and therefore non-persistent in aquatic environments, indicate a continuous inputs in waterbodies. Also, the sweetener acesulfam is resistant to wastewater treatments (Robertson et al., 2013) and relatively persistent in groundwater (Tran et al., 2013), while saccharin are well removed by treatment plants and rapidly biodegradable (Tran et al., 2013) indicating a more recent contamination. Benzotriazoles appear to be persistent in groundwater (Giger et al., 2006; Loos et al., 2010), but little data are available on their fate and behavior.

Lagoon samples AL4, SL1 and BL4 and the groundwater sample SS6 all feature almost exclusively concentrations of DEET, which is the most common ingredient in insect repellent. The compound tend to be persistent in aquatic environments (Loos et al., 2010; Crayol et al., 2023). In the area, the strong occurrence of DEET can be attributed to the use of insect repellent against mosquitoes, very present in marshes zone. Tiger mosquito is present in France and Corsica since 2010 and is identified as a public health threat (Rodhain, 1995; Constant et al., 2020). The main self-protective behavior of the population is to use insect repellent on skin (Constant et al., 2020), that can lead to overconsumption of DEET by the locals and touristic population, as observed in a large coastal watershed in the northern part of Corsica (Crayol et al., 2023).

Sample name	A-G1	A-B2	A-G4	A-L4	S-S6	B-L4	S-S1	S-G2	S-L1
1-H-	127	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>21.1</td><td>20.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>21.1</td><td>20.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>21.1</td><td>20.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>21.1</td><td>20.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	21.1	20.4	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Benzotriazole									
5-methyl-1-H-	49.2	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Benzotriazole									
Acesulfam	175	174	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	154	<lod< td=""></lod<>
Caffeine	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>175</td><td>111</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>175</td><td>111</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>175</td><td>111</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>175</td><td>111</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>175</td><td>111</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>175</td><td>111</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	175	111	<lod< td=""></lod<>
Cotinine	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>49.5</td><td>38.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>49.5</td><td>38.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>49.5</td><td>38.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>49.5</td><td>38.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>49.5</td><td>38.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>49.5</td><td>38.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	49.5	38.2	<lod< td=""></lod<>
DEET -	51.2	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>44.6</td><td>71.2</td><td>26.4</td><td>198</td><td>132</td><td>16.2</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>44.6</td><td>71.2</td><td>26.4</td><td>198</td><td>132</td><td>16.2</td></lod<>	44.6	71.2	26.4	198	132	16.2
diethyltoluamid									
Ibuprofen-	21.3	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
carboxy									
Metformin	65.4	117	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Paracetamol	23.5	13.5	<lod< td=""><td>13.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	13.4	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
PFOA	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>30.7</td><td><10,0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>30.7</td><td><10,0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	30.7	<10,0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
PFOS	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>7.7</td><td><5,0</td></lod<>	7.7	<5,0
Saccharin	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>53.3</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	53.3	<lod< td=""></lod<>

Table 4 : EOCs (sampled in September 2021) and pesticides (sampled in April 2023) concentration in surface, ground and lagoon waters (ng/l). LOD: Limit of detection

Groundwater inputs towards the lagoons / GDEs evidences

An EMMA based on isotopic and geochemical measurements was applied to quantify the contribution of the three different water reservoirs highlighted previously (i.e. groundwater, surface water and sea water) to the lagoons. Considering the antecedent hydrological conditions, calculations were done for the sampling campaign with the wettest conditions (February 2021) and the driest conditions (September 2022) to evidencing the seasonality of the reservoir's contributions to the lagoons (Fig.8).

For Arasu lagoon, contribution was calculated using a binary mixing model, considering the end members as d-excess and electrical conductivity: groundwater is identified by an enriched d-excess and a lower conductivity than (ii) brackish waters. Only two end-members have been identified because surface water on the watershed corresponds to few minor seepages, negligible as end-member.

On Santa Ghjulia and Balistra lagoons, ternary mixing models were defined, using the d-excess to discriminate the high water evaporation of the lagoons, SiO_2 for the water rock interaction in the granitic watersheds. In this way, (i) a groundwater end-member characterized by an enriched d-excess and highest SiO_2 values, (ii) surface water end-member is characterized the same way as groundwater, due to low distinction between both of reservoirs in isotopic data, (iii) brackish water characterized by a depleted d-excess and the lowest SiO_2 values.

When comparing water volume contributions obtained from estimated end-member composition values, results are very close ($\sigma < 15$ %), the standard deviation is calculated from the contributions calculated for each end-member, corroborating the reliability of estimated end-member values (Supplementary material S3).

In Arasu watershed, during high water period (February 2021), estimated groundwater contribution to the lagoon vary from 37 % (AL3) to 51 % (AL2), while in low water period (September 2021) groundwater contribution ranges between < 10 % (AL4) to 27 % (AL5).

In Santa Ghjulia watershed, during high water period, surface water is the major reservoir contributing to the lagoon, between 44 % to 47 %. Groundwater contribute in SL1 and SL4 up to 32 % and 39 % respectively. In September 2021, sea water is the major contributor between 79 % to 93 % (SL1, SL2, SL3), then surface water between 12 % and 20 % (SL3, SL2) and groundwater contribution is < 10 %.

During dry periods, the main contribution is the sea water, then surface water. Groundwater contribution is hard to quantify and corresponds to measurement uncertainty, but the contribution exists even very slightly.

In Balistra watershed, during February 2021 surface water is the major reservoir contributing to lagoon water between 58 % and 70 %, groundwater is the second contributor with 19 % to 27 %. While in September 2021, surface water contributes to \approx 30 % (BL4, BL6), groundwater contribution is negligible.

EMMA highlighted that at seasonal time step, various flow contribution controls the isotopic composition of the lagoons, as well as the exposure of water to evaporation. These observations are the first step in demonstrating the dependence of these three coastal lagoons to groundwater, making them clearly small Mediterranean GDEs.

On the three watersheds, seasonal variations are observed on the end-member contributions. During dry periods, groundwater contribution is minor whereas in winter it is major. This can be explained by a massive soil leaching in autumn, corresponding to the water inputs to the lagoon in winter. This is due to the short water residence time of the systems. This results show the small buffering and poor self-remediating capacities of the hydrosystems.



Figure 8: Reservoirs (ground, surface and sea waters) contributions to the lagoons (in %) during the high water period (February 2021) and the low water period (September 2021).

Lagoon ecological features and link with freshwater pollution fluxes

Based on the observations on ecological statuses, the three lagoons present different configurations.

Globally, Santa Ghjulia lagoon displayed the richest in phytoplankton biomass, with Chl *a* values reaching up to 11,48 μ g L⁻¹ in November. The Santa Ghjulia lagoon's phytoplankton community was mostly dominated by diatoms during 2021, nevertheless some dinoflagellates showed a strong contribution in spring, with *Alexandrium* spp. reaching up to 14x10³ cell L⁻¹, and particularly in autumn when the community was dominated by the species *Prorocentrum micans* (Fig.9). This species, which is considered an harmful one, reached very high cellular densities, producing a bloom (> 100 000 cell L⁻¹; Belin and Neaud-Masson, 2017) at 102 x 10³ cell L⁻¹. Overall, the ecological status of the lagoon seems reflecting a degradation, probably linked to anthropogenic pressures highlighted, by showing high phytoplankton biomass and blooms of potentially harmful species.

On the contrary, Balistra lagoon phytoplankton community was characterized by low biomass (Chl *a* ranging between 0,16 and 1,56 μ g L⁻¹, in February and August, respectively) and it mainly reflected the seasonal hydrological functioning of the lagoon, which has been highlighted by the EMMA models. In fact, in winter the community was dominated by *Fragilaria* spp. and *Cocconeis* sp. (Fig.9) which are frequently associated to brackish to

freshwater conditions and freshwater discharges (Tudurí et al., 2021; Soondur et al., 2022). Indeed, the hydrodynamic model highlighted a strong dependence of this lagoon from surface waters inputs from its watershed. On the contrary, in summer, when a major dependence from marine inputs was found, the phytoplankton communities were dominated mainly by different species of *Chaetoceros* genus (Fig.9), which are typical of the season, especially in marine environment and oligotrophic Mediterranean lagoons, indicating a community closer to marine one (Sarno et al., 1993; Gle et al., 2007; Derolez et al., 2020; Tudurí et al., 2021; Ligorini et al., 2022a). Overall, the Balistra lagoon's community was dominated by diatoms, except for a stronger proportion of dinoflagellates in spring and autumn (Fig.9). Some dinoflagellate species, including some potentially harmful ones, like Alexandrium spp. and Prorocentrum micans, could be found, especially during autumn and spring (Fig.9). The appearance of these species may be associated to higher temperatures and nutrient inputs (Aligizaki et al., 2009; Collos et al., 2009; Sahraoui et al., 2013; Xiao et al., 2018; Fischer et al., 2020). However, the presence of these dinoflagellates never led to high proliferations or blooms. Globally, the Balistra lagoon shows a good natural functioning, mainly driven by seasonal hydrological fluctuations, with high diversity of its phytoplankton community.

Overall, the Arasu lagoon was the only one showing a strong spatial variability in phytoplankton communities, reflecting the anthropogenic impacts on its watershed, but low seasonal fluctuations.

In particular, the eastern basin was characterized by the presence of the diatom *Amphora* sp., while the other basins were mainly dominated by dinoflagellate species (Fig.9). The *Amphora* genus is typically epipelic and it requires high light penetration (Ebenezer and Ki, 2014) which may explain its presence in the eastern part of the basin only. Moreover, some species of the *Amphora* genus have been associated to nutrient enrichment in lagoon environment, which is coherent with findings on nitrates inputs from the watershed in Arasu lagoon (Tudurí et al., 2021). On the overall lagoon, the communities were almost systematically dominated by dinoflagellates forming intense and persistent blooms, such as *Prorocentrum micans*, especially in the central and western basins (Fig.9). This species never showed abundances lower than 10^6 cell L⁻¹ and reached a maximum at 518 x 10^3 cell L⁻¹ in the western basin. This species is particularly tolerant to salinity and temperature changes and pollution, and also thrives in rich, stable and confined environments, which can explain its strong presence in the Arasu lagoon and the little seasonal variation observed (Dhib et al., 2013; Lafabrie et al., 2013; Sahraoui et al., 2013; Islabão and Odebrecht, 2015).

Moreover, the eastern basin showed some marked signs of alteration, mainly low phytoplankton biomass (Chl *a* maximum at 1.84 μ g L⁻¹ in August) and a complete absence of aquatic angiosperms, in contrast with the other basins, which presented well-developed angiosperm meadows. The degradation of the eastern basin might be linked to anthropogenic pressure acting on this part of the lagoon, as markers of anthropogenic pollution from defective septic tanks or sewage networks has been identified in this part of the lagoon. Since this study demonstrated through isotopes markers a direct prove of soil remodeling from the strong rural urbanization developing on the eastern part of the lagoon watershed and consequent anthropogenic pollution, also from sewage discharge, the observations on primary producers might indeed be linked to these anthropogenic impacts.



Figure 9: Seasonal phytoplankton communities' composition for the three lagoons over 2021. Relative percentage composition of the main classes are represented in the form of pie charts. Then, cellular abundances of the top ten most dominant taxa (relative abundance >10% in at least three samples) are shown according to seasons, lagoons and stations, in a bubble plot where bubble size corresponds to cellular abundance (x103 cell L-1). Finally, the schematic representation at the bottom is meant to represent the positioning of ecological statuses of the three lagoons with regards to a degradation gradient related to anthropic pressure.

5. A methodology for the functioning characterization of every coastal GDEs

In order to fill the knowledge gaps and to go beyond size limitations, the present work proposes a simple methodology easily replicable on every coastal GDEs, for the characterization of the hydrosystem's functioning integrating a vulnerability assessment, by cross-checking GDEs quality with ecological parameters, using multi-tracer surveys including nitrates contaminations and nutrients enrichments, groundwater residence time indicators, EOCs, phytoplankton sensitivity to pollution and salinity gradient.

This multidisciplinary approach evidenced an ecological degradation of the three coastal lagoons linked to anthropogenic activities, and land uses transformations. These threats are exacerbated under the climate change, inducing alteration or cessation of flow in river systems (Acuña et al., 2020; De Girolamo et al., 2022), leading to a seasonal accumulation of pollutants (Bancon-Montigny et al., 2019). Those results reflect global threats to groundwater quality induced by domestic and agricultural pollutions (Lapworth et al., 2022). The major trend is the domestic pollution with untreated sewage water, identified by the presence of rapidly degrading EOCs such as caffeine, ibuprofen and saccharin, affecting surface and groundwater. Lagoon waters show concentrations of DEET, but must contain other molecules under the limit of detection due to dilution processes. This pollution is coherent with recently infiltrated water with a short residence time. Agricultural pollution is more discrete with few molecules identified, which is consistent with past and actual land uses. The only watershed with some agricultural parcels is Santa Ghjulia, and it is the only one with high pesticides concentrations.

potential long-term threat towards the lagoons, with potential accumulation of compounds such as DEET, whose environmental behavior, toxic effects and degradation processes are still poorly known.

Those three small size watersheds of coastal GDEs can be considered as representative territories of the Mediterranean coastline facing climate change, which is exacerbated by anthropogenic pressures and groundwater quality degradations (Fabres et al., 2012). Moreover, they display different land uses and level of urbanization, but show common pollution sources at various levels. Growing urbanization and sewage network defect in Arasu watershed, suggest what could happen on Santa Ghjulia watershed in the short term and Balistra watershed on the long term if efficient protection measures are not implemented.

6. Hydro-ecological watershed management implications

Through the use of a multitracers approach, this work contributes to improve the knowledge on the hydrogeological functioning of these three small coastal lagoons and fill a gap on their groundwater dependency, as well as their vulnerability towards anthropogenic pollutions with different urbanization levels. In the Mediterranean, coastal wetlands can be considered potentially and partially as GDEs (Erostate et al., 2020). Therefore, this study evidenced that even small size watersheds without large aquifer formations receive groundwater inputs, varying in space and time but still noticeable, making them small Mediterranean GDEs. Accordingly, results of anthropogenic tracers such as nitrates isotopes and EOCs combined with conventional hydrogeological tools, ecological investigations and socio-economic data show that even small and shallow coastal wetlands are threatened by pollution fluxes emitted at the watershed scale transiting by continental waterbodies. Terrestrial inputs from humanimpacted areas associated with urbanization and agricultural practices are globally identified as the main degradation sources of continental waters (Giri and Qiu, 2016; Yu et al., 2013), increasing the vulnerability of coastal GDEs. The present study shows that these pollutions impact water bodies even at a low level of urbanization and agricultural practices. The three systems are mainly impacted by pollution sources related to sewage effluents from both sewage networks (Arasu and Santa Ghjulia) and septic tanks (Balistra). Stable isotopes of the water molecule and tritium values allow to characterize the recharge as very local from low altitude and very recent, with a tritium signature close to the local rainfall one. The homogenous geology on the three sites is heavily fractured inducing a rapid infiltration and a fast groundwater circulation. Making those systems very reactive with low inertia and a short residence time with important seasonal storage variation, increasing their sensitivity to pollution by inducing a short term pollution risk both for groundwater and dependent ecosystems intensified by little self-purification and a relatively small buffer zone.

As well as larger coastal GDEs, small ones present quality degradation associated with nutrient enrichment problems (Souchu et al., 2010; Biddau et al., 2019; Ligorini et al., 2022b; Castaño-Ortiz et al., 2023; Crayol et al., 2023), evidencing the vulnerability of every waterbodies, therefore lagoons are part of a continuum that must be protected at every scale, surface, ground and lagoon waters, (Stein et al., 2021; Ligorini et al., 2023; López-Ballesteros et al., 2023; Crayol et al., 2023).

Small coastal wetlands are recognized having environmental values with international and national protection statuses such as Ramsar and Natura 2000 sites (RAMSAR, 2023; Natura 2000, 2022). Even if these protection statuses do not include size limitation, the Water Framework Directive does, adding a surface size limit of 0.5 km² minimum for its application on transitional waters. Therefore, for small size lagoons, no "good ecological status" objectives are established, no effective management plans are implemented and few scientific investigations are led, making scientific knowledge compilation difficult. Also, the diversity of lagoon owners can complicate the implementation of sustainable management resources, which is particularly the case on Arasu and Baslitra lagoons.

Knowledge improvement on the functioning of these socio-hydro-eco-systems and water pollution sources identification is of fundamental importance for implementation of sustainable management policies adapted to Mediterranean GDEs. At the local scale, those results could be shared with the lagoon's owners, the water users and local stakeholders (Re, 2015; De Wit et al., 2020; Ligorini et al., 2023; Crayol et al., 2023) to raise awareness and to help implementing adequate management measures.

7. Conclusions

Small coastal lagoons are particularly vulnerable systems, facing various threats. Due to their small size, they are not considered in the WFD and adequate management measures are still lacking. This lack is associated to few scientific investigations led on these systems. For the first time, a hydro-ecological monitoring was led on three small watersheds, displaying different size of watershed and different level of urbanization, but same size and geomorphological characteristics of lagoons. Results of the transdisciplinary approach allow for the first time to describe the hydro-ecological functioning of the systems and identify pollutants in waterbodies and their emission sources. Classical hydrogeological tracers allow to characterize the three lagoons as GDEs receiving groundwater inputs varying on the season, but still noticeable. Those tracers, combined with the use of nitrate concentrations associated with $\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$ and EOCs indicated a pollution mainly from a domestic origin associated to sewage water of septic tank leakages. Few pesticides have been identified, mostly on Santa Ghjulia watershed due to small cultures and farming activities. Those domestic compounds join the lagoons via groundwater inputs and phytoplankton communities' analyses and nutrient enrichment data display a degradation sign associated to anthropogenic impacts at the watershed scale, such as the sporadic urbanization inducing inefficient sewage network and the seasonal population increase. Small Mediterranean coastal lagoons are particularly vulnerable to terrestrial inputs from human-impacted areas just like larger lagoons. This work promotes an easily replicable methodology on every GDEs without size limit to characterize their functioning in order to help the implementation of sustainable management policies of small Mediterranean GDEs in agreement with the local population and local stakeholders.

Pollution fluxes to coastal groundwater-dependent ecosystem in dry Mediterranean agricultural region

E. Crayol^{a,b}, F. Huneau^{a,b}, E. Garel^{a,b}, L.E. Zuffianò^c, P. Limoni^c, A. Romanazzi^c, A. Mattei^{a,b}, V. Re^d, K. Knoeller ^{e, f}, M. Polemio^c

^a Université de Corse Pascal Paoli, Département d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France

^b CNRS, UMR 6134, SPE, BP 52, 20250 Corte, France

^c CNR—IRPI, National Research Council—Research Institute for Hydrogeological Protection, 70126 Bari, Italy

^d Università di Pisa, Dipartimento di Scienze della Terra, Via Santa Maria 53, 56126 Pisa, Italy

^e UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research, Isotope Tracer Group, Theodor-Lieser-Str. 4, 06120 Halle, Germany

^f Technical University of Darmstadt, Institute of Applied Geosciences, Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt, Germany

Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Zuffiano, L.E., Limoni, P.P., Romanazzi, A., Mattei, A., Re, V., Knoeller, K., Polemio, M., 2024. Investigating pollution input to coastal groundwaterdependent ecosystems in dry Mediterranean agricultural regions. Science of the Total Environment. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176015</u>

Contexte général et résumé

Au regard des pressions et menaces induites par les activités humaines à l'échelle des bassins versants, l'insuffisance des considérations hydrogéologiques dans la mise en œuvre des mesures de protection des zones humides, en particulier dans les zones côtières, peut être associée aux dommages croissants qu'elles subissent. Dans ce contexte, l'application d'une méthodologie transdisciplinaire permettant de caractériser le fonctionnement hydrogéologique par l'identification de flux de pollutions anthropiques vers les GDEs, constitue un moyen efficient de considérer ces systèmes dans leur continuum en prenant en compte toutes les interactions.

Les études menées sur quatre hydrosystèmes lagunaires de Corse font de l'île un excellent observatoire pour l'étude hydrogéologique des bassins versants de lagunes méditerranéennes. Le contexte est propice à l'élaboration d'une méthodologie pluridisciplinaire permettant la compréhension du fonctionnement de ces hydro-éco-socio-systèmes, afin de connaître les pressions à maitriser et à anticiper pour pouvoir caractériser la sensibilité des hydrosystèmes face aux activités humaines, dans le but de guider l'implémentation de mesures de gestion globales et intégrées. Cette méthodologie se veut donc transposable à l'échelle de la Méditerranée et pour tout système lagunaire en contexte climatique méditerranéen. C'est pourquoi, en complément des quatre systèmes lagunaires de Corse, la lagune de Le Cesine, située au sud de l'Italie, dans la région des Pouilles, a été étudiée afin de tester la pertinence et la fiabilité de la méthode en la transposant.

Ainsi, par la combinaison des mêmes outils hydrogéologiques utilisés dans les précédentes investigations, les paramètres physico-chimiques, l'analyse des ions majeurs, l'analyse des isotopes environnementaux ($\delta^{18}O_{H2O}$ et $\delta^{2}H_{H2O}$, $\delta^{15}N_{NO3}$ et $\delta^{18}O_{NO3}$ et ³H), avec des polluants organiques émergents (EOCs), les éléments traces, associés à une approche sociohydrogéologique via un questionnaire adapté au site de Le Cesine, que la méthode a été testée. Le site italien présente un contexte bien différent de celui des hydrosystèmes corses évoqués précédemment. Il est situé sur la plateforme carbonatée des Pouilles, et sa géologie présente, dans certaines parties, d'importantes dissolutions karstiques et une intense fracturation. Le système est totalement dépendant des eaux souterraines, sans réseau de surface. Le GDE est connu et protégé de manière analogue à la lagune de Biguglia, étudié et suivi dans le cadre de la DCE. Néanmoins, le contexte d'occupation des sols est très différent puisque les pressions anthropiques ne sont pas de l'ordre de l'urbanisation, le site étant localisé sur une vaste plaine agricole où la culture de l'olivier y est historique et où la présence humaine est très limitée, voire inexistante dans certaines zones. Malgré un intérêt environnemental et écologique certain, le site est mal contraint et des lacunes persistent sur son fonctionnement hydrogéologique et sur l'identification des sources de pollutions reliées aux activités agricoles passées principalement.

Les résultats montrent que sur l'hydrosystème de Le Cesine, une double pollution, à la fois agricole et domestique, a été identifiée dans les eaux souterraines et la lagune. L'analyse des signatures des isotopes de l'azote mettent en évidence que la principale source de nitrates provient majoritairement de l'utilisation d'engrais à base de fumier en cohérence avec le contexte de culture intensive de l'olivier, historique dans la région. Les engrais d'origine

animale ont été appliqués dans les oliveraies comme surplus de nutriments sur des sols carbonatés pauvres et érodés. Ces nitrates se sont accumulés dans les eaux souterraines au fil des décennies et apparaissent aujourd'hui comme des legs polluants azotés constituant une menace potentielle pour le GDE de Le Cesine.

En complément, les polluants organiques émergents ont permis de préciser l'identification de sources de pollution à la fois passées et actuelles. Les analyses ont révélé la présence de 8 pesticides dont la moitié sont des molécules interdites depuis deux décennies, dont deux molécules considérées comme des legs polluants (atrazine et simazine). Ensuite, 15 molécules d'origine domestique ont été identifiées dans les masses d'eau, comprenant des produits pharmaceutiques et des stimulants, y compris des composés rapidement biodégradables dans l'environnement comme la caféine et l'ibuprofène, identifiés sur des zones à présence humaine régulière.

Les résultats montrent que la pollution agricole dans certaines parties de la zone est associée à la culture intensive passée des oliviers, mettant en évidence la capacité d'archivage des composés azotés et des pesticides par l'aquifère superficiel. La pollution domestique sur l'hydrosystème est ponctuelle, avec des sources d'émission d'effluents facilement localisables, associés à une présence humaine régulière dans des bâtiments sans système d'assainissement.

Ces travaux montrent le besoin urgent de considérer à la fois les eaux souterraines comme un vecteur de pollution mais aussi l'impact des legs polluants dans le temps. Ces considérations sont essentielles dans les politiques de gestion ayant la volonté d'atteindre le « bon état » écologique des masses d'eau exigé par la DCE. L'intégration de travaux transdisciplinaires menés dans le cadre de cette recherche pourraient être une base pour l'intégration de nouveaux indicateurs dans les stratégies globales.

Ce travail a démontré la fiabilité de la méthode. Or, certaines limites ont été soulignées. En effet, l'approche socio-hydrogéologique au moyen d'un questionnaire n'a pas pu être complétement développée sur le site de Le Cesine, en raison de la faible fréquentation du lieu, induisant un nombre trop restreint de personnes à interroger pour une enquête ; il s'agit d'un paramètre important à prendre en compte dans le déploiement de cette méthode. Néanmoins, ce travail montre, comme pour les hydrosystèmes de Corse, un besoin de connaissances partagées sur le fonctionnement de l'hydrosystème entre les chercheurs, les utilisateurs de la ressource et les gestionnaires locaux.

MOTS-CLÉS

Aquifère côtier · Lagune · Isotopie hydrologique · Contaminants émergents · Nitrate · GDE ·

1.Introduction

Groundwater-dependent ecosystems (GDEs) are among the Earth's most productive ecosystems, delivering a wide range of goods and services from human society takes advantage of (Velasco et al., 2018; Mehvar et al., 2018). Groundwater-dependent coastal wetlands are well represented on Mediterranean coasts, counting more than 50 coastal lagoons with a major environmental interest (Pérez-Ruzafa et al., 2011). However, most Mediterranean coastal wetlands do not reach satisfactory ecological status, particularly facing trophic states (Souchu et al., 2010; Fabres et al., 2012; Pérez-Ruzafa et al., 2019). Damages on wetland areas over the last 100 years across the globe are attributed to drainage and land conversions, mainly for urban development and agriculture (Gardner and Finlayson, 2018). The Mediterranean region faces climate changes alternating with increasing temperatures and decreasing precipitations during spring and summer, leading to surface water scarcity most of the year (García-Ruiz et al., 2011) and only little river water contribution, while groundwater supply GDEs throughout the year. In addition, half of the population is concentrated in coastal hydrological basins, intensifying environmental pressures (UNEP/MAP,2017). Moreover, land use changes, associated with hydrological alterations, accentuate inadequate water resources management, emphasizing groundwater salinization risks, especially in coastal areas, and increasing difficulties in the treatment of different pollution types (Andreu et al., 2016; Polemio and Zuffianò, 2020; Ruiz and Sanz-Sánchez, 2020).

In relation to those pressures, many different kinds of pollutants affect Mediterranean wetlands, degrading their status, including nutrients introduced by human activities, emerging organic compounds (EOCs), trace elements, hydrocarbons, among others (Fabres et al., 2012).

Also, the ecological role of groundwater supplying GDEs is little considered in scientific investigations and management policies (Rockström et al., 2014), neither their role as a vector of pollution, but some studies are interested (Erostate et al., 2018; Balestrini et al., 2021; Crayol et al., 2023). While groundwater are exposed to various anthropogenic pollutions, the most common appears to be nitrate contamination from the use of fertilizers and manure in agricultural areas, or from wastewater effluents of the surrounding watershed, leading to the ecosystem's eutrophication (Rodellas et al., 2018; Ligorini et al., 2022). The occurrence of EOCs (e.g. pharmaceuticals, pesticides, addictive, personal care products, ect) (Pietrzak et al., 2020) in aquatic environments, has has become a major research topic due to advances in analytical technics (Muter and Bartkevics, 2020; Richardson and Kimura, 2020). EOCs are increasingly studied in coastal ecosystems (Lorenzo et al., 2019; Girones et al., 2021; Sadutto et al., 2021; Castaño-Ortiz et al., 2023), despite these studies their environmental behavior, fate and potential ecotoxicity are still poorly known. This lack of knowledge lead to a weak regulatory framework on EOCs at a global scale (Lapworth et al., 2019). EOCs display a wide range of molecules and pollution sources in groundwater. The use of such anthropogenic tracers allows to characterize the hydrosystem's functioning by identifying the pollution sources and estimating groundwater residence time as well as molecule's residence time in groundwater (e.g. recent infiltration vs. legacy) (White et al., 2016; McCance et al., 2020; Currell et al., 2022). Indeed, molecules such as caffeine and ibuprofen, under certain conditions, are generally associated with recent infiltration due to rapid degradation in groundwater (few days) (Hillebrand et al., 2012, 2015; Schübl et al., 2021), while molecules such as pesticides, will

remain persistent in soil and groundwater for decades, e.g. atrazine, simazine and tend to be considered as legacies (Reberski et al., 2022). So far, few studies (Robertson et al., 2013; McCance et al., 2018; Erostate et al., 2019; Shishaye et al., 2021; Crayol et al., 2023) have associated anthropogenic pollutions to age dating techniques such as radioisotopes like ³H, in order to better constraint pollutant legacies in groundwater and to foresee pollutant level evolution which is essential for the implementation of sustainable water resources policies (Roy et al., 2014).

Despite the growing concern at the global scale on anthropogenic pollutions affecting groundwater, associated with long-term effects, studies focusing on groundwater as a vector of pollution towards dependent ecosystems are still underrepresented, especially in coastal areas. Although necessary for a sustainable water resources management, studies considering anthropogenic pollutions related to past and present land use transformations are essential due to the variety of pollution sources threatening coastal GDEs. Moreover, they contribute to filling a knowledge gap by identifying anthropogenic molecules in areas with already implemented protection measures and restricted access.

Therefore, a comprehensive and integrated approach that qualitatively accounts for the importance of land use modifications that generate pollutants towards groundwater and explains the pollution legacy inherited from historical agriculture is lacking. Indeed, in the Mediterranean, olive cultivation is historically the greatest resource in most countries (Recept et al., 2011), adapted to lowlands. Over the past decades olive culture rapidly intensified on a large scale, inducing environmental impacts (Rodríguez Sousa et al., 2019; Michalopoulos et al., 2020; Morgado et al., 2022), especially by the use of fertilizers impacting groundwater, which is poorly documented in scientific literature. Puglia is one of Italy's longest-established olive-growing regions (Caracuta, 2020), making it a sentinel site for studying the impact of olive-growing on groundwater resources and dependent ecosystems, in the same way as other olive groves under Mediterranean climates around the world.

Therefore, the present study aims to 1) investigate the hydrogeological functioning of a coastal GDE, and state the groundwater residence time 2) evidence impacts of historical agricultural practices on a coastal aquifer, 3) tracing back and identifying pollutions fluxes from the watershed to the lagoon, using several hydrogeological tracers, 4) fill the knowledge gap on the presence of compounds and their fate in aquatic environments increasing vulnerability of Mediterranean GDEs. A multi-tracer approach is used, integrating chemical elements, stable isotopes of the water molecule ($\delta^{18}O_{H2O}$ and $\delta^{2}H_{H2O}$), stable nitrate isotopes ($\delta^{15}N_{NO3}$ and $\delta^{18}O_{NO3}$), EOCs including pesticides and domestic molecules, trace elements and the radioactive isotope tritium (³H), associated with a land uses analysis. Furthermore, this study allows the use of multi-tracer approaches in groundwater to be considered as a reliable strategy for the assessment and prospection of relevant anthropogenic pollution flows to be integrated into management implications.

2.Study site

2.1. Location, climatology, geomorphology and land uses

The study was carried out at the Le Cesine wetland, located in southern Italy, in the Apulia Region, along the Adriatic coast and 17 km east of Lecce city (94 500 inhabitants, ISTAT, 2023) (Fig.1). The site is a coastal basin with interconnected waterbodies with two perennial lagoons "Li Salapi" (0,14 km²) and "Pantano Grande" (0,68 km²) connected with each other by an artificial channel. They are both shallow brackish coastal lagoons with a maximum depth of 0,8 m, and a total area of 0,9 km² (Caldararu et al., 2010; De Giorgio et al., 2018). Lagoons are separated from the Adriatic Sea by a narrow sand bar (< 10 m in some parts). Seawater exchanges occurs through small openings along the sand bar, mainly in winter and during storms and violent winds (Mancinelli et al., 2008).

The site is characterized by a typical Mediterranean climate. The mean annual temperature and the precipitation measured at the Lecce weather station are 17,5° C and 490 mm respectively, and potential evapotranspiration is 1020 mm, from the average calculated from 2014 to 2022 periods (ARPA Puglia, 2023). The site does not present any surface water flows, but an artificial drainage network is present all around the wetland. Shallow groundwater is drained and discharged towards the lagoons.

The site is of major environmental interest. The Convention on Wetlands of International Importance (Ramsar Convention), signed in Ramsar on February 2, 1971, declared the Cesine an area of international importance (De Giorgio et al., 2018). In 1980, a Decree of the Ministry of Agriculture and Forestry declared the Cesine wetlands an Italian State Nature Reserve. The Cesine is also a Site of Community Interest, a Special Area of Conservation and a Special Protection Area. The Italian Ministry of the Environment and Land and Sea Protection (MATTM) provides annual funding to the reserve for the achievement of purposes to promote and ensure the conservation and natural enhancement of the country. The managing agency of the reserve is WWF Italia (ONG/ONLUS), which receives the funding through a special agreement with MATTM. The protected area extends over 6,2 km², with very restricted access to the public and subject to authorization. The area is preserved from any urbanization processes with only a few constructions, including the visitor centre of the reserve and some private houses on isolated cultivated plots. The presence of a golf club and a large resort complex is noticeable inland and immediately upstream of the wetland, bordering the National Park.

Back in time, Le Cesine site region was a very dynamic agricultural area with a monoculture of olive groves. Since a decade, the Apulia Region has been devastated by the bacterium *Xylella fastidiosa*, decimating thousands hectares of olive plantations (EFSA, 2015), including the study site, where the agricultural landscape is mostly composed of decimated olive trees. Still, a small agricultural activity remains, with some spared olive trees and the presence of scattered agriculture for vegetable production mainly.



Figure 1: Study site location, land uses over the studied area and sampling points types and location

2.2. Geology and hydrogeology

Le Cesine site is located on the eastern part of the Salento peninsula (Fig.1), part of the Apulian carbonate platform. It is constituted of a thick sequence of Mesozoic carbonate of the Bari and Altamura limestone formations, overlaid by Tertiary to Pleistocene deposits (Ricchetti et al., 1988). The geological framework appears as a multilayer system of calcarenite and fine limestone, affected in some parts by significant karst dissolution features and deep fracturing. The site's geology and lithological features are described in details in De Giorgio et al. (2018). The area is composed of three overlaying aquifers levels. They are identified, from bottom to top as follows: deep, intermediate and shallow aquifers (De Giorgio et al., 2018). The deep aquifer is a very wide aquifer, locally confined and located at -162,5 m (numbers concerning aquifer depth and thickness are referred to boreholes P1, P2, and S1 of Fig. 1). It is hundreds of meters thick and corresponds to the fissured and karstic carbonate Mesozoic regional aquifer which includes Murgia and Salento, a peninsula (Romanazzi et al., 2015). The hydraulic conductivity was assumed equal to $4 \ 10^{-4}$ m/s (De Giorgio et al., 2018) in the area but show large variability at aquifer scale (Cotecchia et al., 2005). The Salento aquifer portion is known to be impacted by seawater intrusion from the Adriatic Sea to the Ionian Sea, almost like an island (Polemio et al., 2009). The semiconfined intermediate aquifer corresponds to the calcarenite and limestone complex of the Pliocene and Miocene. It is 90 meters thick and shows hydraulic conductivity of 3 10⁻⁵ m/s; it seems impacted by saline intrusion also if its coastal boundaries are not enough known. And last, a 20-25 meters thick shallow phreatic aquifer, of calcarenite and sand from the Pleistocene, that could show high variability of hydraulic conductivity, with values up to 10⁻³ m/s (De Giorgio et al., 2018), and mainly recharged by local rainfall infiltration.

On the final part of the plain, there are silty quaternary deposits, near the lagoons. This hydrogeological pattern (Fig.2b) permits water exchanges between groundwater from the shallow aquifer and the lagoons.

The shallow groundwater level map (Fig.2a) clearly shows flow direction from inland towards the lagoons, being the main fresh water input to the hydrosystem. The shallow aquifer is hydraulically connected the drainage channel, which steady guests water, and to the wetland, providing a continuous input of freshwater and making the Le Cesine site a potential Mediterranean groundwater dependent ecosystem (GDE) (De Giorgio et al., 2018).

In addition, De Giorgio et al. (2018) investigated groundwater residence time using temporal tracers such as tritium within the aquifers, drainage network and lagoon waters. Results show that the deep and intermediate aquifers present a long residence time (> 50 years), while the shallow aquifer behaves as a fast-recharging system.



Figure 2: a) Spatial distribution of groundwater levels on the le Cesine site, b) Le Cesine site schematic crosssection: (1) Pleistocene calcarenite and sand, shallow aquifer, (2) clay, (3) Pliocene calcarenite and sand, intermediate aquifer, (4) Miocene fine calcarenite, (5) Mesozoic limestone, deep aquifer

3.Methods

The main objectives of this work are to investigate the hydrogeological functioning of the Le Cesine site by identifying groundwater and lagoon water interconnection as well as

groundwater residence time, to document and trace the pollution fluxes from the watershed towards the lagoon water body, and identify emerging contaminants of interest for the preservation of the ecosystem, in order to improve its management. A monitoring network has been designed selecting private wells, boreholes or piezometers used for the study of the impacts of a geothermal power plan on the GDE (De Giorgio et al., 2018), and points to sample surface waters for survey purposes. However, investigations on the hydrogeological functioning and the existence of anthropogenic pollution sources were still lacking in the area. In this context, the present study established a measuring network adapted to the ecosystem's protection objectives and complementary to the previous study.

3.1. Field sampling and analytical procedures

The field campaigns were organized over two timeframes: in a first step, pre-sampling campaigns for the analyses of the stable isotopes of the water molecule and major ions were led quarterly between January 2021 and October 2021, on 17 sampling points. Then, in a second step a major sampling campaign comprising the analyses of $\delta^{15}N_{NO3}$, ³H, EOCs and trace elements was led in October 2022, at the end of the dry period. A total of 17 samples were collected as follow: 13 groundwater samples (10 in the shallow aquifer, 1 in the intermediate aquifer (S1) and 1 in the lower level (P1), 1 surface sample in an artificial drain (channel), 2 samples from the lagoon and a sample from the sea (Table 1 and Fig.1). All the water samples were collected and stored in high-density polyethylene bottles (250 ml) with watertight caps. Samples from shallow-dug wells were acquired by collecting water from deep layers by means of a Low Flow Whale 12-volt PVC pump, while samples from drilled wells (P1, P2 and S1) were sampled after purging 3 wellbore volumes to remove standing water in contact with the atmosphere using Grundfos BMI/MP1-230 V pump. In situ measurements of EC, pH, T, Eh, and dissolved oxygen (O₂) were performed using multiparametric probe AP-5000 Aquameter®. Alkalinity was determined in the field by volumetric titration, using a digital titrator HACH (Hach Company, Loveland, CO, U.S.A). Samples for major ions analysis were filtered on site through a 0,45 µm cellulose membrane and collected in two pre-cleaned polyethylene bottles. Major ion analysis was carried out CNR-IRPI (Research institute for hydrogeological protection, Bari, Italy), using a Dionex ICS 1100 chromatograph. The error, based on the charge balance, was calculated to be < 5 %.

Water samples for trace elements analysis were filtered through 0,20 μ m nitrocellulose membranes, acidified using ultrapure HNO₃, and collected in 50 mL polyethylene bottles. The analyses were carried out at the AETE technical platform, University of Montpellier (France), using a Q-ICPMS X series II Thermo Fisher (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany), with an analytical precision better than 8 % (the full dataset is displayed in Supplementary materials S1).

Table 1:Sampling points description, n.d = not detected

Sampling Aquifer points		Туре	Location (WGS 84)	Depth (m)		
P2	Shallow	Drilled well	40.350084, 18.336407	25		
S1	Intermediate	Drilled well	40.350018,18.336383	200		

P1	Deep	Drilled well	40.350069, 18.336307	167
P13	Shallow	Drilled well	40.355241,18.330047	6.50
P21	Shallow	Drilled well	40.346484, 18.325719	+50
P24	Shallow	Shallow-dug Well	40.352285, 18.326667	5.47
P30	Shallow	Shallow-dug Well	40.358848, 18.322194	5.40
P35	Shallow	Shallow-dug Well	40.357462, 18.316834	6.97
P35bis	Shallow	Shallow-dug Well	40.356177, 18.318238	n. d.
P41	Shallow	Shallow-dug Well	40.363675, 18.315146	3.73
P41bis	Shallow	Shallow-dug Well	40.365406, 18.314804	6.47
P47	Shallow	Shallow-dug Well	40.342065, 18.338972	3.80
P55	Shallow	Drilled well	40.339679, 18.341061	10
P78	Shallow	Drilled well	40.343327, 18.35019	9.20
P84	Shallow	Shallow-dug Well	40.337149, 18.347544	6
Channel	Shallow	Surface	40.350462, 18.345091	-
B 1	Shallow	Lagoon	40.355958, 18.338697	-
B2	Shallow	Lagoon	40.349734, 18.351339	-

3.2. Environmental isotopes analysis

A rain collector from the PALMEX company, has been deployed, on the rooftop of the visitor' centre (40,350090, 18,336046), at the beginning of the monitoring campaign in winter 2020. Samples for water stable isotope analyses were collected every month in pre-cleaned 20 mL amber glass bottles without head-space. Analysis were performed using a DLT-100 laser-based liquid–vapor stable isotope analyzer (Los Gatos Research, San Jose, CA, USA) according to the analytical procedure recommended by the International Atomic Energy Agency (IAEA, 1992; Penna et al., 2010) at the Hydrogeology Department (CNRS UMR 6134 SPE), University of Corsica, France. Ratios of δ^{18} O and δ^{2} H are expressed in permil (‰) relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) reference material. The analytical precision was better than 2 ‰ for δ^{2} H and 0,2 ‰ for δ^{18} O.

Samples for $\delta^{15}N_{NO3} - \delta^{18}O_{NO3}$ analysis were filtered through 0.20 µm nitrocellulose membrane filters, collected in 50 mL polyethylene bottles, and frozen. Analyses of nitrate (N) and oxygen (O) isotope ratios were carried out at the Helmholtz Center for Environmental Research-UFZ at Halle/Saale in Germany. Dual stable isotope analysis were carried out in duplicate for each sample on a Gasbenchll/delta V plus combination (Thermo Scientific, USA) using the denitrifier method for a simultaneous determination of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ (Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002). The measuring gas N₂O is produced by controlled reduction of any sample nitrate by a bacterial strain of Pseudomonas chlororaphis (ATCC #13985) lacking an active N₂O reductase. Nitrogen and oxygen stable isotopes results are reported in delta (δ) notation ($\delta_{\text{sample}} = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000)$ as part permil (‰) deviation relative to the standards AIR for nitrogen and VSMOW for oxygen, where R is the ratio of the heavy to light isotope. Four international standards (USGS32, USGS34, USGS35, IAEA-NO3) and one working standard (KNO₃) were used for calibration and quality control of the routine measuring runs. The calibration standards covered isotopic ranges of -1.8 % to +180 % (vs. AIR) and -27,9 ‰ to +57,5 ‰ (vs. VSMOW) for nitrogen and oxygen isotopes, respectively. The standard deviation of the described analytical measurement was ± 0.4 % for δ^{15} N and ± 1.6 % for δ^{18} O.

Water collected for tritium (³H) analysis were sampled in pre-cleaned 500mL polyethylene bottles. Tritium analyses were done by liquid scintillation counting (Thatcher et al., 1977) after electrolytic enrichment (Kaufman and Libby, 1954) at Eurofins Analytical Services in Hungary. The concentrations are expressed in tritium units (TU).

3.3. Emerging organic compounds

A total of 16 samples (except the sea water) were collected for the analyses of domestic compounds and pesticides. Analyses were carried out according to valid procedures and EPA method 1694 in the Povodi Vltavy laboratory, Pilsen, Czech Republic. Replicated water samples (n=2) were taken in pre-cleaned 60 mL amber glass vials, filled only halfway and immediately frozen in an inclined position. For domestic compounds analysis, a total of 114 molecules and metabolites were analyzed on a screening basis including among the main molecules 15 antibiotics, 8 beta blockers, 7 antidepressants, 6 anti-inflammatories, 5 contrast agents, and other pharmaceuticals, cosmetics (supplementary materials S2). For pesticide analysis a total of 240 molecules and metabolites were analyzed on a screening basis including, 1 biocide, 1 UV filter, 2 PFAs, 2 plant growth regulator, 3 corrosion inhibitors, 36 insecticides and 3 metabolites, 45 fungicides and 4 metabolites and 113 herbicides and 31 metabolites (supplementary materials S2). The samples were defrosted at a maximum temperature of 30°C on the day of analysis. Analyses were done using LC-MS/MS with combined ESI+ and ESImode. The water samples were centrifuged in headspace vials for 10 min at about 3500 rpm. Subsequently 1,50 g of each sample were weighed in a 2 mL vial on an analytical balance. Then 5 µl of ammonium thiosulphate, and 1,5µL of acetic acid was added to each sample. An isotope dilution was performed in the next step. Isotopically labeled internal standards were used (for example triclosan C12, acesulfame D4, Saccharin C6, telmisartan D7, valsartan acid D4, and others). Molecules were separated and detected by LC-MS/MS methods based on direct injection of the sample into a chromatograph. A 1290 ultra-high-performance liquid chromatograph (UHPLC) coupled with an Agilent 6495B Triple Quad Mass Spectrometer (MS/MS) of Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, CA, USA) were used. The separation was carried out on a Waters Xbridge C18 analytical column (100 mm x 4,6 mm, 3,5 µm particle size for domestic compounds and 100 mm x 2,1mm, 2,5 µm particle size for pesticides). The mobile phase consisted of methanol and water with 0,5 mM ammonium fluoride and 0,02 % acetic acid as the mobile phase additives. The flow rate was 0,3 mL/min and the injection volume was 0.050 mL.

3.4. Statistical analysis

The statistical treatment of the hydrogeochemical dataset was performed on XLSTAT v.2022.4.1 software by Addinsoft[™]. Multivariate statistical analyses are often used in karst hydrogeology (Long and Valder, 2011; Gil-Márquez et al., 2019; Liu et al., 2020), it allows to reduce the variance of multidimensional dataset with principal component factors (Melloul and Collin, 1992), in order to explain correlations between chemical parameters, and to precise the hydrogeological functioning. PCA (Principal Component Analysis) was applied to 82 water samples based on 11 physico-chemical parameters. Data were normalized by Pearson's correlation coefficient.

4. Results and discussion

4.1. Field parameters and hydrochemistry

During the pre-sampling campaigns between January 2021 and October 2021 (Table 2), the groundwater temperature in the area ranged from 12° C to 28° C (average 18° C), which is close to the annual air temperature trends in Lecce (mean $17,5^{\circ}$ C meteorological station, (ARPA Puglia, 2023). Water temperature in the lagoon ranged from $6,15^{\circ}$ C (in January 2021) to 21° C (in October 2021), with an average of 155° C.

Groundwater and surface water (channel) displayed EC values between 472 μ S/cm (October 2021) and 4910 μ S/cm (January 2021), with an average value of 1106 μ S/cm. Brackish water, including the lagoon and the salt intrusion samples (P1, S1) showed EC values from 1990 μ S/cm (January 2021) to 42,700 μ S/cm (January 2021). The samples impacted by saline intrusion (P1, S1) always present a higher EC than the lagoon itself (between 39,700 to 42,700 μ S/cm respectively).

The pH in groundwater and surface water varies from 7 to 8,6, indicating alkaline nature of the water, the higher pH values may reflect a marine influence. The pH in the lagoon varies from acidic to slightly basic (from 6,1 to 7,8).

During the main campaign of October 2022 (Table 2), the groundwater temperature in the area ranged from $18,5^{\circ}$ C to $21,8^{\circ}$ C (average 20° C), and the water temperature in the lagoon ranged from $22,4^{\circ}$ C to $26,8^{\circ}$ C. These values are higher than those from the pre-campaigns, certainly due to the end of the summer season. Groundwater and surface water (channel), displayed EC values between 206 μ S/cm and 2675 μ S/cm. Brackish water, including lagoon and the salt intrusion samples (P1, S1) showed EC values from 5456 μ S/cm to 28 520 μ S/cm. The pH in groundwater and surface water varies from 6,29 to 8,5, indicating acidic to alkaline nature of the water, while the pH in the lagoon is more alkaline than during pre-campaigns (from 8 to 8,7).

During the campaign of October 2022, lagoon (B1 and B2), channel waters and several groundwater (, S1, P1, P2, P13, P21, P24, P30) presented a negative redox potential, from -56 mV (B1) to -250 mV (P24) indicating a reductive environment (Table 2).



Figure 3: Piper diagram of all the water samples collected in the study area.

The hydrochemical water-type is displayed on Fig.3, on a Piper Diagram. Two distinct watertypes have been identified in the study area: the $HCO_3^--Ca^{2+}$ type related to the carbonated geology of the area and the NaCl type for the samples affected by seawater intrusion (P1, S1) and brackish waters of the lagoon (B1, B2). The surface water sample (channel), is affected by a mixing with lagoon water in July and October, presenting a sodium-chloride profile during these periods.

The Piper diagram reveals important information on nitrate concentrations in groundwater. Indeed, some samples (P35, P55) appear on the diagram to display high nitrate concentrations well above the natural baseline concentration for groundwater, estimated between 5 and 7 mg/L maximum (Appelo and Postma, 2010), hence nitrate concentrations exceeding this threshold can be related to an anthropogenic influence, potentially degrading the groundwater quality.

Tableau 2: Physico-chemical parameters and concentration in major chemical constituents (mg/L) as well as environmental stable isotopes values for waters. (-) Non-measured.

Sample	Date	T (°C)	рН	EC (µS/cm)	O2 (mg/L)	Eh (mV)	HCO ₃ - (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	NO3- (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	PO4 ³⁻ (mg/L)
B1	Jan-21	6.2	8.5	4.3	10.8	120.0	450.0	1116.0	3.9	0.8	111096.0	743.1	28.1	92.0	99.5	n.d.
	April- 21	16.7	7.9	4.5	10.4	68.0	463.0	1168.9	3.8	0.8	107.1	748.5	28.7	95.1	110.7	n.d.
	July- 21	27.9	8.2	6.2	7.4	-77.0	440.0	1880.7	6.0	0.0	180.7	1183.5	34.3	131.2	84.9	n.d.
	Oct- 21	19.9	8.8	9.5	9.7	110.3	425.0	2948.1	10.7	0.5	360.4	1726.1	69.6	202.2	148.5	-
	Oct- 22	22.4	8.8	8.7	9.2	-56.3	274.5	3956.5	32.7	8.5	458.7	2275.6	105.5	316.3	189.3	n.d.
B2	Jan-21	6.5	8.3	2.0	10.4	72.0	419.0	399.9	1.6	1.0	45.4	291.0	14.1	41.8	93.4	n.d.
	April- 21	16.8	7.3	2.6	5.9	28.0	393.9	571.1	25.1	15.1	64.1	396.9	17.0	53.4	104.5	n.d.
	July- 21	27.8	7.0	4.3	1.6	-290.0	380.0	1148.6	44.3	15.6	75.7	734.2	27.2	90.9	102.4	n.d.
	Oct- 21	17.6	7.9	5.4	4.5	8.0	320.0	1363.7	0.0	3.9	366.0	821.7	43.8	109.9	182.2	-
	Oct- 22	26.8	8.0	5.5	6.0	-159.3	431.9	2346.8	8.4	0.8	205.6	1381.3	53.0	182.5	160.2	n.d.
Channel	Jan-21	6.8	7.9	0.9	15.1	52.0	316.1	150.8	0.5	0.6	17.0	94.7	3.8	14.8	100.2	n.d.
April- 21	12.3	7.1	0.7	5.4	197.0	310.3	69.9	3.9	0.9	11.3	49.4	1.9	8.6	96.6	12.0	
--------------	------	-----	------	-----	--------	-------	---------	------	-----	--------	---------	-------	--------	-------	------	
July- 21	22.6	7.4	5.3	1.2	-128.0	410.0	1464.3	12.4	3.0	133.1	946.4	24.6	104.6	117.9	n.d.	
Oct- 21	15.5	7.5	2.8	2.3	-117.0	430.0	572.9	2.3	0.0	120.1	340.4	31.2	41.3	205.4	-	
Oct- 22	20.0	8.2	2.6	0.9	-206.0	313.5	1091.4	14.3	9.5	122.3	628.6	32.1	83.6	130.1	n.d.	
Jan-21	18.8	7.7	42.7	3.5	-114.0	181.8	16071.4	59.9	2.8	1912.5	8956.0	308.0	975.8	728.6	n.d.	
April- 21	19.3	6.8	41.0	5.5	-83.0	190.4	15302.4	56.1	2.0	1712.8	9019.0	304.5	997.5	747.1	n.d.	
July- 21	19.8	7.1	42.9	7.9	-85.0	240.0	15880.1	65.3	3.8	1890.5	9377.3	284.4	1035.4	772.6	n.d.	
Oct- 21	19.4	7.2	45.2	2.6	-69.0	220.0	16940.4	69.9	0.0	2003.4	9237.1	338.1	968.6	685.1	-	
Oct- 22	21.4	7.3	26.3	2.1	-147.4	213.5	19588.3	77.3	0.0	2365.3	11206.7	376.3	1221.7	892.4	n.d.	
Jan-21	18.2	7.9	0.6	8.5	-171.0	303.8	35.9	2.9	2.3	19.0	26.6	1.5	5.8	88.6	n.d.	
April- 21	18.2	7.3	0.5	2.2	-122.0	312.4	33.8	2.6	7.0	14.2	25.5	1.2	5.4	87.8	n.d.	
July- 21	19.1	7.3	0.5	6.6	-176.0	290.0	38.2	6.2	5.8	9.1	29.0	1.3	5.9	84.8	n.d.	
Oct- 21	19.1	7.7	0.6	3.1	-132.0	310.0	41.3	2.0	2.1	9.6	29.3	3.4	5.9	82.4	-	

P1

P2

	Oct- 22	19.7	8.5	0.4	0.0	-228.0	319.6	48.0	2.5	1.6	12.1	30.2	0.9	5.9	91.0	11.2
P13	Jan-21	17.3	8.0	0.4	6.9	3.0	267.0	21.3	4.4	6.9	11.9	18.2	0.9	3.9	76.2	n.d.
	April- 21	17.3	7.1	0.4	3.7	200.0	266.0	21.0	5.4	5.0	10.0	17.9	0.7	3.7	78.3	18.5
	July- 21	17.9	7.3	0.4	4.2	138.0	240.0	16.5	1.0	2.9	8.0	16.5	0.6	3.5	70.4	n.d.
	Oct- 21	18.2	7.8	0.5	2.0	16.0	225.0	23.0	3.1	4.9	8.7	16.5	2.8	3.8	70.0	-
	Oct- 22	18.5	7.1	0.3	0.8	-68.0	244.0	17.8	2.7	5.6	9.8	17.4	1.7	3.8	78.4	7.7
P24	Jan-21	12.1	8.3	0.8	12.9	-16.0	296.5	83.8	0.3	10.7	52.2	55.5	0.6	9.8	114.9	1.9
	April- 21	13.3	7.3	0.8	4.7	202.0	312.4	79.3	1.7	1.5	44.4	56.3	0.6	10.1	118.2	7.1
	July- 21	18.4	7.3	1.0	2.1	-315.0	325.0	115.6	7.0	3.3	56.4	69.7	2.0	11.0	130.2	7.1
	Oct- 21	17.9	8.1	0.9	2.1	-222.0	310.0	96.6	0.6	0.9	54.4	60.4	3.5	10.0	122.3	n.d.
	Oct- 22	19.3	7.6	0.5	2.9	-250.1	390.4	59.5	1.8	3.9	26.5	42.6	2.7	9.6	113.9	-
P30	Jan-21	14.9	8.3	0.7	8.5	7.0	355.0	26.6	0.2	23.0	68.0	39.2	6.7	10.4	116.6	n.d.
	April- 21	14.7	7.4	0.8	5.9	181.0	367.3	40.3	0.9	11.5	26.9	39.2	6.6	10.2	118.4	3.3

	July- 21	18.0	7.3	0.8	1.7	182.0	350.0	52.7	0.4	12.5	34.4	39.0	6.2	10.3	121.3	0.6
	Oct- 21	19.0	8.1	0.8	3.8	-60.0	330.0	67.3	0.8	14.3	46.8	45.7	8.3	10.8	125.2	-
	Oct- 22	19.4	7.1	0.5	0.1	-228.1	439.2	59.3	2.5	3.4	21.8	44.8	9.0	11.4	129.3	2.0
P35	Jan-21	14.7	8.4	0.5	8.0	-9.0	144.2	26.6	0.2	23.0	68.0	22.6	4.9	7.2	72.8	3.5
	April- 21	14.7	7.6	0.5	5.5	162.0	138.7	27.2	2.9	25.8	55.7	21.6	4.2	7.0	70.6	15.5
	July- 21	17.9	7.6	0.5	2.0	127.0	140.0	25.7	8.3	19.2	63.4	20.5	4.5	7.5	66.3	-
	Oct- 21	18.3	8.6	0.5	5.4	61.0	125.0	30.5	3.2	16.0	80.3	20.5	5.5	6.7	62.0	0.0
P35Bis	Oct- 22	19.2	7.2	0.4	8.4	218.0	268.4	20.8	3.8	26.0	16.1	17.8	5.8	6.4	93.0	n.d.
P41	Jan-21	14.6	8.0	0.6	6.3	14.0	328.3	39.5	0.4	3.9	25.8	30.0	0.5	7.3	107.3	12.8
	April- 21	14.5	7.1	0.6	4.2	171.0	361.2	29.0	2.0	4.6	19.4	27.4	0.8	6.5	104.3	2.0
	July- 21	20.0	7.1	0.7	2.4	135.0	310.0	40.9	2.1	6.4	25.0	26.7	0.8	7.2	110.8	14.4
	Oct- 21	20.1	7.8	0.8	4.0	-190.0	326.0	66.4	0.6	1.0	21.4	41.1	2.4	8.3	116.2	5.3
P41 Bis	Oct- 22	19.8	7.3	0.3	2.2	42.7	323.3	32.0	3.5	9.9	22.0	26.1	1.9	7.4	110.6	n.d.

P47	Jan-21	12.6	8.3	0.7	10.5	-75.0	329.5	39.2	2.1	23.3	36.6	27.7	1.3	7.4	119.4	11.1
	April- 21	13.5	7.4	0.7	5.3	185.0	324.6	37.6	3.9	22.1	34.6	27.8	0.9	7.1	118.9	7.4
	July- 21	21.7	7.3	0.6	6.9	-1.0	310.0	34.5	3.6	21.5	32.6	27.1	0.7	6.7	96.5	13.2
	Oct- 21	18.6	7.6	0.7	6.4	81.0	284.0	38.3	1.9	20.9	34.5	25.3	2.9	6.5	106.1	-
	Oct- 22	20.0	6.5	0.4	5.1	174.4	280.6	36.0	3.0	20.1	31.3	27.1	0.7	6.9	110.0	n.d.
P55	Jan-21	16.7	8.0	0.5	8.1	-25.0	274.6	25.6	2.4	20.9	26.1	20.8	1.0	5.2	98.1	16.1
	April- 21	16.8	7.1	0.6	5.1	185.0	277.0	27.3	4.9	19.5	23.9	20.6	0.8	4.9	98.9	16.1
	July- 21	18.0	7.2	0.5	4.0	21.0	282.0	25.1	2.8	20.8	21.0	19.4	0.8	4.8	92.5	5.9
	Oct- 21	19.0	7.9	0.5	6.0	68.0	226.0	24.6	2.9	18.5	21.1	16.6	3.5	4.4	72.7	-
	Oct- 22	19.1	6.8	0.4	5.2	135.4	250.1	25.0	2.2	19.8	21.9	20.4	1.0	5.0	94.3	n.d.
P78	Jan-21	17.9	7.8	4.9	9.6	1.0	410.0	788.8	3.8	56.3	210.6	518.5	13.5	65.9	197.8	n.d.
	April- 21	15.6	7.1	3.2	5.6	158.0	425.6	571.3	22.1	69.7	163.2	408.3	14.0	50.8	181.6	56
	July- 21	18.4	7.1	3.8	1.5	37.0	360.0	588.8	48.5	80.0	165.3	385.4	9.9	49.0	178.4	n.d.

	Oct- 21	20.9	7.8	3.0	7.7	1.0	325.0	845.8	4.0	35.8	218.3	517.3	21.5	64.1	170.3	-
	Oct- 22	21.8	7.3	2.7	1.6	32.0	262.3	1011.6	3.4	17.8	228.2	558.6	20.8	81.9	188.5	n.d.
P84	Jan-21	16.4	8.3	0.6	16.4	-35.0	246.5	28.3	2.2	28.9	30.5	19.4	3.2	4.4	98.5	7.8
	April- 21	16.3	7.6	0.6	4.9	177.0	266.0	26.7	4.7	29.4	31.6	20.0	3.1	4.3	102.0	15.5
	July- 21	19.3	7.3	0.6	3.6	24.0	270.0	43.0	7.3	33.8	30.5	33.0	3.5	4.7	102.9	n.d.
	Oct- 21	19.8	7.8	0.6	4.2	51.0	246.0	31.4	2.9	31.8	30.1	21.6	4.3	4.5	94.7	-
	Oct- 22	20.2	6.3	0.4	1.0	105.5	258.6	35.1	1.4	22.9	28.4	20.1	4.7	4.7	104.0	n.d.
S1	Jan-21	18.8	7.7	41.3	3.6	-130.0	196.5	16176.3	64.3	2.7	1955.4	10077.0	351.9	1004.3	429.9	n.d.
	April- 21	19.1	6.9	39.7	3.2	-125.0	283.8	13517.0	59.2	2.3	1631.7	8233.5	300.6	802.0	624.9	n.d.
	July- 21	20.2	7.0	44.5	5.6	-173.0	270.0	16434.2	66.1	3.4	2009.0	9153.0	296.9	1044.1	856.8	n.d.
	Oct- 21	19.6	7.3	46.3	7.3	-33.0	254.0	17587.5	66.1	0.0	2109.8	9586.5	312.6	982.2	731.7	-
	Oct- 22	20.8	8.0	28.5	0.0	-129.0	203.7	19232.9	76.0	6.1	2361.7	11071.7	371.9	1168.5	909.4	n.d.
Sea	Jan-21	9.8	8.0	49.7	10.2	60.0	196.5	17754.1	59.6	1.2	2145.7	10450.1	423.8	1386.2	430.8	n.d.

April- 21	15.5	7.4	50.8	6.9	69.0	190.4	19261.2	66.2	2.5	2091.2	11133.7	413.0	1346.0	499.3	n.d.
July- 21	27.7	7.4	49.5	6.2	2.0	200.0	19235.5	64.0	4.0	2341.4	10930.8	363.1	1382.8	470.8	n.d.
Oct- 21	18.3	8.2	51.4	4.9	32.0	220.0	19416.5	57.2	0.0	2355.4	10990.6	370.7	1270.7	369.0	-
Oct- 22	24.1	8.1	33.0	9.1	-13.4	194.0	19320.3	64.7	0.0	2359.2	11011.3	415.8	1438.0	455.2	n.d.
Jan-21	18.1	7.8	0.2	2.7	-110.0	134.2	6.9	0.1	0.1	5.4	5.6	3.3	1.6	36.0	n.d.
April- 21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
July- 21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oct- 21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oct-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22															

P21

Sample	Date	δ ² H _{H2O} (‰)	STD	δ ¹⁸ O _{H2O} (‰)	STD	δ ¹⁵ N _{NO3} (‰)	δ ¹⁸ O _{NO3} (‰)	³ H (TU)
B1	Jan- 21	-9.47	0.26	-2.05	0.09	-	-	-
	April- 21	-3.83	0.08	-0.56	0.04	-	-	-
	July- 21	24.25	0.27	4.57	0.06	-	-	-
	Oct- 21	4.58	0.94	0.64	0.07	-	-	-
	Oct- 22	23.72	0.31	4.24	0.10	1.10	28.90	2,2 ± 0,3
B2	Jan- 21	-19.14	0.05	-3.60	0.09	-	-	-
	April- 21	-5.84	0.48	-0.88	0.13	-	-	-
	July- 21	23.29	0.76	5.42	0.10	-	-	-
	Oct- 21	-20.23	0.86	-3.68	0.12	-	-	-
	Oct- 22	-4.43	1.02	-0.83	0.03	-2.26	27.17	2,0 ± 0,3
Channel	Jan- 21	-27.70	0.78	-5.04	0.10	-	-	-

April- 21	-28.65	0.45	-5.00	0.04	-	-	-
July- 21	24.86	1.66	5.15	0.19	-	-	-
Oct- 21	-4.64	1.54	-0.85	0.10	-	-	-
Oct- 22	-29.50	0.24	-5.43	0.00	-3.00	26.30	2,8 ± 0,3
Jan- 21	7.64	0.96	1.18	0.03	-	-	-
April- 21	3.02	0.72	0.33	0.04	-	-	-
July- 21	2.39	0.10	-0.06	0.05	-	-	-
Oct- 21	5.67	0.18	1.03	0.12	-	-	-
Oct- 22	2.73	0.21	0.27	0.08	-	-	< 0,5
Jan- 21	-32.87	0.32	-5.69	0.03	-	-	-
April- 21	-31.69	0.38	-5.33	0.07	-	-	-
July- 21	-32.66	0.46	-5.62	0.05	-	-	-

P1

P2

Oct- -33.74 0.29 0.12 -5.91 - - -21 -32.91 1.14 0.11 Oct--5.84 5.54 $33.56 \quad 0.9 \pm 0.2$ 22 -32.89 0.33 Jan--5.73 0.03 ---21 April- -33.31 0.16 -5.82 0.02 ---21 0.04 July--32.35 0.69 -5.78 ---21 -33.35 0.32 -5.83 0.06 Oct----21 -34.62 0.35 Oct--6.07 0.07 15.30 18.80 < 0,5 22 -27.09 0.09 0.04 Jan--4.65 ---21 April- -26.71 0.40 -4.41 0.07 ---21 -29.14 0.19 0.04 July--5.24 --_ 21 0.07 Oct--31.69 0.50 -5.38 ---21 -27.80 0.30 -4.93 0.06 4.12 $2,8 \pm 0,3$ Oct-16.56 22

P13

P24

160

P30	Jan- 21	-27.87	0.11	-4.94	0.00	-	-	-
	April- 21	-27.43	0.73	-4.86	0.07	-	-	-
	July- 21	-28.67	0.27	-5.11	0.07	-	-	-
	Oct- 21	-30.61	0.20	-5.52	0.07	-	-	-
	Oct- 22	-30.10	0.62	-5.44	0.01	0.00	0.00	$2,2 \pm 0,3$
P35	Jan- 21	-27.79	0.17	-4.80	0.03	-	-	-
	April- 21	-27.98	0.46	-4.76	0.08	-	-	-
	July- 21	-29.14	1.06	-5.07	0.15	-	-	-
	Oct- 21	-29.85	0.29	-5.24	0.03	-	-	-
	Oct- 22	-34.63	0.76	-6.08	0.04	5.16	2.74	
P41	Jan- 21	-34.77	0.56	-5.89	0.08	-	-	-
	April- 21	-33.22	0.17	-5.75	0.03	-	-	-

July- -35.07 0.33 -5.95 0.02 ---21 -33.46 0.43 0.04 Oct--5.72 ---21 -34.40 0.61 Oct--6.03 0.03 7.04 5.98 22 Jan- -29.67 0.65 -5.21 0.05 ---21 0.02 April- -31.50 0.44 -5.30 ---21 July- -28.88 0.05 0.04 -4.96 _ _ _ 21 -31.62 1.07 0.15 Oct--5.39 ---21 -31.19 0.17 Oct--5.58 0.09 8.05 7.19 $1,5 \pm 0,2$ 22 -31.94 0.46 -5.70 0.10 Jan----21 April- -32.24 0.82 -5.54 0.07 ---21 0.10 July- -33.06 0.41 -5.65 --_ 21 0.17 -35.22 0.68 -6.15 Oct----21

P47

	Oct- 22	-32.21	0.62	-5.80	0.05	4.45	6.08	$0,9 \pm 0,2$
78	Jan- 21	-28.02	0.48	-4.77	0.18	-	-	-
	April- 21	-28.91	0.48	-4.86	0.03	-	-	-
	July- 21	-30.54	0.44	-5.43	0.13	-	-	-
	Oct- 21	-28.54	0.89	-5.09	0.09	-	-	-
	Oct- 22	-29.36	0.80	-5.17	0.17	16.69	15.64	< 0,5
84	Jan- 21	-32.84	0.24	-5.73	0.14	-	-	-
	April- 21	-32.79	0.44	-5.56	0.04	-	-	-
	July- 21	-32.20	0.02	-5.28	0.01	-	-	-
	Oct- 21	-32.64	0.27	-5.55	0.03	-	-	-
	Oct- 22	-34.13	0.52	-6.03	0.03	12.15	7.47	1,6 ± 0,2
1	Jan- 21	1.45	0.40	0.22	0.06	-	-	-

P7

P8

S1

	April- 21	-0.77	0.35	-0.24	0.05	-	-	-
	July- 21	4.05	1.48	0.21	0.20	-	-	-
	Oct- 21	5.61	2.49	0.87	0.18	-	-	-
	Oct- 22	3.97	0.18	0.52	0.05	-	-	< 0,5
	Jan- 21	8.28	0.04	1.30	0.02	-	-	-
	April- 21	6.91	1.28	0.96	0.23	-	-	-
	July- 21	11.70	1.25	2.09	0.28	-	-	-
	Oct- 21	7.35	0.84	1.38	0.05	-	-	-
	Oct- 22	11.12	0.25	1.54	0.10	-	-	-
J	an-21							
Aj	pril- 21							
Jı	ıly-							

July-21

Sea

P21

Oct- 21					
Oct- 22	-37.94	0.36	-6.73	0.03	3,0 ± 0,3

4.2. Statistical analysis

4.2.1. Principal component analysis (PCA)

The generated correlation matrix from the correlation coefficients between the variables (supplementary materials S3), shows a highly positive relationship (> 0,8 and > 0,9) between the following ions: Cl⁻, Br⁻, SO²⁻₄, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺. It indicates that those elements largely contribute to the water mineralization.

The PCA, in Fig.4a) suggests that two main factors could explain 79,25 % of the total variance of the hydrochemical evolution of the groundwater sample set of the Le Cesine site. The first (F1, 65,08 %) is defined by high loading of Cl⁻, Br⁻, SO²⁻₄, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺. Thus, this factor reflects the mineralization within the aquifer linked to natural processes of dissolution of rock matrix components, but also linked with marine influences (salt water intrusion or sea sprays).

The second factor (F2, 14,17 %) is defined by NO_3 – and PO_4^{3-} loadings, in relation with Eh. Those loadings are not explained by the water mineralization, suggesting another origin, potentially anthropogenic. Bicarbonates are not represented with the carbonate mineralization, due to seawater influence for S1 and P1, with a Na-Cl water type.

The projection of variables and individuals on a factorial plan (F1, F2) Fig.4b), classifies water in two distinct groups. The first group on the left factorial side of the plan, corresponds to continental freshwater and the second group on the right factorial side, corresponds to sea water and samples impacted by marine intrusion. In order to identify the nitrate origin, samples with high or low redox are represented on the plot. The persistence of nitrogen in groundwater is governed by biological reactions of nitrification and denitrification, which are function of environmental redox conditions. Without oxygen, reducing conditions favour the denitrification (conversion of nitrate into gas), while in presence of oxygen, nitrite can oxidize into mobile nitrate (McMahon and Chapelle, 2008). Therefore, several samples have been identified with oxidative conditions (high redox) associated with high concentration of nitrates (P35bis, P41bis, P47, P55, P84).



Figure 4: a) Distribution of the two principal components, b) Variables projection on the factorial plane (F1×F2).

4.3. Groundwater origin

The $\delta^{18}O_{H2O}$ and $\delta^{2}H_{H2O}$ values for groundwater, channel and lagoon water samples are listed in Table 2. The isotopic signature of groundwater ranges between -6,72 ‰ and 4,24 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$ and between -37,93 ‰ and 23,72 ‰ for $\delta^{2}H_{H2O}$ (Fig.5). The oxygen and deuterium isotopic signatures of the freshwater samples are plotted between the Global Meteoric Water Line (GMWL) from Craig, 1961, the Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) from Celle-Jeanton et al., 2001, and the local southern Italy water line (LMWL, Local Meteoric Water Line) from Longinelli and Selmo, 2003.

The groundwater isotopic signatures are plotted along the LMWL, very close to the annual weighted mean of isotope in rainfall, collected from the Le Cesine pluviometer (4 m asl, 33,95 ‰ for $\delta^2 H_{H2O}$ and -5,90 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$). This correlation is consistent with a low altitude water recharge source, and displays a similar meteoric origin for all samples, highlighting an autochthonous recharge. Moreover, there is no significant isotope shift for groundwater, suggesting a rapid runoff and infiltration.

The $\delta^{18}O_{H2O}$ and $\delta^{2}H_{H2O}$ signatures of the lagoon water range from -29,50 ‰ to 24,86 ‰ and from -5,42 ‰ to 5,15 ‰, respectively. The lagoon water isotopes data fall slightly below the local evaporation line, calculated from Gibson et al., 2008, showing significant isotopic evaporation in summer when the contribution of the sea to the lagoon is the majority.

Lagoon water displays seasonal variations, during low groundwater inputs (July 2021 and October 2022) lagoon water show the highest evaporation, and an isotopic signal beyond the seawater's (mean values from 9,07 ‰ for $\delta^2 H_{H2O}$ and 1,45 ‰ for $\delta^{18}O_{H2O}$). While during winter and autumn 2021 the lagoon waters show a mixing with groundwater and sea water. Indeed, in January 2021 the groundwater contribution VS sea water contribution in B1 and B2 was 63 % and 8 2% respectively. In October 2021, the groundwater contribution in B2 was up to 82 % (Fig.5).

Most of the time B1 present an isotopic signature closer to that of the sea (less groundwater inputs), while B2 on the contrary presents an isotopic signature more linked to a mixing with groundwater than seawater, especially during January and October 2021 and 2022. This can be explained by the geomorphology of the lagoon. B1 is located in the largest part of the lagoon and the sand bar is really thick inducing regular sea overflows (especially in seasons with storm events), in consequence seawater inputs diluted groundwater inputs and decrease the isotopic signal of groundwater discharge. While, B2 presents a different configuration, located in a narrower part of the lagoon and further inland, limiting the seawater inputs in favour of groundwater inputs.

In a general way, the channel displays a more enriched isotopic signal than groundwater one's. Its isotopic signal is close to groundwater in January, April and October 2021, corresponding to high water periods, while the signature is more evaporated in October 2022 and close to the lagoon water signature in July 2021. According to that, channel water can be considered as groundwater standing on the surface, particularly evaporated during the summer, with an isotopic signature close to the lagoon's indicating a possible mixing with seawater.



Figure 5: $\delta^{18}OH_2O$ vs δ^2HH_2O plot with groundwater, lagoon water and sea water, with weight mean values of rainwater collected on Le Cesine site. Also the Global Meteoric Water Line (GMWL) from Craig, (1961), the Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) from Celle-Jeanton et al., (2001) and the Local Meteoric Water Line from Longinelli and Selmo, (2003). The evaporation line is calculated from Gibson et al., (2008).

Tritium content of water samples ranged from < 0,5 TU (not detected) to $3,0 \pm 0,3$ TU, with an average of $1,9 \pm 0,2$ TU (Table 2). Globally, ³H contents < 0,8 TU correspond to old groundwater recharge (before 1950) (Clark and Fritz, 1997). For the western Mediterranean area, modern water, corresponding to rainfall inputs is estimated at about 3,9 TU (Juhlke et al., 2020), therefore tritium activities in-between submodern and modern groundwater recharge correspond to a mixing of different types of groundwaters.

For samples P2, S1, P13 and P78, no content of ³H has been detected (< 0,5 TU), indicating a long water residence time (> 70 years). Samples P1 and P55 display very low ³H content (0,9 \pm 0,2) The absence of tritium content in the shallow aquifer (P2, P13, P55, P78) could be explained by vertical mixing with the intermediate aquifer (S1). Indeed, the physical properties of the carbonate rocks as well as the aquifer heterogeneity and deep fracturing are factors that can influence the water mixing in some part (Petrella and Celico, 2013; Raco and Battaglini, 2022).

While for the other samples, including the channel and the lagoon (B1, B2), tritium contents range from 1.3 ± 0.2 TU to 3.0 ± 0.3 TU, close to the rainfall content in the western Mediterranean region, indicating a mixing between formerly recharged groundwater and recently infiltrated rainwater, and in line with the rapid rainfall infiltration on the area evidenced by the stable isotopes of the water molecule.

4.4. Groundwater quality and land uses evolution

4.4.1. Nitrate contamination sources

Nitrates are naturally present in groundwater, in maximum concentrations estimated at 5 to 7 mg/L (Appelo and Postma, 2010). Concentrations well above this threshold are markers of ongoing anthropogenic pressures degrading groundwater quality, most of the time related to synthetic or organic fertilizers and septic waste (Re et al., 2017; Vystavna et al., 2017; Cossu et al., 2018; Ligorini et al., 2023).

During the hydrogeological monitoring of the site, for some sampling points nitrate concentrations are clearly above the natural baseline were encountered varying from 8,47 mg/L up to 79,9 mg/L (P24, P30, P35, P35bis, P41bis, P47, P55, P78, P84) (Table 2). The only sample exceeding the drinking water standard of 50 mg/L (World Health Organization, 2011) was P78 (except in October 2021 and 2022).

In April and July 2021, the lagoon waters at B2 display nitrate concentrations around 15 mg/L, this can be explained by the narrowness, reducing the dilution processes, of the lagoon in B2, accentuated by the fact that the sample is in hydraulic connectivity with groundwater samples upstream (P47, P55, P78, P84) and having nitrate concentrations between 18 to 23 mg/L Fig.6b), constituting a direct nitrogen input to the lagoon. Indeed, groundwater being the only freshwater inputs towards the lagoon, it has therefore a predominant impact on nitrogen supplies to the lagoon, and can play a major role in the occurrence of dystrophic crisis.

In order to identify the precise origin and fate of nitrate, the isotopic composition of nitrogen and oxygen ($\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$), were measured on all the sampling points for the October 2022 survey, results displayed on Fig.6a). The isotopic composition correlation plot (Kendall, 1998; Xue et al., 2009; Zhang et al., 2015), shows values for $\delta^{15}N_{NO3}$ and $\delta^{18}O_{NO3}$ ranging from -3,0 ‰ to 16,7 ‰ and from 2,7 ‰ to 33,6 ‰ respectively (Table 2).

To constraint the possible ranges to local nitrate sources, the $\delta^{18}O_{NO3}$ were calculated according to the local $\delta^{18}O$ of groundwater (Mayer et al., 2001), using the local weighted mean isotopic rainfall value (-5,90 ‰ $\delta^{18}O_{H2O}$), mean values were calculated and the plot was adjusted accordingly, using the atmospheric $\delta^{18}O-O_2$ value of 23,5 ‰ (Kroopnick and Craig, 1972; Horibe et al., 1973).

By comparing the data with literature values, the plot suggests the presence of different processes controlling the nitrate concentration in water samples, including nitrate from 1) the soil in agricultural areas ($\delta^{15}N_{NO3}$ from 4,5 ‰ to 8 ‰), 2) the use of manure and septic waste influence ($\delta^{15}N_{NO3}$ from 12,2 ‰ to 16,7 ‰) associated with denitrification processes, 3) the use of synthetic fertilizers ($\delta^{15}N_{NO3}$ from -3 ‰ to 4,1 ‰) with denitrification processes. In addition, the lagoon waters (B1, B2), P2 and P24 seem to be concerned by nitrates from atmospheric origin. Nitrate concentration in rainfall should be locally very low, around 2 mg/L, considering that less than 1/5 of precipitation is infiltrated into groundwater due to evapotranspiration under such climatic and hydrogeological conditions (Polemio and Romanazzi, 2013; Marković et al., 2022), it restricts the impact of atmospheric inputs in groundwater, to about 2 mg/L. Atmospheric nitrate can originate in this part of the eastern Mediterranean Sea bordered by highly industrialized regions from atmospheric deposition like



Figure 6: a) δ^{15} NNO₃ vs δ^{18} ONO₃ plot for all analyzed samples. Dominant compositional ranges of δ^{15} N and δ^{18} O data for nitrate from different sources (Kendall, 1998; Mayer et al., 2001), b) Spatial distribution of nitrate concentration in mg/L, over the study area

NOx, which can dominate other external nitrogen inputs (Mara et al., 2009; Emeis et al., 2010), and can subsequently enrich rainfall and accumulate in groundwater.

For a long time, the agricultural activities of the region have been dominated by the monoculture of olive grove. Both organic and synthetic fertilizers benefit to olive trees (Mazeh et al., 2021), in the Apulia Region organic fertilizers like cattle, pig and sheep manure are usually used with a maximum authorized quantity of 30 kg/ha, and synthetic fertilizers, cheaper and with higher amount of nutrients, can be used up to 70 kg/ha (Regione Puglia, 2022). Samples P13, P35bis,

P41bis, P47, P55, P78 and p84 have a $\delta^{15}N_{NO3}$ signature indicating a nitrogen origin from denitrification from manure origin and present notable nitrate concentrations ($\approx 20 \text{ mg/L}$). It can be explained by past intensive agricultural activities in the Le Cesine site, drastically reduced since 2013 mainly due to *Xylella fastidiosa* introduction (Ali et al., 2021; Bajocco et al., 2023). Therefore, the origin of N from the soil can be associated with the use of large amounts of organic fertilizers in the past (Serio et al., 2018), as it was the case in Greece (Chatzistathis et al., 2016; Solomou and Sfougaris, 2021; Platis et al., 2023), which is more documented as Europe's third largest olive producer (Eurostat, 2019). These past agricultural activities can lead to consider nitrates from manure uses as a nutrient legacy pollution in the area (Chen et al., 2019; Ator et al., 2020; Martin et al., 2023).

For these samples (mainly P13 and P41), the isotopic enrichment allows to consider the denitrification as responsible for nitrate abatement in groundwater (Kendall et al., 2007; Sacchi et al., 2013; Re et al., 2017). In the present case, denitrification occurs naturally because the water table is shallow and somewhere within low permeability, allowing reducing conditions (Martinelli et al., 2018). It is also the case for the use of synthetic fertilizers, probably occurring in P24 and channel, displaying a low nitrate concentration and plotting at the limit of synthetic fertilizers due to denitrification processes from another N source.

The plot of $\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$ allows the identification of major trends in the potential origin of nitrate pollution in the study area. But, used alone it does not allow for the precise identification of pollution sources. For that, it must be completed by the use of complementary tracers such as EOCs and groundwater residence time indicators such as ³H.

4.5. Emerging Organic Compounds

4.5.1. Compounds identified

EOCs are good tracers to identify pollution's sources (Jurado et al., 2012; Stuart et al., 2014) because they are not naturally present in the environment unlike conventional tracers. Some EOCs are source specific indicators (e.g. caffeine) and can be particularly useful for hydrogeological processes identification.

The spatial distribution of the total EOCs concentrations over the study site, is shown in Fig.7. Among a screening of 236 pesticides and metabolites, 8 were identified in both groundwater and lagoon waters, with concentrations above 10 ng/L in most of the samples (9/16 samples), including 4 herbicides, 3 insecticides and 1 fungicide. In addition, among a screening of 113 domestic compounds, 15 were detected in half of the samples, including 8 pharmaceuticals, 3 stimulants, 2 plasticizers and a corrosion inhibitor (Table3). This diversity of molecules identified in ground and lagoon waters demonstrate an anthropogenic footprint with a two-fold origin, both agricultural and domestic.

	P1	P2	S1	p13	p21	p24	p30	p35 BIS	p41 BIS	p47	P55	p78	p84	B 1	B2	Channel
Pesticides																
Atrazine DEDP	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>111</td><td>41.6</td><td>82.7</td><td>27.1</td><td><lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	111	41.6	82.7	27.1	<lod< td=""><td>61.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	61.2	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Boscalid	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>14.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>14.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>14.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>14.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	14.9	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Cyhalothrin	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>96.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	96.3	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Chlorantraniliprol	<lod< td=""><td>10.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	10.0	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Imidacloprid	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>279</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	279	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Isoxaflutol BA	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>22.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>22.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>22.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>22.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>22.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	22.9	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Simazine	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>19.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	19.1	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>7.5</td><td><lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	7.5	<lod< td=""><td>8.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	8.1	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Simazine 2-hydroxy	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>10.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	10.3	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Domestic compounds																
Benzotriazole	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>44.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>44.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>44.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>44.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	44.0	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Bisphenol A	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>15100</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>15100</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>15100</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>15100</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	15100	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Bisphenol S	30.6	123	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>84.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	84.0	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Caffeine	342	1570	<lod< td=""><td>214</td><td>214</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	214	214	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>154</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	154	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Cotinine	40.3	51.5	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Cyclamate	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>19.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	19.3	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>33.5</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	33.5	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
DEET	<lod< td=""><td>30.3</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	30.3	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Diatrizoate	<lod< td=""><td>29.9</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	29.9	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Diclofenac	<lod< td=""><td>27.0</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	27.0	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Ethylparaben	<lod< td=""><td>23.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	23.2	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Fexofenadine	<lod< td=""><td>90.7</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	90.7	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Ibuprofen-2-hydroxy	<lod< td=""><td>20.2</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>24.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	20.2	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>24.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>24.4</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	24.4	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Ibuprofen-carboxy	212	547	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Iomeprol	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>8.61</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>8.61</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>8.61</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>8.61</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>8.61</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	8.61	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>16.4</td><td>10.2</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	16.4	10.2	<lod< td=""></lod<>
Lovastatin	<lod< td=""><td>165</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>74.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	165	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>74.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>74.1</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	74.1	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>

Tableau 3: EOCs concentration in surface, ground and lagoon waters (ng/l). LOD: Limit of detection



Figure 7: a) Spatial distribution of total pharmaceuticals and other EOCs measured over the Le Cesine site (ng/L), b) Spatial distribution of total pesticides and metabolites measured over the site (ng/L).

Agricultural origin

The pesticides have mainly been identified in agricultural plots, at the edge of the natural reserve area, and in the lagoon in B1 (Fig.7b). They mainly correspond to non-crop-specific compounds.

Among the molecules identified, half correspond to pesticides banned in Europe for several decades, including atrazine, simazine and metabolite, cyhalothrin that could have been used on olive groves and small farming on the area in the past decades (Hasaneen, 2012) and imidacloprid, a pesticide more recently banned, in 2018. Atrazine and simazine, banned in 2003, are frequently detected in European groundwaters (Loos et al., 2010; Lapworth et al., 2012). They are very persistent in soil and water, (Lewis et al., 2016) and are considered as pesticide legacies in Europe (Lapworth and Gooddy, 2006; Reberski et al., 2022; Becker et al., 2023). In P35bis, the concentration of atrazine exceeds the European groundwater quality

standard for individual pesticide, of 100 ng/L (Directive 2006/118/EC). Those molecules can therefore be considered legacies from historical agricultural practices on the site, such as olive groves and small farming. Also, in P41bis, and P47, atrazine and simazine (Fig.8b) are also present.

Cyhalothrin is an insecticide particularly efficient on olive tree, it has been banned in 1994 in Europe (Lewis et al., 2016). This molecule has been identified in the lagoon waters only (B1) at a noticeable concentration (93 ng/L), and can result from the archiving capacity of groundwater supplying the lagoon, and/or from illegal uses (Yang et al., 2014). Also, this molecule is certainly present in groundwater but under the limit of detection of 30 ng/L. Moreover, EOCs may not be detected in water samples, but present in sediments and biota (Capolupo et al., 2017) and therefore released to lagoon waters after storm events with strong swell (Castaño-Ortiz et al., 2023).

Finally, imidacloprid found in P84 in large amount (279 ng/L), largely exceeding the quality standard. This neonicotinoid is the most widely used insecticide in the world (Goulson, 2013), not allowed in Europe anymore, since 2018 (Reg. (EU) 2018/783-4-5). In Italy, it is the most frequently reported insecticide in groundwater (ISPRA, 2018). However, the Apulia Region, authorizes its use, in the particular context of the fight against *Xylella fastidiosa* (Regione Puglia, 2014). It can be suspected that this large amount of imidacloprid is associated with a local attempt to control this bacterium, in view of the highly cultivated plots near the sampling point. As previously observed, P84 displays a noticeable concentration in nitrate which is also associated with the highest total pesticide concentration (358,6 ng/L), indicating a coupled use of both manure fertilizers and pesticides.

The others pesticides identified in P2, P21, 24, are currently authorized molecules (respectively chlorantraniliprol, boscalid, isoxaflutol). They are considered as a "new generation" of pesticides developed as an alternative to highly toxic molecules such as neonicotinoids or atrazine for example (Ramanarayanan et al., 2005; Avenot and Michailides, 2007; Meyer et al., 2007; Sandstrom et al., 2022). All three are identified not exceeding 25 ng/L, and except isoxaflutol remain very persistent in the environment (Lewis et al., 2016), so they can be considered as a serious threat for the future as well as those banned several decades ago.

Domestic origin

Domestic EOCs in groundwater have mainly been identified in S1, P2, P13, P21, P24, and P55. Except for P55, all are downstream the golf club, two of these are close to the visitor centre area (P2, S1), three are in agricultural plots associated to past or present human presence (P13, P24, P55) (Fig.7a). Stimulant and pharmaceutical, only, have been identified in the lagoon (B1, B2). Most of the time domestic EOCs are good indicators of connectivity of groundwater with wastewater from sewage effluents or septic tanks (Lapworth et al., 2012). The present study displays 5 compounds out of the 20 most frequently detected in carbonate groundwater in general, namely caffeine, bisphenol A, diclofenac, ibuprofren, 1-H-benzotriazole, indicating a potential risk to aquatic ecosystems The presence of rapidly degrading compounds due to biodegradation, such ibuprofen and caffeine, under specific conditions highly variables, with half-lives of 4 and 3 days respectively in karst system (Hillebrand et al., 2012, 2015), they could

indicate a short residence time of the molecules associated to a connectivity with wastewater effluents, evidencing the vulnerability of the aquifer. Samples close to the visitor centre show the highest diversity of domestic EOCs. P2 is the most impacted with the highest concentration in caffeine (1570 ng/L) and ibuprofen (547 ng/L). Other compounds are mainly pharmaceuticals (Fig. 8a), which could suggest a contamination from the septic tank of the visitor's centre, that could be no longer effective and/or deficient, the same explanation can be proposed for P2, close to S1. Samples S1 and P2 also display arsenic values of 12 μ g/L and 28 μ g/L respectively, above the international quality standards in groundwater of 10 μ g/L (WHO, 2022). Arsenic can come from raw wastewater again for problems with wastewater collecting system (Shankar et al., 2014).

The sampling point P21 also displays a noteworthy total concentration of 15,100 ng/L of bisphenol A. This compound is an endocrine disruptor used in plastics, resins, etc., and mainly comes from sewage water (Vandenberg et al., 2007; Lapworth et al., 2012), but it is not expected to be persistent in the environment (USEPA, 2010) and the principal cause of the concentration decreasing in groundwater can be attributed to biodegradation (Heinz et al., 2009; Hillebrand et al., 2015). Associated with this compound benzotriazole, caffeine, ibuprofen and lovastatin, a pharmaceutical used to lower the cholesterol, are all indicating a connection with wastewater and a continuous input, possibly related to the golf club's sewage system located immediately upstream along the groundwater flow line towards the visitor centre and the lagoon system.

The other samples with domestic EOCs, P13, P24, P55, contain mainly caffeine and can be related to human presence on the plots for cultivation, as also shown by the presence of pesticides, and/or the upward activities realised in the Golg Club (except for P55). The sampling point P55 displays both pesticides legacies and organic compounds including caffeine suggesting a mixing with sewage water recently infiltrated.

The lagoon in B1 presents 33,5 ng/L of cyclamate, a sweetener, which indicates an input of raw wastewater (Zirlewagen et al., 2016). Cyclamate showed a half-life of 57 days (Reberski et al., 2022) and when was identified without recently infiltrated compounds like caffeine, it did not necessarily indicated a recent infiltration (Hillebrand et al., 2015). B1 is located in the widest part of the lagoon. The sampling point presents domestic molecule and a pesticide with a long residence time, which doesn't indicate a recent infiltration and indicates limited dilution processes with contaminated groundwater. We could hypothesize that in this part of the lagoon, there is an input of groundwater having stored pollution over time, threating the good quality of the lagoon waters on the long-time range.



Figure 8: a) Concentrations of pharmaceuticals in all water samples over the area, b) Concentrations of pesticides metabolites in all water samples over the area.

4.6. Groundwater residence time and mixing processes

In order to identify the legacies contaminations in a chronological way, a plot of $\delta^{15}N_{NO3}$ vs ³H is proposed in Fig.9. Groundwater samples P35bis, P41bis, P47, P55 and P84 display ³H values

between 0.9 \pm 0.2 TU and 2.0 \pm 0.3 TU, associated with $\delta^{15}N_{NO3}$ signature coming from a denitrification of manure and septic waste origin and displays pesticides banned for decades, suggesting a long residence time with a progressive accumulation of nitrate and pesticide concentrations, related to past agricultural activities, making them pollutant legacies. The hypothesis of the nutrients inputs from manure use is here the most likely. Indeed, soils in the Apulia region have known important land use changes, inducing conversion of natural pastures into cultivation area notably for olive cultivation. The conversion processes involve the fragmentation of the carbonate rocks of the topsoil in order to increase the soil depth (Zdruli et al., 2014). However, these transformations tend to decrease the biological diversity in soils (Geri et al., 2010) and the organic matter content but increase the soil erosion leading to a loss of pedodiversity (Cerdà, 2001; Lo Papa et al., 2011; Ferrara et al., 2012). Under olive groves, carbonate soils appear to be eroded and poor in organics, requiring an input of organic nutrients to improve the soil quality (Zdruli et al., 2014; Shelef et al., 2016; Serio et al., 2018). Therefore, on Le Cesine site the use of manure from cattle, pig and sheep mainly, as nutrients inputs is practiced since decades and especially on olive groves, in large amounts (Serio et al., 2018; Regione Puglia, 2022). The use of manure fertilizers seems to be in reduction on le Cesine site, for several decades, then this can explain the large amount of nitrates accumulated in groundwater associated with ³H values corresponding to an old recharge (S1, P55, P78) from past agricultural activities, and in groundwater resulting in a mixing with old recharged groundwater and recently infiltrated (P35bis, P47, P84).

Samples P2, P13, S1 and P55 present very low ³H values, indicating an old groundwater recharge. But these samples display EOCs concentration (Fig.9.), including caffeine molecule, which is considered as a tracer of modern and rapid infiltration of raw wastewater (Hillebrand et al., 2012; Reberski et al., 2022). This can be explained by a small leakage of untreated sewage water, due to the absence of sanitation, not sufficient enough to impact the ³H signature with a recently infiltrated water.



Figure 9: $\delta^{15}NNO_3$ vs ³H concentrations in water samples. The symbol size is proportional to NO_3 - concentrations measured in water samples. Black outline indicates a presence of EOCs in samples. Samples with values of <0.5 TU can be considered as tritium-free, ¹(Juhlke et al., 2020).

4.7. Groundwater pollution in time

The multi-tracers approach using isotopes of nitrate, domestic compounds and pesticides associated with time tracers, with hydrogeological tools and a land uses observation, provide solid methodology for an integrated approach to tackle pollution legacies impacting a coastal GDE, which is summarized on Fig.10. It permitted to build a synthetic summary of the molecules identified on each sample according to groundwater residence time by the precise pollution sources identification in P13, P35bis, P41bis, P47, P55 and P84. This pollution source identification was permitted by the combination of $\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$ with EOCs, otherwise the nitrate pollution sources would have remained incomplete and hypothetical. Also the combination of EOCs with time tracers, highlight the presence of pollutant legacies such as atrazine and simazine, and suggests that other pesticide banned more recently e.g. imidacloprid, could become legacies in their turn, in few decades (Goulson, 2013), constituting a latent threat to the groundwater and the lagoon. This multi-tracer investigation can provide better management suggestions to preserve the quality of water resources, in compliance with the WFD expectations. Especially by the consideration of past agricultural practices on the area, using manure fertilizers and pesticides leading to accumulation of nitrates and pesticides in groundwater during decades, therefore groundwater inputs towards the lagoon plays the role of legacy vector. Also, the area does not present sanitation network, leading to leakage of raw wastewater in the aquifers, degrading their water quality and threatening the lagoon by nutrient enrichment.

Samples	Nitrates	Domestic	Pesticides	Water time Tracer	
P2	+	+++	+	Old water	
S1	+	+++		Old water	
P1	+			Old water	NO₃
P13	+	+++		Old water	+ 5-10 mg/L
P21	+	+++	+	Mixing	+++ >25 mg/L
P24	+	+	+	Mixing	FOCe
P30	+			Mixing	+ 10-80 ng/L
P35b	+++		++	Old water	++ 80-200 ng/L
P41b	++		+	Mixing	Deculation
P47	++		++	Old water	consumption
P55	++	+++	+	Old water	Authorized pesticides
P78	++			Old water	Banned pesticides
P84	++		+++	Old water	No EOCs
Channel	+			Mixing	
B1	+	+	+	Mixing	
B2	+	+		Mixing	

Figure 10: Summary of sampling points associated with anthropogenic tracers and water time tracer. "Mixing" indicates a mixing between old and modern water.

4.8. Management implications

Due to inherent geological parameters, Le Cesine aquifer and associated ecosystems are highly vulnerable to emerging contamination and to land use evolution in time (White, 2002). The use of various anthropogenic tracers combined with conventional indicators allowed identifying a dual source of contamination in the area, namely agricultural and domestic inputs. The results provide information on past and current land uses. Indeed, nitrate from the soil indicates an historic pollution legacy and evidence the storage capacity of the aquifer, which is also confirmed by the presence of pesticides banned for several years and considered as pollution legacy. The identification of domestic compounds, highlights the rapid infiltration and the continuous input of sewage water within the aquifer. Actual pollution (domestic EOCs) and legacies (nitrate concentrations due to manure fertilizers, pesticide legacies) constitute a serious threat towards groundwater quality and the Le Cesine lagoon dependent ecosystem. The domestic influence is clearly identified close to areas with regular human presence (visit centre, some cultivated crops), without efficient sewage system. Deep groundwater is also vulnerable to pollution, presenting compounds that can transit quickly from the surface to the bedrock (S1 the intermediate aquifer) (Reberski et al., 2022), and the absence of EOCs does not necessary indicate a low vulnerability.

This original work provides essential information on nutrient legacies from past use of manure fertilizers on olive groves, to enriched the poor carbonate soils of the area. These legacies associated to the use of triazine herbicides are poorly investigated on the Apulia Region and in

the literature. But it constitutes a potential threat to groundwater and dependent ecosystems, especially in a protected area.

Moreover, to correctly assess contaminant sources, it is essential to include socio-economic and historical data, retrieved from the local population about land uses changes over time and on their groundwater uses. The sample is to cross-check those data with hydrogeological ones, in order to promote a sustainable management of groundwater resources and dependent ecosystems in carbonate domain. This methodology is one of the basis of the socio-hydrogeological approach (Re, 2015). Which has shown its relevance in very different contexts (Re et al., 2017; Carrión-Mero et al., 2021; Frommen and Moss, 2021; Musacchio et al., 2021), and more recently on a highly anthropized Mediterranean GDE, with a strong environmental interest (Crayol et al., 2023).

The methodology used by (Crayol et al., 2023), intended to be transposed on Le Cesine site, however some limitations have been reached, which do not allow a complete transposition. Indeed, the site is a National Natural Park for four decades with a very restricted and regulated access, inducing very few people on the area. It was therefore difficult to interview local water users, only two persons answered our questions. Despite common environmental interests, some GDEs may present very different local management policies. When the access is very restricted, this can be an obstacle to the good understanding of the socio-hydro-ecosystem because information on actual and past land uses, retrieved from discussion with local users and their memory is not accessible to researchers, just as awareness of water resources among the local population is not possible.

The Water Framework Directive (WFD) of 2000 (European Union, 2000), defined GDEs as dependent on the groundwater quality and quantity, for a significant period of the year (European Commission, 2012), then the chemical composition of groundwater must not degrades the ecological or chemical quality of dependent ecosystems. The fact is that so far, there is no suitable method implemented to link groundwater's pollutant legacies impacting dependent ecosystem's quality, as the one developed in the present work, leading to inconsistencies in GDEs management policies. This lack can lead to inadequate management of waterbodies, e.g. the absence of efficient sanitation system inside a Natural Park, or the presence of impactful activities upstream a protected area, then makes it difficult to achieve the "good status" required by the WFD (ARPA Puglia, 2021; Collectivité de Corse, 2022).

Local application of the WFD in European countries giving priority to protecting hydrosystems through a sustainable management, don't often consider waterbodies in a continuum, where they are interconnected, and don't integrate local specificities (Ligorini et al., 2023) in order to improve the application of UE standards in each country. Moreover, these GDEs should be considered as socio-hydroecosystems and protection measures should combine scientific and technical expertise associated to stakeholder's perception (De Wit et al., 2020) and local population (Re et al., 2017, 2021, 2023). Despite the protection measures coastal GDEs are highly vulnerable to anthropogenic pollutions. The lack of maintenance/layouts of sewage systems on plots with human activities, is a major cause of water quality's degradation by domestic pollutants and nitrates. Also, the poor knowledge about pollutant legacies and the storage capacity of the aquifer contribute to the ongoing water quality degradation. This is why improvement of hydrosytem's behavior and efficient communication must be established

between the scientists, the local population and the local stakeholders, in order to lower the vulnerability of the system, by sharing the knowledge in order to implement sustainable management measures for Mediterranean groundwater-dependent ecosystems (Re,2015; Crayol et al., 2023).

5. Conclusions

Coastal GDEs are facing various global anthropogenic threats inducing land uses transformation associated with pollutant fluxes. The consideration of waterbodies in a space and time continuum is essential for the sustainable management of water resources. Indeed, groundwater can act as a vector of pollution towards dependent ecosystems, threatening their ecological status. In this context, the present study demonstrated the value of using a multitracer approach to improve the knowledge and fill a gap on the hydrogeological functioning of a groundwater dependent ecosystem in carbonate domain under anthropogenic pollutions, as well as a precise the identification of contaminant sources. Conventional hydrogeological tracers were combined with the use of nitrate concentrations associated with $\delta^{15}N_{NO3}$ VS $\delta^{18}O_{NO3}$, trace elements and EOCs, for which the environmental behavior, toxic effects and degradation processes are still poorly known. Results indicated a double pollution affecting groundwater resources and the Le Cesine lagoons from both agricultural and domestic origin. The main nitrate sources appear to be N from the use of manure fertilizers related to the past agricultural context of the area. Animal manure fertilizers were applied on olive groves as nutrient surplus on poor and eroded carbonate soils. Nitrates accumulate in groundwater and appear as pollutant legacies constituting a potential threat to the GDE. In addition, EOCs help to precise the identification of more recent pollution sources, highlighting both recently infiltrated compounds, rapidly degradable, related to human consumption habits, also typical of raw wastewater identified in samples with regular human presence, without efficient sanitation facilities, and legacies compounds, more persistent, from the use of pesticides back in time, such as triazine herbicides associated to olive cultivation. This study, is also innovative by the combination of groundwater time-tracer (³H) with anthropogenic pollutant fluxes. It allowed to increase the timing of hydrological processes highlighted by the pollutant's study and state on the fate of those pollutant legacies. The under-investigated or even ignored legacy effect of compounds in groundwater related to historical Mediterranean olive groves, leads to preoccupations regarding the resilience and sustainable management of GDEs, particularly in coastal areas. Multi-tracer approaches and dialogue between different levels of actors could help implementing consistent system of management policies in the future.

DISCUSSION

Les écosystèmes tributaires des eaux souterraines sont omniprésents à la surface du globe et présentent une grande diversité. Les eaux souterraines, par leur nature invisible, sont souvent négligées et sous-estimées dans les balances hydrologiques des GDEs, menant à des insuffisances dans les mesures de gestion et de protection de ces milieux. De plus, cette ressource fait face à de nombreuses pressions menaçant sa quantité et sa qualité et, par conséquent, celles des écosystèmes qui en dépendent. Ce n'est que récemment que le rôle des eaux souterraines a été considéré comme essentiel dans l'évolution et la pérennité de ces systèmes, mais, paradoxalement, leur rôle, en tant que vecteur de pollution vers les écosystèmes, demeure sous-étudié. Ce manque de connaissance peut s'expliquer à la fois par le coût et le temps nécessaires aux investigations, mais aussi par le caractère presque unique de chaque GDE.

Parmi les GDEs, ceux situés dans les zones côtières telles que les lagunes se distinguent à la fois par leurs configurations hydrologiques et biologiques variées mais également par leur importance environnementale et socio-économique (Newton et al., 2018; De Wit and Boutin, 2023). Les lagunes côtières sont des écosystèmes avec une définition floue, dont le statut a évolué entre des milieux considérés comme insalubres à combler, a des milieux présentant une forte valeur environnementale et socio-économique à protéger (Ghiotti, 2019; Pérez-Ruzafa et al., 2019).

La Méditerranée présente une forte densité de systèmes lagunaires, soumis à de nombreuses pressions anthropiques. La Corse, qui comporte presqu'une centaine de zones humides, se place comme un observatoire méditerranéen pour l'étude et la compréhension de ces milieux.

En effet, la compréhension du fonctionnement des hydrosystèmes lagunaires qui dépendent des eaux souterraines est un défi de première importance pour pouvoir mettre en place des mesures de gestion durables et adaptées. Cette compréhension nécessite de considérer ces systèmes dans un continuum aquatique, allant de la partie continentale jusqu'à la mer (Leibowitz et al., 2018; De Wit and Boutin, 2023), tout en considérant le bassin versant et les sociétés humaines (Sakamaki et al., 2022), et en tenant compte de toutes les interactions existantes et leurs évolutions spatio-temporelles, au même titre que l'historique des modifications d'occupations des sols.

De par ces interactions à diverses échelles, les GDEs côtiers tendent de plus en plus à être considérés comme des socio-hydro-éco-systèmes, qui nécessitent des investigations multidisciplinaires pour en saisir toute la complexité. Néanmoins, ces types d'études sont encore très marginales mais constituent la meilleure perspective d'amélioration des connaissances sur le fonctionnement des GDEs.

Un effort de considération des GDEs dans les textes réglementaires de plusieurs pays est à souligner. Cependant, la mise en place d'actions concrètes fait souvent défaut (Rohde et al., 2017). Certains textes, comme la DCE, excluent les lagunes de petites tailles. Or, à ce jour, il n'a pas été mis en évidence de différences majeures entre les petits et les grands systèmes. Les petits systèmes présentent même souvent des dynamiques plus rapides, les rendant plus vulnérables aux pressions croissantes et aux effets du changement climatique, apparaissant comme des sentinelles face à ces changements (Doughty et al., 2019; Ligorini et al., 2023).

1.Le développement d'une méthodologie transposable aux GDEs côtiers

Les différents travaux menés sur cinq hydrosystèmes lagunaires méditerranéens bien distincts ont permis de développer une méthodologie visant à caractériser le fonctionnement des hydrosystèmes par l'étude des flux de pollutions qui transitent des eaux souterraines vers les écosystèmes qui en dépendent. Cette méthodologie est applicable à tous les GDEs côtiers, indépendamment de leur superficie, de leur dynamique hydrogéologique, ou de leur contexte géologique (chapitres III à IV).

Cette méthodologie repose sur la combinaison de trois niveaux de traceurs hydrogéologiques : premièrement, les traceurs dits « classiques » , car ils sont souvent utilisés dans les études et bien maîtrisés, complétés par des traceurs spécifiques adaptés aux problématiques de flux de pollutions sur les sites choisis (les isotopes de l'azote mais aussi le tritium) et enfin, des traceurs nouvellement associés aux précédents, les polluants émergents. Les recherches sur les traceurs alternatifs des eaux souterraines ont récemment mis en évidence la pertinence d'utiliser les polluants émergents pour l'identification des sources de pollutions, actuelles ou passées (McCance et al., 2018). Malgré cette avancée, très peu d'études à ce jour combinent les traceurs conventionnels avec des traceurs de temps de résidence des eaux souterraines et les polluants émergents (McCance et al., 2018, 2020) permettant de contraindre plus précisément les flux de pollutions, leur origine, leur comportement et les impacts dérivés sur le court, moyen et long terme.

Ces combinaisons indiquent qu'il est impossible de dissocier le fonctionnement hydrogéologique de l'empreinte anthropique sur les eaux souterraines et les écosystèmes associés. Cela concerne toutes les sources de pollution liées aux activités humaines menées à l'échelle des bassins versants (agriculture et élevage, industries, urbanisation), mais également les modifications d'occupation des sols et les scénarii climatiques (David et al., 2019; Seidenfaden et al., 2022).

La seconde innovation de cette méthodologie réside dans son caractère transdisciplinaire, impliquant des interactions étroites entre la sociologie (chapitre III) et l'écologie (chapitre IV) ne se limitant pas à un partage d'informations et de résultats mais plutôt à un co-portage de méthodes et de connaissances. En effet, la recherche universitaire fourni, de manière historique, des connaissances sur les transformations rapides que connaissent l'environnement et les sociétés humaines, dans le but de soutenir, entre autres, les politiques publiques dans l'élaboration de réglementations (Lawrence et al., 2022). Cette méthode est aussi prospective car la compréhension du fonctionnement des systèmes s'inscrit dans l'espace et le temps et permet d'anticiper certaines trajectoires, notamment concernant les flux de pollution et le devenir des molécules dans les masses d'eau, et d'anticiper les problématiques futures.

C'est pourquoi sans l'implémentation de la socio-hydrogéologie et des études croisées avec l'écologie, la caractérisation du fonctionnement des hydrosystèmes lagunaires étudiés aurait été incomplète, et il n'aurait pas été possible de proposer des suggestions afin d'améliorer les mesures de gestion et de protection de écosystèmes tributaires des eaux souterraines de Méditerranée.



Figure 33: Schèma de synthèse de la méthodologie utilisée au cours de ces travaux de thèse, montrant son caractère transposable et transdisciplinaire

2.Lien entre la qualité des eaux souterraines et la dégradation des milieux

La compréhension du fonctionnement des GDEs implique une estimation, même partielle, du degré de dépendance de ces systèmes aux eaux souterraines (Engesgaard et al., 2020; Coluccio et al., 2021). En effet, les systèmes étudiés ont montré une dépendance au moins saisonnière et plus ou moins marquée en fonction de la taille du bassin versant et de sa dynamique hydrogéologique (chapitres III à V).

À l'heure actuelle, la plupart des études menées sur les flux de pollutions vers les écosystèmes côtiers tendent, de plus en plus, à considérer la dépendance aux eaux souterraines. Cependant, un manque de causalité entre les sources de dégradation associées aux activités humaines et la qualité des GDEs côtiers persiste. En effet, le rôle potentiel des eaux souterraines en tant que vecteurs de pollution vers les écosystèmes tributaires reste en marge dans les études scientifiques, en partie à cause de la difficulté à observer et quantifier ces flux (Balestrini et al., 2021).

À travers l'étude des flux de pollution et par la diversité des traceurs employés, deux niveaux de pollution dans les eaux souterraines ont été considérés : les pollutions récentes et les pollutions héritées des usages et activités passées à l'échelle des bassins versants (legs de pollution). L'utilisation combinée des isotopes stables de l'azote, des polluants émergents et du tritium ont permis de mettre en évidence des différences temporelles dans les pollutions identifiées (McCance et al., 2020) (chapitres III à V), agricoles et domestiques. Ainsi, dans ce contexte, il est important d'intégrer et d'étudier les évolutions spatio-temporelles de l'occupation des sols sur un site donné, notamment pour anticiper les problématiques futures et

les trajectoires des flux de pollutions vers les GDEs. En effet, la capacité d'archivage des eaux souterraines et la persistance des polluants dans le sol et les environnements aquatiques présentent des temporalités bien plus longues que les changements d'occupation des sols à l'échelle des bassins versants qui sont rapides, surtout en zones littorales (Sterzel et al., 2020). Il apparaît donc primordial, dans l'étude du fonctionnement des GDEs côtiers par les flux de pollution, de prendre en compte le continuum bassin versant – masses d'eau (de surface, souterraines, lagunaires) – mer et de considérer toutes les interactions (Alcolea et al., 2019). Cette échelle de travail peut s'avérer complexe à envisager dans la mesure où l'emprise du bassin versant ne correspond pas toujours à l'emprise du bassin hydrogéologique, ni au découpage administratif des territoires.



Figure 34: Schèma des liens existants entre la qualité des GDEs, l'occupation des sols à l'échelle du bassin versant et la qualité des eaux souterraines

3. Pertinence de la socio-hydrogéologie

La mise en place de l'approche socio-hydrogéologique, développée dans le chapitre III, a permis une identification précise des sources de pollutions sur le GDE de la lagune de Biguglia qui n'étaient que supposées jusqu'alors. Les données sociales ont permis de porter les
interprétations hydrogéologiques au-delà des analyses et apparaissent comment un outil pertinent dans les investigations scientifiques (Baran et al., 2021).

Cependant, l'approche, qui repose sur un concept développé récemment (Re, 2015), présente certaines limites dont il faut tenir compte et pouvant induire des biais dans les interprétations.

En effet, l'approche socio-hydrogéologique repose sur une enquête de terrain menée au moyen d'un questionnaire développé spécifiquement pour le site d'étude. Ainsi, la diffusion de ce questionnaire auprès des propriétaires d'ouvrages (puits, forages) repose sur le volontariat, la disponibilité et l'intérêt pour l'étude des interrogés. Certaines personnes ont refusé de répondre au questionnaire évoquant au moins un de ces trois arguments. De plus, une seule personne par point de prélèvement répond au questionnaire et ce, à un instant T. Ce paramètre ne peut pas garantir la précision des informations recueillies car la personne ne possède pas forcément tous les éléments de réponse ou la mémoire nécessaire pour donner des informations qui sont invérifiables dans la plupart des cas. De plus, certains interrogés peuvent être malhonnêtes dans leurs réponses, mettant en défaut la fiabilité et l'exploitation du témoignage.

Souvent, cette approche rend possible l'identification des flux de pollution récents par le renseignement du système d'assainissement qui existe à proximité du point échantillonné principalement, ou des activités pratiquées sur la parcelle. Cependant, concernant l'identification des sources de pollution passés et donc de l'origine des legs, l'approche est plus difficile. En effet, cela nécessite d'interroger la bonne personne, qui possède la mémoire des changements d'occupation des sols et des activités menées sur sa parcelle ou dans la zone à proximité pour pouvoir remonter aux sources de pollutions émises plusieurs décennies auparavant.

Enfin, la difficulté majeure représente la possibilité de diffuser le questionnaire. C'est une des limites de l'approche mise en avant dans le chapitre V. En effet, la méthode a été transposée sur le site de Le Cesine en Italie, mais, malheureusement, la zone, qui est principalement agricole, ne comporte que très peu d'infrastructures et pas d'habitations permanentes. Il était ainsi difficile de diffuser le questionnaire à la population locale. Seul, le personnel du centre de visite et une famille d'agriculteurs ont pris le temps de répondre à ce questionnaire, cependant, cet échantillon n'était pas suffisamment représentatif, mais néanmoins utile localement à l'échelle de la parcelle.

Ce travail sur Biguglia à mis en exergue des points importants sur l'appropriation des connaissances hydrogéologiques locales par la population. Trois aspects majeurs sont ressortis de l'enquête de terrain : en premier lieu, le fait que les eaux souterraines soient considérées dans une moindre mesure par rapport aux eaux de surface, et ce, d'une manière générale (dans les politiques de gestions, les médias et la presse, l'enseignement, la sensibilisation à l'environnement). Cette différence peut s'expliquer par le caractère invisible des eaux souterraines et par le manque de connaissance et d'information qui pèsent sur la ressource.

Le second point, qui découle du premier, concerne la difficulté, pour la communauté scientifique, de communiquer sur les résultats obtenus et sur les avancées scientifiques ainsi que sur les nouvelles connaissances locales. En effet, ces informations restent souvent dans un cercle fermé et ne sont pas accessibles ou compréhensibles facilement pour tous. Ce défaut n'est pas nouveau et avait déjà été relevé auparavant (Boreux et al., 2009; Re, 2015).

En dernier lieu, la population locale s'est montrée volontaire pour intégrer et participer aux investigations scientifiques ainsi qu'aux mesures de gestions locales. Cette volonté indique un besoin de connaissance et de sensibilisation qui, aujourd'hui encore, fait défaut sur la question des eaux souterraines.

Le questionnaire a également été soumis aux gestionnaires locaux ; leur participation a principalement mis en évidence un manque de connaissance sur l'hydrosystème et son fonctionnement en lien avec une difficulté de communication avec la communauté scientifique, mais également des gestionnaires entre eux. Chaque organisme travaille sur des problématiques sans forcément communiquer, même si des réunions entre les parties prenantes sont régulièrement organisées, une lacune persiste à ce niveau.



Socio-hydrogéologie

Figure 35: Synthèse des avantages et inconvénients résultant de la mise en place d'une approche sociohydrogéologique

4. Vers une gestion durable et intégrée des hydrosystèmes lagunaires méditerranéens

Au regard des pays membres de l'Union Européenne, la France se place comme un exemple dans l'application de la DCE et dans la mise en place de nombreuses mesures de gestion et de protection (Rowbottom et al., 2022). En dépit de leur grande importance environnementale, économique et sociale, les zones humides littorales subissent une dégradation rapide et leur disparition à l'échelle mondiale, comme en Méditerranée, est observée depuis les années 1970. Ce constat amène à un besoin croissant de mesures de gestion et de protection optimales et durables pour ces milieux qui prennent en considération leur fonctionnement hydrogéologique, mais ce besoin fait encore face à des enjeux complexes.

En effet, des ajustements dans les mesures de protection et de suivi des zones humides littorales peuvent être envisagés, tant au niveau de la gouvernance que de la gestion. D'une manière générale, les politiques publiques sont cadrées par une gestion des masses d'eau continentales qui ne se prête pas aux hydrosystèmes lagunaires. Les cadres, telles que la DCE et les déclinaisons nationales, présentent une généralisation des indicateurs de bon état, mais sont finalement assez peu précis car pas ou peu adaptés aux spécificités des hydrosystèmes lagunaires. De plus, les échelles de gestion considérées ne sont pas toujours pertinentes. En effet, comme mis en évidence dans ce travail de thèse, le bassin versant apparait comme l'échelle de travail la plus pertinente car elle prend en compte les interactions entre les différents compartiments (eaux de surface, souterraines, lagunaires) (Bertrand et al., 2014). Cette définition de la « bonne » échelle de travail est d'autant plus difficile car le découpage des bassins versants ne correspond pas forcément au bassin hydrogéologique, ni au découpage administratif (Ghiotti, 2019). Cela implique donc de considérer des aires de travail assez larges. Toujours d'un point de vue spatio-temporel, la gestion des GDEs côtiers nécessite peut-être de repenser la temporalité des politiques publiques en envisageant de passer des politiques curatives à palliatives (Becerra and Roussary, 2008), avec une réelle volonté prospective de gérer les flux de pollutions et les conséquences associées, avant que cela ne se produise.

Un autre enjeu majeur de la gestion durable des GDEs côtiers porte sur le manque de connaissances approfondies sur leur fonctionnement et leurs dynamiques. C'est particulièrement vrai pour les GDEs de petites surfaces, qui sont plus lésés malgré leur supériorité numérique, en comparaison aux plus grands systèmes de Méditerranée (chapitre IV). Mais, les grands systèmes peuvent également présenter des difficultés de compréhension de leur fonctionnement. Cette problématique rend complexes les stratégies de gestion pour les GDEs côtiers. Ainsi, pour combler ces lacunes, les approches transdisciplinaires apparaissent comme les plus pertinentes (chapitres III, IV). Néanmoins, ces approches sont difficiles à mettre en place, ne serait-ce qu'au niveau local, et nécessitent des moyens humains, techniques et financiers assez lourds, mais également beaucoup de temps (Roll and Halden, 2016).

De cette interdisciplinarité découle la nécessité du transfert de connaissances et de compétences entre la communauté scientifique, les gestionnaires et la population, mais aussi les élus et les politiques, pour pouvoir proposer des mesures de gestion et de gouvernances opérationnelles (Olesk et al., 2019). D'autres freins à la gestion optimale des systèmes peuvent être soulevés comme la complexité et les délais de mise en place des procédures de gouvernance qui gagneraient à être simplifiées (délais d'élaboration des SDAGE et SAGE), le besoin de territorialiser les indicateurs et le manque d'ouverture des instances de gouvernance à la communauté scientifique.

De la part de la communauté scientifique, ce transfert peut se faire au moyen d'une large vulgarisation des travaux durant des journées dédiées, comme des journées recherche et société par exemple, où différents acteurs sont réunis.

D'un point de vue opérationnel, la méthodologie présentée dans cette thèse peut totalement être mise à la disposition des gestionnaires, en tant qu'indicateurs de suivi supplémentaires de la qualité des masses d'eau. Cependant, cela nécessiterait la rédaction d'un document stratégique en lien avec les documents cadres, où toutes les étapes, allant de la stratégie d'échantillonnage sur les bassins versants au coût de chaque analyse, devrait être renseignées. Ce travail nécessiterait, en amont, une enquête auprès des gestionnaires locaux afin de connaitre leur avis par rapport à ces propositions de nouveaux indicateurs de suivi, également pour co-porter la stratégie et assurer le courtage des connaissances (Munerol et al., 2013).

Le développement de réglementations régionales, basées sur des connaissances approximatives ou insuffisantes sur le fonctionnement des GDEs côtiers, mène à des incohérences de gestion qui se répercutent à l'échelle locale. En parallèle, le cadre juridique des lagunes, particulièrement, ne rend pas leur gestion facile, puisque leur définition est toujours en évolution (De Wit, 2011). Les lagunes n'ont donc pas de définition précise et souvent la définition scientifique ne correspond pas à la définition légale (Cizel, 2017b; Ghiotti, 2019; Latron et al., 2022). Cela entraine une accumulation de normes de gestion. En effet, à l'heure actuelle, les lagunes sont concernées par cinq directives différentes (Ghiotti, 2019). À ces directives s'ajoutent des statuts de protection, mais sans pour autant que des mesures de gestion efficientes et contraignantes soient mises en place. Ces milieux sont donc à la croisée entre de multiples normes de gestion, ce qui nécessite des connaissances et des efforts de coordination entre les différents acteurs, ce qui est d'autant plus difficile que ces milieux présentent souvent des usages socio-économiques (pêche, aquaculture, tourisme...).

Les défis de gestion des GDEs côtiers doivent aussi s'inscrire dans un contexte de changement climatique. En effet, les tendances globales suggèrent, pour les régions sous climat sec et aride, que les précipitations seront plus intenses en période automnale, conduisant à un lessivage des sols ayant des impacts de l'ordre de l'eutrophisation et de la pollution sur les GDEs.

L'augmentation du niveau de la mer entraîne des intrusions salines dans les aquifères côtiers, induisant plus d'échanges avec l'eau de mer dans les lagunes, augmentant leur salinité et bouleversant les communautés phytoplanctoniques.

Ainsi, il est nécessaire de s'interroger sur la façon dont les politiques de gestion intègrent ces futures modifications et comment elles se positionnent sur des systèmes potentiellement voués à disparaitre. Différents scenarii et projections sont élaborés sur les évolutions climatiques et leurs conséquences sur les milieux qui sont considérés dans les documents de gouvernance. Des calculs du degré d'exposition et de vulnérabilité des territoires face au changement climatique

ont été faits et, face aux grandes tendances, des actions proportionnelles à cette vulnérabilité sont financées et mises en place dans le but de rendre ces systèmes plus résilients (Comité de bassin Corse, 2018). L'évaluation de ces actions est inscrite au programme de mesure des SDAGE. Les politiques de gestion se veulent ainsi adaptatives, basées sur les travaux de recherche qui apportent des connaissances sur la situation actuelle et qui permettent de mesure ces changements.



PRÉSERVATION DES GDEs ET DE LEURS SERVICES ÉCOSYSTÈMIQUES

GESTION OPTIMALE ET DURABLE

Figure 36: Schèma des principaux freins et défis à la mise en place de politiques de gestion durables et intégrées aux GDEs Méditerranéens

La problématique générale de ces travaux de thèse est d'améliorer la compréhension du fonctionnement des hydrosystèmes lagunaires méditerranéens qui sont tributaires des eaux souterraines et de statuer sur leur état qualitatif par l'identification des flux de pollution menaçant ces GDEs. Ces travaux ont pour ambition d'appuyer les politiques publiques dans la mise en place de mesures de gestion durables et adaptées à ces zones humides.

Ces travaux de recherche ont permis d'apporter de nouveaux éléments scientifiques à l'échelle de la Méditerranée. En effet, cette thèse répond à un besoin de connaissances territoriales sur le fonctionnement des hydrosystèmes lagunaires méditerranéens, notamment des systèmes de petites surfaces sur lesquels aucune connaissance hydrogéologique n'était disponible. Ces résultats enrichissent la communauté scientifique, les gestionnaires locaux et la population locale, et s'inscrivent dans la continuité des travaux précédemment menés, en hydrogéologie comme en écologie. Au-delà de l'application régionale, les résultats et la méthodologie mise en place dans ces travaux sont transposables sur tout hydrosystème côtier sous climat aride à semi-aride.

À travers l'approche socio-hydrogéologique mise en place sur la lagune de Biguglia, présentée en **chapitre III**, il a été possible d'identifier l'origine des sources de pollutions agricoles et domestiques sur la plaine alluviale de la Marana, mises en évidence par les précédents travaux menés au sein du laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse. Le questionnaire et l'enquête de terrain ont permis de caractériser la pollution agricole comme étant très locale, à l'échelle de la parcelle mettant en évidence la capacité d'archivage de l'aquifère avec l'identification de legs de pesticides et azotés, et le rôle joué par les eaux souterraines en tant que vecteurs de pollution vers la lagune de Biguglia. La pollution domestique est diffuse sur la plaine, principalement liée aux fuites de réseau d'assainissement dans la partie nord et aux fosses septiques dans la partie sud. Cette pollution domestique présente des molécules avec un temps de résidence plus court dans les milieux aquatiques, mais constitue un apport continu lié aux habitudes de consommation de la population sur le bassin versant.

Globalement, la méthodologie utilisée apparaît comme facilement transposable sur d'autres GDEs et met en évidence la nécessité d'enquêter sur la population locale, les pratiques passées et présentes d'utilisation des sols et de recouper les données hydrogéologiques et sociales afin de bien comprendre le comportement de l'hydrosystème et d'évaluer correctement les sources de contaminants. L'analyse socio-économique a permis d'établir une connexion sans précédent entre trois niveaux d'acteurs différents : la population locale, les gestionnaires locaux et la communauté scientifique, dans le but d'assurer un système de gestion cohérent et homogène impliquant des institutions et des autorités agissant à différentes échelles sur la base du partage des connaissances, afin de promouvoir la gestion durable des ressources en eaux souterraines, des masses d'eau de surface et zones humides associées.

Les investigations menées sur les hydrosystèmes de petites surfaces du sud de la Corse ont permis la mise en place d'une approche transdisciplinaire hydro-écologique, objet du **chapitre IV**.

Ces hydrosystèmes, de par leur taille sont particulièrement vulnérables, car non pris en compte dans la DCE. Aussi, le manque de connaissance sur leur fonctionnement complique la mise en

place des mesures de gestion adéquates. Afin de combler ces lacunes à l'échelle insulaire, un suivi hydro-écologique inédit a été mené sur trois petits bassins versants : Arasu, Santa Ghjulia et Balistra. Tous trois présentent des tailles et des niveaux d'urbanisation différents. Les résultats de l'approche transdisciplinaire ont décrit, pour la première fois, le fonctionnement hydro-écologique des systèmes et ont identifié les polluants présents dans les masses d'eau ainsi que leurs sources d'émission. Les traceurs hydrogéologiques classiques ont caractérisé les trois lagunes comme des GDEs recevant des apports d'eau souterraine variant selon la saison, mais toujours perceptibles. Ces systèmes ont un comportement hydrogéologique très dynamique et réagissent rapidement aux précipitations. Ce comportement rapide induit une absence d'archivage des molécules sur le temps long, au profit de flux directs. Arasu et Santa Ghjulia sont concernés par une pollution principalement d'origine domestique associée aux effluents d'eaux usées et aux fosses septiques. Peu de pesticides ont été identifiés sur les bassins versants, en raison de la faible intensité des pratiques agricoles, mais leur présence peut être reliée aux activitiés dans les jardins privés de particuliers.

L'hydrosystème de Balistra apparaît moins impacté par des flux de pollution vers la lagune, mais des sources locales de pollution domestique ont été identifiées en amont du bassin versant, dans des hameaux isolés et sans réseau d'assainissement.

Ces molécules domestiques rejoignent les lagunes par l'intermédiaire des eaux souterraines, qui jouent le rôle de vecteur de pollutions. Il est essentiel de considérer ces systèmes en tant que continuum. En effet, les analyses hydrogéologiques croisées aux analyses écologiques sur les masses d'eau lagunaires, notamment les communautés de phytoplancton ainsi que les données sur l'enrichissement en nutriments, montrent des signes de dégradation associés aux impacts anthropiques à l'échelle des bassins versants. Cette méthodologie démontre que les petites lagunes côtières méditerranéennes sont particulièrement vulnérables aux apports terrestres provenant de zones affectées par l'homme, tout comme les grandes lagunes.

Ce travail promeut une méthodologie facilement transposable sur tous les GDEs, sans limite de taille, pour caractériser leur fonctionnement afin d'aider à la mise en œuvre de politiques de gestion durables et combler les connaissances fragmentées sur ces petits systèmes. Les GDEs côtiers sont confrontés à diverses menaces anthropiques qui induisent une transformation de l'occupation des sols, associée à des flux de polluants. La prise en compte des masses d'eau dans un continuum spatio-temporel est essentielle pour la gestion durable des ressources en eau. En effet, comme présenté dans les précédents chapitres, les eaux souterraines peuvent agir comme vecteur de pollution vers les écosystèmes dépendants, menaçant leur état écologique. Dans ce contexte, la transposition de l'approche socio-hydrogéologique multi-traceurs, présentée en **chapitre V**, a prouvé sa pertinence pour l'amélioration les connaissances et le comblement des lacunes sur le fonctionnement hydrogéologique d'un écosystème totalement tributaire des eaux souterraines en domaine carbonaté.

Les traceurs hydrogéologiques « classiques » ont été combinés à des traceurs complémentaires (isotopes des nitrates, tritium) et à des traceurs innovants comme les polluants organiques émergents. Les résultats sur le site italien de Le Cesine indiquent une double pollution affectant les ressources en eaux souterraines et la lagune, d'origine à la fois agricole et domestique. Les

principales sources de nitrates semblent provenir de l'utilisation d'engrais à base de fumier, liée au contexte agricole passé de la région, pour la culture des oliviers. Les engrais d'origine animale étaient appliqués sur les oliveraies en tant que surplus de nutriments sur des sols carbonatés, pauvres et érodés. Les nitrates se sont accumulés dans les eaux souterraines et apparaissent aujourd'hui comme des legs constituant une menace potentielle pour le GDE. En outre, les polluants émergents ont permis de préciser l'origine des sources de pollution plus récentes, d'ordre domestique, en mettant en évidence à la fois des composés récemment infiltrés et rapidement dégradables, liés aux habitudes de consommation humaine. Ces polluants sont également typiques des flux d'eaux usées brutes. Les polluants émergents ont également relevé la présence de pesticides considérés comme des legs à l'échelle européenne (atrazine, simazine). Cette étude est également innovante par la combinaison d'un traceur temporel des eaux souterraines (³H) avec les flux de polluants anthropiques. Elle a permis d'augmenter la chronologie des processus hydrologiques mis en évidence par l'étude des polluants et de préciser le devenir de ces legs.

D'une manière générale, les effets des legs de pollution archivés par les eaux souterraines, liés aux activités passées à l'échelle des bassins versants demeurent sous-étudiés ou même ignorés, conduisant à des préoccupations concernant la résilience et la gestion durable des GDEs, côtiers.

PERSPECTIVES

Dans un premier temps, l'acquisition de connaissances sur le fonctionnement hydro-écologique des hydrosystèmes lagunaires méditerranéens est indispensable pour pouvoir implémenter des mesures de gestion durables. Les investigations scientifiques doivent donc se poursuivre, associant des connaissances empiriques des populations locales et usagers de l'eau avec des suivis scientifiques sur le long terme, particulièrement sur les systèmes encore peu étudiés. Les investigations sur le long terme, comme à Biguglia par exemple, permettent d'avoir du recul sur ces systèmes et d'anticiper leur devenir, notamment au niveau des flux de pollution. Ces suivis favorisent aussi la comparaison des systèmes à l'échelle locale ou méditerranéenne.

Durant ces investigations, un certain nombre de traceurs ont été utilisés pour statuer sur l'état qualitatif des masses d'eau. Ces traceurs pourraient être complétés par d'autres traceurs comme les micro-plastiques. En effet, ces derniers ont souvent été étudiés dans les eaux marines ; ce n'est que récemment que les études sur les micro-plastiques se sont étendues aux eaux de surface et souterraines. Ainsi, de nombreuses lacunes de connaissances demeurent quant à la présence des micro-plastiques dans les ressources souterraines et les écosystèmes associés, mais aussi concernant leurs impacts écologiques et sur la population humaine (Re, 2019; Khant and Kim, 2022; Viaroli et al., 2022).

Afin de compléter les connaissances sur le fonctionnement des hydrosystèmes lagunaires méditerranéens étudiés, la modélisation numérique se place comme une perspective de travail indispensable. La modélisation des systèmes apparaît aujourd'hui comme un outil de partage

de connaissances et de support de discussion entre la communauté scientifique et les différents interlocuteurs. La modélisation engage une vision prospective, avec une diversité de scénarii possibles prenant en compte autant de paramètres que nécessaire. En effet, ces outils peuvent intégrer les différents compartiments hydrogéologiques, écologiques et être confrontés aux investigations de terrain pour vérifier leur pertinence (García-Oliva et al., 2018; Alcolea et al., 2019; Dybowski and Dzierzbicka-Głowacka, 2023).

La modélisation permet aussi d'apporter une dimension quantitative par la réalisation de bilans hydriques sur les aquifères et les flux souterrains rejoignant les GDEs côtiers. Des estimations précises des flux d'eau souterraine sont nécessaires pour quantifier les impacts terrestres sur les GDEs et ainsi améliorer leur gestion (Zhou et al., 2018). Les modèles d'écoulement de flux souterrains sont lourds en calculs mais intègrent des caractéristiques géologiques, géomorphologiques, d'occupation des sols, hydro-climatiques et plusieurs hypothèses flexibles. Des traceurs naturels (comme le radon/radium) peuvent être intégrés dans les modèles pour estimer les flux souterrains totaux (d'eau douce et d'eau salée). Néanmoins, il est parfois difficile de quantifier des sources supplémentaires comme les flux de surface par exemple. Ces modèles présentent encore certaines limites malgré les progrès des dernières années (Sahour et al., 2020; Zghibi et al., 2020).

En parallèle de l'étude du fonctionnement des hydrosystèmes dépendants des eaux souterraines, il apparaît essentiel d'apporter de nouvelles connaissances sur la variabilité spatio-temporelle des apports d'eau du bassin versant, ainsi que les flux de carbone et de matière organique dissoute qui y sont associés. Il s'agit, en effet, d'évaluer la capacité de résilience des services écosystémiques lagunaires de stockage du carbone dans un contexte hydroclimatique en évolution. De nouvelles pistes méthodologiques, permettant d'apporter des éléments de réponse, sont actuellement étudiées au sein du laboratoire d'hydrogéologie de l'UMR CNRS SPE 6134. La caractérisation de la réactivité saisonnière des propriétés physico-chimiques des plans d'eau est en cours sur les petites lagunes de Terrenzana et Stagnolu (Plaine Orientale de la Corse). L'objectif est de produire, en haute résolution et en 3D, des cartes des propriétés physico-chimiques à partir de relevés in situ, assistés par bateau-drone et d'un logiciel dédié en cours de développement au sein du laboratoire. La conductivité électrique est, ici, un paramètre important à cartographier, car elle met en évidence les apports d'eau douce par une baisse du signal lors de la dilution de l'eau saumâtre lagunaire (Santoni et al., 2020; Adyasari et al., 2023). Afin d'appréhender spécifiquement la part d'eau souterraine venant réalimenter les lagunes, le dosage de l'activité en radon-222, un gaz noble radioactif à courte demi-vie (3,8 jours), est réalisé en différents points stratégiques des lagunes. Ce gaz radon est abondant dans les eaux souterraines au contact des roches qui en sont la source ; en retrouver dans les lagunes indique clairement la connectivité de ces dernières avec les aquifères, tout en caractérisant l'intensité de cette connexion au cours des saisons (Guerin et al., 2022).

Les récentes recherches du laboratoire sur les bassins versants et les tourbières montrent le couplage entre cycle de l'eau et cycle du carbone (Juhlke et al., 2019; Schubert et al., 2023; Santoni et al., 2023). Il est ainsi pressenti qu'il puisse en être de même sur les lagunes méditerranéennes : les eaux de surface et souterraines pourraient être des sources de carbone

et, plus largement, de matière organique venant s'ajouter à celles provenant de la mer ou produites dans la lagune (Specchiulli et al., 2018). Le mélange complexe de composés organiques qui en résulte devrait alors influencer les principaux processus biogéochimiques (métabolisme de l'écosystème) à l'origine de la dynamique des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, à l'heure actuelle, peu de connaissances et de travaux sont disponibles concernant l'influence des processus de transfert d'eau terrestre, sur l'évolution temporelle de la qualité, de la quantité et de la distribution des composés organiques dans les lagunes côtières méditerranéennes. Pour cela, une caractérisation spatio-temporelle de la matière organique colorée (cDOM, DOC) par une approche de télédétection (Sentinel-2) couplée aux mesures *in situ* (Algae Torch, sonde BBE) par spectrophotométrie et fuorimétrie est testée sur la lagune d'Urbino (Etes et al., 2023). Il s'agit de relier la quantité et l'origine de cette matière organique avec les processus hydrogéologiques établis. Enfin, la mise en œuvre de mesures de gaz par spectrométrie de masse de terrain (miniRUEDI) permettra d'apporter un éclairage quantifié des flux de gaz à effets de serre (CO₂, CH₄, N₂O...) à l'interface lagune-atmosphère (Wang et al., 2023).

À terme, ces travaux permettront de disposer de connaissances et d'outils permettant d'évaluer l'état et les perspectives évolutives sous contraintes anthropiques et climatiques de la fonction de stockage du carbone des lagunes méditerranéennes.

Récemment, les Solutions fondées sur la Nature (SfN), ou plus spécifiquement pour les eaux souterraines les infrastructures naturelles fondées sur les eaux souterraines, connaissent un véritable essor (Thorslund et al., 2017). Ces solutions peuvent contribuer efficacement à la protection des GDEs en visant à réduire certains impacts anthropiques. En effet, dans le récent « plan d'action pour une gestion résiliente et concertée de l'eau » présenté par le gouvernement français au printemps 2023, 53 mesures concrètes doivent permettre de répondre aux enjeux de sobriété, de disponibilité et de qualité de l'eau à l'échelle nationale. Parmi les projets d'opération, 70 SfN doivent être engagées pour la restauration des zones humides, des cours d'eau et pour la renaturation.

À titre d'exemple, les infrastructures naturelles fondées sur les eaux souterraines peuvent correspondre à des dispositifs locaux de récolte des eaux de pluie et le stockage des eaux souterraines pour contribuer à la résilience hydrique des systèmes littoraux impactés par la salinité ou certains polluants. Ces puits et ces filtres collectent les précipitations saisonnières afin de les rendre disponibles tout au long de l'année. Ces systèmes ont été déployés dans les zones rurales, en concertation avec la population locale ; ils présentent un fort potentiel pour les zones exposées aux inondations et pénuries d'eau (Ahmed et al., 2018).

Dans la même idée que les SfN en collaboration avec les populations locales, les sciences participatives et l'éducation à l'environnement occupent une place de plus en plus importante dans le domaine de la surveillance des eaux douces (Nath and Kirschke, 2023). Les sciences participatives visent à la mise en place d'expériences en matière de surveillance citoyenne des eaux souterraines. Ces apports citoyens permettent une compréhension des systèmes et, dans le même temps, une sensibilisation aux eaux souterraines. Ils intégrent la population locale dans les investigations de recherche scientifiques et s'inscrivent dans la transdisciplinarité

indispensable à l'amélioration des connaissances sur le fonctionnement hydrogéologique des GDEs.

Pour que tous les niveaux d'acteurs continuent d'être sollicités et impliqués dans la connaissance et la préservation des hydrosystèmes lagunaires, la poursuite de rencontres, de plateformes d'échanges, de journées recherche-gestion-sociétés sont primordiales pour le transfert de connaissances et l'harmonisation des mesures de gestion (Ghiotti, 2019; De Wit et al., 2020; Walker, 2020).

- Abascal, E., Gómez-Coma, L., Ortiz, I., Ortiz, A., 2022. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies. Science of The Total Environment 810, 152233. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152233
- Acuña, V., Jorda-Capdevila, D., Vezza, P., De Girolamo, A.M., McClain, M.E., Stubbington, R., Pastor, A.V., Lamouroux, N., von Schiller, D., Munné, A., Datry, T., 2020. Accounting for flow intermittency in environmental flows design. Journal of Applied Ecology 57, 742–753. https://doi.org/10.1111/1365-2664.13590
- Adriaanse, P.I., Boesten, J.J., Crum, S.J., 2013. Estimating degradation rates in outdoor stagnant water by inverse modelling with TOXSWA: a case study with prosulfocarb: Degradation of prosulfocarb in outdoor water. Pest. Manag. Sci. 69, 755–767. https://doi.org/10.1002/ps.3435
- Adyasari, D., Dimova, N.T., Dulai, H., Gilfedder, B.S., Cartwright, I., McKenzie, T., Fuleky, P., 2023. Radon-222 as a groundwater discharge tracer to surface waters. Earth-Science Reviews 238, 104321. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104321
- AFNOR, 2006. Norme guide pour le dénombrement du phytoplancton par microscopie inversée; Méthode Utermöhl. NF EN 15204 (39).
- Ahmed, K.M., Islam, R., Hasan, M., Sultana, S., Groen, K., Tuinhof, K., Winkle, T., Onabolu, B., Akhter, N., Mahmud, M.N., Rahman, M.S., 2018. nature-based, innovative and lowcost solution for disasterresilient drinking water supply in coastal Bangladesh: Using managed aquifer recharge (MAR) to buffer water storage and shield against saltwater ingress.
- AIH, 2015. Resilient cities and groundwater.
- Alcolea, A., Contreras, S., Hunink, J.E., García-Aróstegui, J.L., Jiménez-Martínez, J., 2019. Hydrogeological modelling for the watershed management of the Mar Menor coastal lagoon (Spain). Science of The Total Environment 663, 901–914. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.375
- Aldous, A., Bach, L., 2011. Protecting Groundwater- Dependent Ecosystems: Gaps and Opportunities 4.
- Alfaro, C., Wallace, M., 1994. Origin and classification of springs and historical review with current applications. Geo 24, 112–124. https://doi.org/10.1007/BF00767884
- Ali, B.M., van der Werf, W., Oude Lansink, A., 2021. Assessment of the environmental impacts of Xylella fastidiosa subsp. pauca in Puglia. Crop Protection 142, 105519. https://doi.org/10.1016/j.cropro.2020.105519
- Aligizaki, K., Nikolaidis, G., Katikou, P., Baxevanis, A.D., Abatzopoulos, T.J., 2009. Potentially toxic epiphytic *Prorocentrum* (Dinophyceae) species in Greek coastal waters. Harmful Algae 8, 299–311. https://doi.org/10.1016/j.hal.2008.07.002
- Álvarez-Rogel, J., Barberá, G.G., Maxwell, B., Guerrero-Brotons, M., Díaz-García, C., Martínez-Sánchez, J.J., Sallent, A., Martínez-Ródenas, J., González-Alcaraz, M.N., Jiménez-Cárceles, F.J., Tercero, C., Gómez, R., 2020. The case of Mar Menor eutrophication: State of the art and description of tested Nature-Based Solutions. Ecological Engineering 158, 106086. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.106086
- An, S., Verhoeven, J.T.A., 2019. Wetland Functions and Ecosystem Services: Implications for Wetland Restoration and Wise Use, in: An, S., Verhoeven, J.T.A. (Eds.), Wetlands: Ecosystem Services, Restoration and Wise Use, Ecological Studies. Springer

International Publishing, Cham, pp. 1–10. https://doi.org/10.1007/978-3-030-14861-4_1

- Andreu, V., Gimeno-García, E., Pascual, J.A., Vazquez-Roig, P., Picó, Y., 2016. Presence of pharmaceuticals and heavy metals in the waters of a Mediterranean coastal wetland: Potential interactions and the influence of the environment. Science of The Total Environment, 5th Special Issue SCARCE: River Conservation under Multiple stressors: Integration of ecological status, pollution and hydrological variability 540, 278–286. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.007
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2010. Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd ed., 5th corr. repr. ed. CRC Press, Boca Raton.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture, Ecosystems & Environment 123, 247– 260. https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011
- Armi, Z., Trabelsi, E., Turki, S., Béjaoui, B., Maïz, N.B., 2010. Seasonal phytoplankton responses to environmental factors in a shallow Mediterranean lagoon. Journal of Marine Science and Technology 15, 417–426. https://doi.org/10.1007/s00773-010-0093-y
- ARPA Puglia, 2023. ARPA Puglia Dati Meteo.
- ARPA Puglia, 2021. Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente II CICLO SESSENNALE 2016-2021 [WWW Document]. URL https://www.arpa.puglia.it/pagina2975_ii-ciclo-sessennale-2016-2021.html (accessed 5.31.23).
- Ator, S.W., Blomquist, J.D., Webber, J.S., Chanat, J.G., 2020. Factors driving nutrient trends in streams of the Chesapeake Bay watershed. Journal of Environmental Quality 49, 812–834. https://doi.org/10.1002/jeq2.20101
- Audouit, C., Pasqualini, V., De Wit, R., Flanquart, H., Deboudt, P., Rufin-Soler, C., 2019. Comparing social representation of water quality in coastal lagoons with normative use of ecological indicators. Marine Policy 101, 137–146. https://doi.org/10.1016/j.marpol.2017.08.023
- Avancini, M., Cicero, A.M., Innamorati, M., Magaletti, E., Sertorio Zunini, T., 2006. Guida al riconoscimento del plancton nei mari italiani, Vol. I Fitoplancton, 503 pp., Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare ICRAM. Roma.
- Avenot, H.F., Michailides, T.J., 2007. Resistance to Boscalid Fungicide in Alternaria alternata Isolates from Pistachio in California. Plant Disease 91, 1345–1350. https://doi.org/10.1094/PDIS-91-10-1345
- Baena-Ruiz, L., Pulido-Velazquez, D., Collados-Lara, A.-J., Gómez-Gómez, J.-D., 2021. A Preliminary Lumped Assessment of Pollution Risk at Aquifer Scale by Using the Mean Residence Time. Analyses of Potential Climate Change Impacts. Water 13, 943. https://doi.org/10.3390/w13070943
- Bajocco, S., Raparelli, E., Bregaglio, S., 2023. Assessing the driving role of the anthropogenic landscape on the distribution of the Xylella fastidiosa-driven "olive quick decline syndrome" in Apulia (Italy). Science of The Total Environment 896, 165231. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165231
- Balacco, G., Fiorese, G.D., Alfio, M.R., 2023. Assessment of groundwater nitrate pollution using the Indicator Kriging approach. Groundwater for Sustainable Development 21, 100920. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100920
- Balestrini, R., Delconte, C.A., Sacchi, E., Buffagni, A., 2021. Groundwater-dependent ecosystems as transfer vectors of nitrogen from the aquifer to surface waters in

agricultural basins: The fontanili of the Po Plain (Italy). Science of The Total Environment 753, 141995. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141995

- Bancon-Montigny, C., Gonzalez, C., Delpoux, S., Avenzac, M., Spinelli, S., Mhadhbi, T., Mejri, K., Hlaili, A.S., Pringault, O., 2019. Seasonal changes of chemical contamination in coastal waters during sediment resuspension. Chemosphere 235, 651–661. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.213
- Baran, N., Surdyk, N., Auterives, C., 2021. Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations, molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions. Science of The Total Environment 791, 148137. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148137
- Barbieri, M.V., Peris, A., Postigo, C., Moya-Garcés, A., Monllor-Alcaraz, L.S., Rambla-Alegre, M., Eljarrat, E., López de Alda, M., 2021. Evaluation of the occurrence and fate of pesticides in a typical Mediterranean delta ecosystem (Ebro River Delta) and risk assessment for aquatic organisms. Environmental Pollution 274, 115813. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115813
- Barnes, R.S.K., 2001. Lagoons, in: Steele, J.H. (Ed.), Encyclopedia of Ocean Sciences. Academic Press, Oxford, pp. 1427–1438. https://doi.org/10.1006/rwos.2001.0091
- Barnes, R.S.K., 1980. Coastal Lagoons. CUP Archive.
- Barron, O.V., Emelyanova, I., Van Niel, T.G., Pollock, D., Hodgson, G., 2014. Mapping groundwater-dependent ecosystems using remote sensing measures of vegetation and moisture dynamics. Hydrological Processes 28, 372–385. https://doi.org/10.1002/hyp.9609
- Becerra, S., Roussary, A., 2008. Gérer la vulnérabilité de l'eau potable : une action publique désengagée ? Natures Sciences Sociétés 16, 220–231.
- Becker, R.W., Araújo, D.S., Jachstet, L.A., Ruiz-Padillo, A., do Amaral, B., de Souza, J.E., Müller Athayde, C. de V., Athayde, G.B., Sirtori, C., 2023. Classifying micropollutants by environmental risk in groundwater using screening analysis associated to a hybrid multicriteria method combining (Q)SAR tools, fuzzy AHP and ELECTRE. Science of The Total Environment 892, 164588. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164588
- Belhassan, K., 2021. Water Scarcity Management, in: Vaseashta, A., Maftei, C. (Eds.), Water Safety, Security and Sustainability: Threat Detection and Mitigation, Advanced Sciences and Technologies for Security Applications. Springer International Publishing, Cham, pp. 443–462. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76008-3_19
- Belin, C., Neaud-Masson, N., 2017. Cahier de Procédures REPHY. Document de prescription. Version 1. Ifremer, Nantes.
- Bernard, M., Boutry, S., Lissalde, S., Guibaud, G., Saüt, M., Rebillard, J.-P., Mazzella, N., 2019. Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed. Science of The Total Environment 651, 684–695. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.202
- Bertrand, G., Goldscheider, N., Gobat, J.-M., Hunkeler, D., 2012. Review: From multi-scale conceptualization to a classification system for inland groundwater-dependent ecosystems. Hydrogeol J 20, 5–25. https://doi.org/10.1007/s10040-011-0791-5
- Bertrand, G., Siergieiev, D., Ala-Aho, P., Rossi, P.M., 2014. Environmental tracers and indicators bringing together groundwater, surface water and groundwater-dependent ecosystems: importance of scale in choosing relevant tools. Environ Earth Sci 72, 813–827. https://doi.org/10.1007/s12665-013-3005-8
- Biddau, R., Cidu, R., Da Pelo, S., Carletti, A., Ghiglieri, G., Pittalis, D., 2019. Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems: Assessing spatial and temporal

variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools. Science of The Total Environment 647, 1121–1136. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.007

- Bierkens, M.F.P., Wada, Y., 2019. Non-renewable groundwater use and groundwater depletion: a review. Environ. Res. Lett. 14, 063002. https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab1a5f
- Boreux, V., Born, J., Lawes, M.J., 2009. Sharing Ecological Knowledge: Opportunities and Barriers to Uptake: Introduction: Sharing Ecological Knowledge. Biotropica 41, 532–534. https://doi.org/10.1111/j.1744-7429.2009.00574.x
- Boulton, A.J., 2020. Editorial: Conservation of groundwaters and their dependent ecosystems: Integrating molecular taxonomy, systematic reserve planning and cultural values. Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems 30, 1–7. https://doi.org/10.1002/aqc.3268
- Boumaiza, L., Chesnaux, R., Drias, T., Walter, J., Huneau, F., Garel, E., Knoeller, K., Stumpp, C., 2020. Identifying groundwater degradation sources in a Mediterranean coastal area experiencing significant multi-origin stresses. Science of The Total Environment 746, 141203. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141203
- Boumaiza, L., Walter, J., Chesnaux, R., Huneau, F., Garel, É., Erostate, M., Johannesson, K.H., Vystavna, Y., Bougherira, N., Bordeleau, G., Stotler, R.L., Blarasin, M., Gutiérrez, M., Knöller, K., Stumpp, C., 2022. Multi-tracer approach to understand nitrate contamination and groundwater-surface water interactions in the Mediterranean coastal area of Guerbes-Senhadja, Algeria. Journal of Contaminant Hydrology 251, 104098. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104098
- British Geological Survey, 2008. Groundwater Information sheet, the impact of industrial activity.
- Brundtland, G.H., Khalid, S., Agnelli, S., Al-Athel, B., Chidzero, L., Fadika, V., Hauff, I., Lang, M., Shijun, M.M., de Botero, M., Singh, M., Okita, 1987. Report of the world commission on environment and development: Our common future ('Brundtland report'). Environmental Conservation 14: 291–294. (No. 14).
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Kahle, M., Müller, M.D., Poiger, T., 2009. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. Environ Sci Technol 43, 4381–4385. https://doi.org/10.1021/es900126x
- Burnett, W.C., Dulaiova, H., Stringer, C., Peterson, R., 2006. Submarine Groundwater Discharge: Its Measurement and Influence on the Coastal Zone. Journal of Coastal Research 4.
- 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
- Caldararu, A., Rosati, I., Barbone, E., Georgescu, L., Iticescu, C., Basset, A., 2010. Implementing european Water Framework Directive: uncertainty degree of metrics for macroinvertebrates intransitional waters. Environmental engineering and management journal 9, 1259:1267.
- Camacho, A., Peinado, R., Santamans, A.C., Picazo, A., 2012. Functional ecological patterns and the effect of anthropogenic disturbances on a recently restored Mediterranean coastal lagoon. Needs for a sustainable restoration. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Research and Management for the conservation of coastal lagoon ecosystems 114, 105–117. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.04.034
- Capolupo, M., Franzellitti, S., Kiwan, A., Valbonesi, P., Dinelli, E., Pignotti, E., Birke, M., Fabbri, E., 2017. A comprehensive evaluation of the environmental quality of a coastal lagoon (Ravenna, Italy): Integrating chemical and physiological analyses in mussels as

a biomonitoring strategy. Science of The Total Environment 598, 146–159. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.119

- Caracuta, V., 2020. Olive growing in Puglia (southeastern Italy): a review of the evidence from the Mesolithic to the Middle Ages. Veget Hist Archaeobot 29, 595–620. https://doi.org/10.1007/s00334-019-00765-y
- Carol, E., Galliari, M.J., Santucci, L., Nuñez, F., Faleschini, M., 2023. Assessment of groundwater-driven dissolved nutrient inputs to coastal wetlands associated with marshcoastal lagoons systems of the littoral of the outer Río de la Plata estuary. Science of The Total Environment 885, 163942. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163942
- Carrión-Mero, P., Morante-Carballo, F., Vargas-Ormaza, V., Apolo-Masache, B., Jaya-Montalvo, M., 2021. A Conceptual Socio-Hydrogeological Model Applied to Sustainable Water Management. Case Study of the Valdivia River Basin, Southwestern Ecuador. IJSDP 16, 1275–1285. https://doi.org/10.18280/ijsdp.160708
- Cartwright, I., Weaver, T.R., Cendón, D.I., Fifield, L.K., Tweed, S.O., Petrides, B., Swane, I., 2012. Constraining groundwater flow, residence times, inter-aquifer mixing, and aquifer properties using environmental isotopes in the southeast Murray Basin, Australia. Applied Geochemistry, 13th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI -13) 27, 1698–1709. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.006
- Casciotti, K.L., Sigman, D.M., Hastings, M.G., Böhlke, J.K., Hilkert, A., 2002. Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method. Anal. Chem. 74, 4905–4912. https://doi.org/10.1021/ac020113w
- Castaño, S., de la Losa, A., Martínez-Santos, P., Mediavilla, R., Santisteban, J.I., 2018. Longterm effects of aquifer overdraft and recovery on groundwater quality in a Ramsar wetland: Las Tablas de Daimiel National Park, Spain. Hydrological Processes 32, 2863– 2873. https://doi.org/10.1002/hyp.13225
- Castaño-Ortiz, J.M., Gil-Solsona, R., Ospina-Alvarez, N., García-Pimentel, M.M., León, V.M., Santos, L.H.M.L.M., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., 2023. Bioaccumulation and fate of pharmaceuticals in a Mediterranean coastal lagoon: Temporal variation and impact of a flash flood event. Environmental Research 228, 115887. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115887
- Cataudella, S., Crosetti, D., Massa, F., 2015. Mediterranean coastal lagoons: sustainable management and interactions among aquaculture, capture fisheries and the environment. Studies and Reviews General Fisheries Commission for the Mediterranean. No 95. Rome, FAO. 2015. GFCM Studies and Reviews 95.
- Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Blavoux, B., 2001. Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean Region at three different time scales. Geophys. Res. Lett. 28, 1215–1218. https://doi.org/10.1029/2000GL012407
- Cerdà, A., 2001. Effects of rock fragment cover on soil infiltration, interrill runoff and erosion. European Journal of Soil Science 52, 59–68. https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00354.x
- Chatzistathis, T., Tsiolis, A., Papaioannou, A., Tsirakoglou, V., Molassiotis, A., 2016. Can sustainable management models for olive groves adequately satisfy their nutritional needs? Scientia Horticulturae 207, 48–56. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.04.036
- Chen, N., Valdes, D., Marlin, C., Blanchoud, H., Guerin, R., Rouelle, M., Ribstein, P., 2019.
 Water, nitrate and atrazine transfer through the unsaturated zone of the Chalk aquifer in northern France. Sci Total Environ 652, 927–938. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.286
- Chiloane, C., Dube, T., Shoko, C., 2022. Impacts of groundwater and climate variability on terrestrial groundwater dependent ecosystems: a review of geospatial assessment

approaches and challenges and possible future research directions. Geocarto International 37, 6755–6779. https://doi.org/10.1080/10106049.2021.1948108

- Cizel, O., 2017a. Zones humides : l'évolution du cadre juridique.
- Cizel, O., 2017b. Zones humides : l'évolution du cadre juridique. Sciences Eaux & Territoires Numéro 24, 22–27. https://doi.org/10.3917/set.024.0022
- Clark, I., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrology. Lewis Publishers 328.
- Clifton, C., Cossens, B., McAuley, C., 2007. A Framework for assessing the environmental water requirements of groundwater dependent ecosystems, report prepared for Land and Water Australia.
- Cloern, J.E., 1999. The relative importance of light and nutrient limitation of phytoplankton growth: a simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment. Aquatic Ecology 33, 3–16.
- Cohen, M.J., Creed, I.F., Alexander, L., Basu, N.B., Calhoun, A.J.K., Craft, C., D'Amico, E., DeKeyser, E., Fowler, L., Golden, H.E., Jawitz, J.W., Kalla, P., Kirkman, L.K., Lane, C.R., Lang, M., Leibowitz, S.G., Lewis, D.B., Marton, J., McLaughlin, D.L., Mushet, D.M., Raanan-Kiperwas, H., Rains, M.C., Smith, L., Walls, S.C., 2016. Do geographically isolated wetlands influence landscape functions? Proceedings of the National Academy of Sciences 113, 1978–1986. https://doi.org/10.1073/pnas.1512650113
- Collectivité de Corse, 2022a. Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion de Eaux du bassin de Corse.
- Collectivité de Corse, 2022b. Les cahiers du tourisme Corse n°13, Bilan de saison 2022 (No. 13).
- Collectivité de Corse, 2022c. Programme de mesures 2022-2027, bassin de Corse. Directive cadre européenne sur l'eau pour le bon état des milieux aquatiques.
- Collectivité de Corse, 2020. Les cahiers du tourisme n°2, Corse.
- Collos, Y., Bec, B., Jauzein, C., Abadie, E., Laugier, T., Lautier, J., Pastoureaud, A., Souchu, P., Vaquer, A., 2009. Oligotrophication and emergence of picocyanobacteria and a toxic dinoflagellate in Thau lagoon, southern France. Journal of Sea Research, Long-term Phytoplankton Time Series 61, 68–75. https://doi.org/10.1016/j.seares.2008.05.008
- Coluccio, K.M., Santos, I.R., Jeffrey, L.C., Morgan, L.K., 2021. Groundwater discharge rates and uncertainties in a coastal lagoon using a radon mass balance. Journal of Hydrology 598, 126436. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126436
- Comité de bassin Corse, 2018. Plan de bassin d'adaptation au changement climatique dans le domaine de l'eau.
- Conant, B., Robinson, C.E., Hinton, M.J., Russell, H.A.J., 2019. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. Journal of Hydrology 574, 609–627. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.050
- Conchon, O., 1978. Quaternary Studies in Corsica (France) | Quaternary Research | Cambridge Core. https://doi.org/10.1016/0033-5894(78)90081-9
- Conchon, O., 1972. Caractères généraux et chronologie relative des alluvions fluviatiles rubéfiées de quelques vallées de Corse orientale. Quaternaire 9, 171–184. https://doi.org/10.3406/quate.1972.1200
- Constant, A., McColl, K., Raude, J., 2020. The Ecology of Protective Behaviors: A Study in New Risk Areas for Mosquito-Borne Diseases. EcoHealth 17, 315–325. https://doi.org/10.1007/s10393-020-01500-0

- Cos, J., Doblas-Reyes, F., Jury, M., Marcos, R., Bretonnière, P.-A., Samsó, M., 2022. The Mediterranean climate change hotspot in the CMIP5 and CMIP6 projections. Earth System Dynamics 13, 321–340. https://doi.org/10.5194/esd-13-321-2022
- Cotecchia, V., 2014. The groundwater and the seawater intrusion in Apulia: from research to the emergency in the safeguard of the water resource.
- Courouble, M., Davidson, N., Dinesen, L., Fennessy, S., Galewski, T., Guelmami, A., Kumar, R., McInnes, R., Perennou, C., Rebelo, L.-M., Robertson, H., Segura-Champagnon, L., Simpson, M., Stroud, D., 2021. Convention on Wetlands. (2021). Global Wetland Outlook: Special Edition 2021. Gland, Switzerland: Secretariat of the Convention on Wetlands.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science 133, 1702–1703. https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702
- Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Mattei, A., Santoni, S., Pasqualini, V., Re, V., 2023. Sociohydrogeological survey and assessment of organic pollutants to highlight and trace back pollution fluxes threatening a coastal groundwater-dependent ecosystem. Science of The Total Environment 165343. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165343
- Cudennec, C., Leduc, C., Koutsoyiannis, D., 2007. Dryland hydrology in Mediterranean regions—a review. Hydrological Sciences Journal 52, 1077–1087. https://doi.org/10.1623/hysj.52.6.1077
- Currell, M., McCance, W., Jones, O.A.H., 2022. Novel molecular tracers for the assessment of groundwater pollution. Current Opinion in Environmental Science & Health 26, 100331. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100331
- David, M., Bailly-Comte, V., Munaron, D., Fiandrino, A., Stieglitz, T.C., 2019. Groundwater discharge to coastal streams – A significant pathway for nitrogen inputs to a hypertrophic Mediterranean coastal lagoon. Science of The Total Environment 677, 142–155. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.233
- De Giorgio, G., Chieco, M., Zuffianò, L.E., Limoni, P.P., Sottani, A., Pedron, R., Vettorello, L., Stellato, L., Di Rienzo, B., Polemio, M., 2018. The Compatibility of Geothermal Power Plants with Groundwater Dependent Ecosystems: The Case of the Cesine Wetland (Southern Italy). Sustainability 10, 303. https://doi.org/10.3390/su10020303
- De Girolamo, A.M., Barca, E., Leone, M., Lo Porto, A., 2022. Impact of long-term climate change on flow regime in a Mediterranean basin. Journal of Hydrology: Regional Studies 41, 101061. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101061
- De Wit, R., 2011. Biodiversity of Coastal Lagoon Ecosystems and Their Vulnerability to Global Change, in: Ecosystems Biodiversity. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/24995
- De Wit, R., Boutin, N., 2023. European LIFE Projects Dedicated to Ecological Restoration in Mediterranean and Black Sea Coastal Lagoons. Environments 10, 101. https://doi.org/10.3390/environments10060101
- De Wit, R., Leruste, A., Le Fur, I., Sy, M.M., Bec, B., Ouisse, V., Derolez, V., Rey-Valette, H., 2020. A Multidisciplinary Approach for Restoration Ecology of Shallow Coastal Lagoons, a Case Study in South France. Frontiers in Ecology and Evolution 8.
- Département de la Haute-Corse, 2012. Plan d'aménagement et de gestion durable: SAGE de l'étang de Biguglia. Conseil général de la Haute-Corse, Corse, France.
- Derolez, V., Soudant, D., Malet, N., Chiantella, C., Richard, M., Abadie, E., Aliaume, C., Bec, B., 2020. Two decades of oligotrophication: Evidence for a phytoplankton community shift in the coastal lagoon of Thau (Mediterranean Sea, France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 241, 106810. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106810

- Devault, D.A., Guillemin, J.-P., Millet, M., Eymery, F., Hulin, M., Merlo, M., 2022. Prosulfocarb at center stage! Environ Sci Pollut Res 29, 61–67. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06928-8
- Dhib, A., Frossard, V., Turki, S., Aleya, L., 2013. Dynamics of harmful dinoflagellates driven by temperature and salinity in a northeastern Mediterranean lagoon. Environmental Monitoring and Assessment 185, 3369–3382. https://doi.org/10.1007/s10661-012-2797-4
- Díaz-García, C., Martínez-Sánchez, J.J., Álvarez-Rogel, J., 2023. Woodchip bioreactors for saline leachates denitrification can mitigate agricultural impacts in mediterranean areas: The Campo de Cartagena-Mar Menor environmental issue. Journal of Environmental Management 331, 117292. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117292
- Döll, P., Hoffmann-Dobrev, H., Portmann, F.T., Siebert, S., Eicker, A., Rodell, M., Strassberg, G., Scanlon, B.R., 2012. Impact of water withdrawals from groundwater and surface water on continental water storage variations. Journal of Geodynamics, Mass Transport and Mass Distribution in the System Earth 59–60, 143–156. https://doi.org/10.1016/j.jog.2011.05.001
- Doody, T.M., Barron, O.V., Dowsley, K., Emelyanova, I., Fawcett, J., Overton, I.C., Pritchard, J.L., Van Dijk, A.I.J.M., Warren, G., 2017. Continental mapping of groundwater dependent ecosystems: A methodological framework to integrate diverse data and expert opinion. Journal of Hydrology: Regional Studies 10, 61–81. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.01.003
- Doughty, C.L., Cavanaugh, K.C., Ambrose, R.F., Stein, E.D., 2019. Evaluating regional resiliency of coastal wetlands to sea level rise through hypsometry-based modeling. Global Change Biology 25, 78–92. https://doi.org/10.1111/gcb.14429
- Douglas, A.R., Murgulet, D., Peterson, R.N., 2020. Submarine groundwater discharge in an anthropogenically disturbed, semi-arid estuary. Journal of Hydrology 580, 124369. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124369
- DREAL Corse, 2013. Réseau de surveillance des produits phytosanitaires de la région Corse, année 2011.
- Duran-Llacer, I., Arumí, J.L., Arriagada, L., Aguayo, M., Rojas, O., González-Rodríguez, L., Rodríguez-López, L., Martínez-Retureta, R., Oyarzún, R., Singh, S.K., 2022. A new method to map groundwater-dependent ecosystem zones in semi-arid environments: A case study in Chile. Science of The Total Environment 816, 151528. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151528
- Dybowski, D., Dzierzbicka-Głowacka, L., 2023. Analysis of the impact of nutrients deposited from the land side on the waters of Puck Lagoon (Gdańsk Basin, Southern Baltic): A model study. Oceanologia 65, 386–397. https://doi.org/10.1016/j.oceano.2022.11.005
- Eamus, D., 2006. Ecohydrology: Vegetation Function, Water and Resource Management. Csiro Publishing.
- Eamus, D., Froend, R., 2006. Groundwater-dependent ecosystems: the where, what and why of GDEs. Aust. J. Bot. 54, 91–96. https://doi.org/10.1071/BT06029
- Eamus, D., Froend, R., Loomes, R., Hose, G., Murray, B., 2006. A Functional methodology for determining the groundwater regime needed to maintain the health of groundwaterdependent vegetation. Australian Journal of Botany 54, 97–114. https://doi.org/10.1071/BT05031
- Eamus, D., Fu, B., Springer, A.E., Stevens, L.E., 2016. Groundwater Dependent Ecosystems: Classification, Identification Techniques and Threats, in: Jakeman, A.J., Barreteau, O., Hunt, R.J., Rinaudo, J.-D., Ross, A. (Eds.), Integrated Groundwater Management.

Springer International Publishing, Cham, pp. 313–346. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23576-9_13

- Eamus, D., Zolfaghar, S., Villalobos-Vega, R., Cleverly, J., Huete, A., 2015. Groundwaterdependent ecosystems: recent insights from satellite and field-based studies. Hydrology and Earth System Sciences 19, 4229–4256. https://doi.org/10.5194/hess-19-4229-2015
- Ebenezer, V., Ki, J.-S., 2014. Quantification of toxic effects of the organochlorine insecticide endosulfan on marine green algae, diatom and dinoflagellate. Indian Journal of Geo-Marine Sciences 43, 393–399.
- Edmunds, W.M., 2009. Geochemistry's vital contribution to solving water resource problems. Applied Geochemistry, IAGC Celebrates 40 Years Selected Papers from the 40th Anniversary Celebration of the International Association of GeoChemistry, Cologne, Germany, August 2007 and the Special Session at the 2007 Goldschmidt Conference in Memory of A. A. Levinson 24, 1058–1073. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.021
- EFSA, P. on P.H. (PLH), 2015. Scientific Opinion on the risks to plant health posed by Xylella fastidiosa in the EU territory, with the identification and evaluation of risk reduction options. EFSA Journal 13. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3989
- Emeis, K.-C., Mara, P., Schlarbaum, T., Möbius, J., Dähnke, K., Struck, U., Mihalopoulos, N., Krom, M., 2010. External N inputs and internal N cycling traced by isotope ratios of nitrate, dissolved reduced nitrogen, and particulate nitrogen in the eastern Mediterranean Sea. J. Geophys. Res. 115, G04041. https://doi.org/10.1029/2009JG001214
- Engesgaard, P., Solvang, I.S., Steiness, M., Kristensen, E., Kragh, T., Duque, C., 2020. Tracing the Spatial Distribution of Whole-Lake Exchange of Groundwater and Lake Water in Low-Hydraulic Gradient Systems Using δ18O and Electrical Conductivity and Uncertain End-Member Mixing Analysis. Water 12, 1608. https://doi.org/10.3390/w12061608
- Erostate, M., 2020. Dynamique spatio-temporelle des flux naturels et anthropiques vers les hydrosystèmes littoraux tributaires des eaux souterraines : Investigations isotopiques et géochimiques pour la compréhension des interactions aquifères-lagune sur le site de Biguglia (Haute-Corse) (These de doctorat). Corte.
- Erostate, M., Ghiotti, S., Huneau, F., Jouffroy, D., Garel, E., Garrido, M., Pasqualini, V., 2022. The challenge of assessing the proper functioning conditions of coastal lagoons to improve their future management. Science of The Total Environment 803, 150052. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150052
- Erostate, M., Huneau, F., Garel, E., Ghiotti, S., Vystavna, Y., Garrido, M., Pasqualini, V., 2020. Groundwater dependent ecosystems in coastal Mediterranean regions: Characterization, challenges and management for their protection. Water Research 172, 115461. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115461
- Erostate, M., Huneau, F., Garel, E., Lehmann, M.F., Kuhn, T., Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Santoni, S., Robert, S., Provitolo, D., Pasqualini, V., 2018. Delayed nitrate dispersion within a coastal aquifer provides constraints on land-use evolution and nitrate contamination in the past. Science of The Total Environment 644, 928–940. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.375
- Erostate, M., Huneau, F., Garel, E., Vystavna, Y., Santoni, S., Pasqualini, V., 2019. Coupling isotope hydrology, geochemical tracers and emerging compounds to evaluate mixing processes and groundwater dependence of a highly anthropized coastal hydrosystem. Journal of Hydrology 578, 123979. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.123979

- Etes, E.C., Santoni, S., Kurtulus, B., Huguet, A., Garel, E., Ligorini, V., Huneau, F., 2023. Dissolved organic matter survey in Mediterranean coastal groundwater-dependent ecosystems from remote sensing and in situ data. 50th IAH Worldwide Groundwater Congress of the International Association of Hydrogeologists.
- European Commission, 2012. Technical report on groundwater dependent terrestrial ecosystems. Technical report. No 6. [WWW Document]. Publications Office of the EU. URL https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f7bd5cf8-c62c-41f6-8138-fe922a1f6410 (accessed 6.16.23).
- European Union, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- Eurostat, 2019. Olive trees cover 4.6 million hectares in the EU.
- Fabres, J., Kurvits, T., Nilsen, R., Pravettoni, R., Agardy, T., 2012. State of the Mediterranean Marine and Coastal Envir-onment. https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3013.2648
- Faggio, G., 1998. Évaluation des potentialités d'acceuil de l'avifaune sur quelques zones humides de la région de Bonifacio (Corse du Sud).
- Fairbairn, D.J., Karpuzcu, M.E., Arnold, W.A., Barber, B.L., Kaufenberg, E.F., Koskinen, W.C., Novak, P.J., Rice, P.J., Swackhamer, D.L., 2016. Sources and transport of contaminants of emerging concern: A two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed. Science of The Total Environment 551–552, 605–613. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.056
- Falkenmark, M., 1979. Main problems of water use and transfer of technology. GeoJournal 3, 435–443. https://doi.org/10.1007/BF00455982
- Famiglietti, J.S., 2014. The global groundwater crisis. Nature Clim Change 4, 945–948. https://doi.org/10.1038/nclimate2425
- FAO, 2023. 2023 FAOSTAT Land, Inputs and Sustainability, Land Use. Rome.
- FAO, 2018. More People, More Food, Worse Water? A Global Review of Water Pollution from Agriculture. Rome/Colombo.
- Fedora, M.A., Beschta, R.L., 1989. Storm runoff simulation using an antecedent precipitation index (API) model. Journal of Hydrology 112, 121–133. https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90184-4
- Ferrara, G., Farrag, K., Brunetti, G., 2012. The effects of rock fragmentation and / or deep tillage on soil skeletal material and chemical properties in a Mediterranean climate. Soil Use and Management 28, 394–400. https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2012.00423.x
- Fischer, A.D., Hayashi, K., McGaraghan, A., Kudela, R.M., 2020. Return of the "age of dinoflagellates" in Monterey Bay: Drivers of dinoflagellate dominance examined using automated imaging flow cytometry and long-term time series analysis. Limnology and Oceanography 65, 2125–2141. https://doi.org/10.1002/lno.11443
- Foster, S., 2020. Global Policy Overview of Groundwater in Urban Development—A Tale of 10 Cities! Water 12, 456. https://doi.org/10.3390/w12020456
- Frommen, T., Moss, T., 2021. Pasts and Presents of Urban Socio-Hydrogeology: Groundwater Levels in Berlin, 1870–2020. Water 13, 2261. https://doi.org/10.3390/w13162261
- García-Oliva, M., Pérez-Ruzafa, Á., Umgiesser, G., McKiver, W., Ghezzo, M., De Pascalis, F., Marcos, C., 2018. Assessing the Hydrodynamic Response of the Mar Menor Lagoon to Dredging Inlets Interventions through Numerical Modelling. Water 10, 959. https://doi.org/10.3390/w10070959
- García-Ruiz, J.M., López-Moreno, J.I., Vicente-Serrano, S.M., Lasanta–Martínez, T., Beguería, S., 2011. Mediterranean water resources in a global change scenario. Earth-Science Reviews 105, 121–139. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.01.006

- Gardner, R.C., Barchiesi, S., Beltrame, C., Finlayson, C., Galewski, T., Harrison, I., Paganini, M., Perennou, C., Pritchard, D., Rosenqvist, A., Walpole, M., 2015. State of the World's Wetlands and Their Services to People: A Compilation of Recent Analyses. https://doi.org/10.2139/ssrn.2589447
- Gardner, R.C., Finlayson, C., 2018. Global Wetland Outlook: State of the World's Wetlands and Their Services to People.
- Garel, E., Huneau, F., Jaunat, J.J., Celle-Jeanton, H., Sebastien, S., Garrido, M., Pasqualini, V., 2016. Groundwater role on the ecological preservation of the Biguglia lagoon (Corsica, France)., in: 35th International Geological Congress. Cape Town, South Africa.
- Garrido, M., Cecchi, P., Collos, Y., Agostini, S., Pasqualini, V., 2016. Water flux management and phytoplankton communities in a Mediterranean coastal lagoon. Part I: How to promote dinoflagellate dominance? Marine Pollution Bulletin 104, 139–152. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.049
- 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
- Genereux, D.P., Hooper, R.P., 1998. Chapter 10 Oxygen and Hydrogen Isotopes in Rainfall-Runoff Studies, in: Kendall, C., McDONNELL, J.J. (Eds.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam, pp. 319–346. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50017-3
- Geri, F., Amici, V., Rocchini, D., 2010. Human activity impact on the heterogeneity of a Mediterranean landscape. Applied Geography 30, 370–379. https://doi.org/10.1016/j.apgeog.2009.10.006
- Ghilardi, M., 2021. Geoarchaeology: Where Geosciences Meet the Humanities to Reconstruct Past Human–Environment Interactions. An Application to the Coastal Areas of the Largest Mediterranean Islands. Applied Sciences 11, 4480. https://doi.org/10.3390/app11104480
- Ghilardi, M., 2020. Lagunes et marais littoraux de Corse. De la Préhistoire à nos jours.
- Ghiotti, S., 2019. Les lagunes et les territoires littoraux d'Occitanie entre inondation, pollution, biodiversité et métropolisation. Sud-Ouest européen. Revue géographique des Pyrénées et du Sud-Ouest 109–128. https://doi.org/10.4000/soe.5428
- Gibson, J.J., Birks, S.J., Edwards, T.W.D., 2008. Global prediction of δ_A and δ^2 H- δ^{18} O evaporation slopes for lakes and soil water accounting for seasonality: Predicting evaporation line slopes. Global Biogeochem. Cycles 22, n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2007GB002997
- Giger, W., Schaffner, C., Kohler, H.-P.E., 2006. Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. Environ. Sci. Technol. 40, 7186–7192. https://doi.org/10.1021/es061565j
- Gil-Márquez, J.M., Andreo, B., Mudarra, M., 2019. Combining hydrodynamics, hydrochemistry, and environmental isotopes to understand the hydrogeological functioning of evaporite-karst springs. An example from southern Spain. Journal of Hydrology 576, 299–314. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.06.055
- Giorgi, F., 2006. Climate change hot-spots. Geophysical Research Letters Vol. 33, L08707. https://doi.org/doi:10.1029/2006GL025734, 2006
- Giri, S., Qiu, Z., 2016. Understanding the relationship of land uses and water quality in Twenty First Century: A review. Journal of Environmental Management 173, 41–48. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.029

- Girones, L., Oliva, A.L., Negrin, V.L., Marcovecchio, J.E., Arias, A.H., 2021. Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling. Marine Pollution Bulletin 172, 112864. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112864
- Glanville, K., Ryan, T., Tomlinson, M., Muriuki, G., Ronan, M., Pollett, A., 2016. A Method for Catchment Scale Mapping of Groundwater-Dependent Ecosystems to Support Natural Resource Management (Queensland, Australia). Environmental Management 57, 432–449. https://doi.org/10.1007/s00267-015-0612-z
- Gle, C., Del Amo, Y., Bec, B., Sautour, B., Froidefond, J.-M., Gohin, F., Maurer, D., Plus, M., Laborde, P., Chardy, P., 2007. Typology of environmental conditions at the onset of winter phytoplankton blooms in a shallow macrotidal coastal ecosystem, Arcachon Bay (France). Journal of Plankton Research 29, 999–1014. https://doi.org/10.1093/plankt/fbm074
- Gleeson, T., Befus, K.M., Jasechko, S., Luijendijk, E., Cardenas, M.B., 2016. The global volume and distribution of modern groundwater. Nature Geosci 9, 161–167. https://doi.org/10.1038/ngeo2590
- 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
- Goberville, E., Beaugrand, G., Sautour, B., Tréguer, P., Somlit, T., 2010. Climate-driven changes in coastal marine systems of western Europe. Marine Ecology Progress Series 408, 129–147. https://doi.org/10.3354/meps08564
- Gonfiantini, R., 1986. ENVIRONMENTAL ISOTOPES IN LAKE STUDIES, in: The Terrestrial Environment, B. Elsevier, pp. 113–168. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42225-5.50008-5
- Goulson, D., 2013. REVIEW: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. J Appl Ecol 50, 977–987. https://doi.org/10.1111/1365-2664.12111
- Grafton, R.Q., Doyen, L., Béné, C., Borgomeo, E., Brooks, K., Chu, L., Cumming, G.S., Dixon, J., Dovers, S., Garrick, D., Helfgott, A., Jiang, Q., Katic, P., Kompas, T., Little, L.R., Matthews, N., Ringler, C., Squires, D., Steinshamn, S.I., Villasante, S., Wheeler, S., Williams, J., Wyrwoll, P.R., 2019. Realizing resilience for decision-making. Nat Sustain 2, 907–913. https://doi.org/10.1038/s41893-019-0376-1
- Grande, E., Visser, A., Oerter, E., Arora, B., Seybold, E.C., Tatariw, C., Braswell, A., Montalvo, M., Zimmer, M., 2023. Flow Directions and Ages of Subsurface Water in a Salt Marsh System Constrained by Isotope Tracing. Estuaries and Coasts 46, 1417– 1437. https://doi.org/10.1007/s12237-023-01237-3
- Guaita-García, N., Martínez-Fernández, J., Barrera-Causil, C.J., Fitz, H.C., 2022. Stakeholder analysis and prioritization of management measures for a sustainable development in the social-ecological system of the Mar Menor (SE, Spain). Environmental Development 42, 100701. https://doi.org/10.1016/j.envdev.2022.100701
- Guerin, A., Santoni, S., Garel, E., Huneau, F., Mattei, A., Pasqualini, V., 2022. Etude du fonctionnement hydrogéologique de petites lagunes méditerranéennes : apports de la cartographie physico-chimique et des outils isotopiques. 5èmes Journées Internationales de Limnologie et d'Océanographie (JILO).
- Guidah Chabi, B., Alassane, A., Kpegli, K.A.R., Lawson, F.M.A., Alassane Zakari, A., Koukpohounsi, B.D., Boukari, O.T., Vouillamoz, J.-M., Yalo, N., Mama, D., Boukari, M., 2023. Characterising groundwater and surface-water interconnections using hydrogeology, hydrochemistry and stable isotopes in the Ouémé Delta, southern Benin. Hydrogeol J 31, 1229–1243. https://doi.org/10.1007/s10040-023-02645-2

- Gutiérrez, M., Biagioni, R.N., Alarcón-Herrera, M.T., Rivas-Lucero, B.A., 2018. An overview of nitrate sources and operating processes in arid and semiarid aquifer systems. Science of The Total Environment 624, 1513–1522. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.252
- Haddeland, I., Heinke, J., Biemans, H., Eisner, S., Flörke, M., Hanasaki, N., Konzmann, M., Ludwig, F., Masaki, Y., Schewe, J., Stacke, T., Tessler, Z.D., Wada, Y., Wisser, D., 2014. Global water resources affected by human interventions and climate change. Proceedings of the National Academy of Sciences 111, 3251–3256. https://doi.org/10.1073/pnas.1222475110
- Hansen, B., Thorling, L., Schullehner, J., Termansen, M., Dalgaard, T., 2017. Groundwater nitrate response to sustainable nitrogen management. Sci Rep 7, 8566. https://doi.org/10.1038/s41598-017-07147-2
- Hasaneen, M.N., 2012. Herbicides: Properties, Synthesis and Control of Weeds. BoD Books on Demand.
- Hatton, T.J., Evans, R., 1998. Dependence of ecosystems on groundwater and its significance to Australia. Canberra, ACT, LWRRDC.
- Heinz, B., Birk, S., Liedl, R., Geyer, T., Straub, K.L., Andresen, J., Bester, K., Kappler, A., 2009. Water quality deterioration at a karst spring (Gallusquelle, Germany) due to combined sewer overflow: evidence of bacterial and micro-pollutant contamination. Environ Geol 57, 797–808. https://doi.org/10.1007/s00254-008-1359-0
- Hillebrand, O., Nödler, K., Licha, T., Sauter, M., Geyer, T., 2012. Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. Water Research 46, 395– 402. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.003
- Hillebrand, O., Nödler, K., Sauter, M., Licha, T., 2015. Multitracer experiment to evaluate the attenuation of selected organic micropollutants in a karst aquifer. Science of The Total Environment 506–507, 338–343. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.102
- Hooper, R.P., 2003. Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry. Water Resources Research 39. https://doi.org/10.1029/2002WR001528
- Hooper, R.P., 2001. Applying the scientific method to small catchment studies: a review of the Panola Mountain experience. Hydrological Processes 15, 2039–2050. https://doi.org/10.1002/hyp.255
- Hoppenrath, M., Elbrachter, M., Drebes, G., 2009. Marine Phytoplankton: Selected Microphytoplankton Species from the North Sea around Helgoland and Sylt. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nagele U. Obermiller). Stuttgart, Germany.
- Horibe, Y., Shigehara, K., Takakuwa, Y., 1973. Isotope separation factor of carbon dioxyde water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. Journal of geophysical Research Vol.78, 2625–2629. https://doi-org.insis.bib.cnrs.fr/10.1029/JC078i015p02625
- Horner, R.A., 2002. A taxonomic Guide to Some Common Marine Phytoplancton. Biopres Ltd. Pp. 195. Bristol, England.
- Houéménou, H., Tweed, S., Dobigny, G., Mama, D., Alassane, A., Silmer, R., Babic, M., Ruy, S., Chaigneau, A., Gauthier, P., Socohou, A., Dossou, H.-J., Badou, S., Leblanc, M., 2020. Degradation of groundwater quality in expanding cities in West Africa. A case study of the unregulated shallow aquifer in Cotonou. Journal of Hydrology 582, 124438. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124438
- Huang, G., Dong, X., Xian, H., Xu, W., Yang, H., Zhang, Y., Kattel, G., 2023. Spatiotemporal Patterns of Heavy-Metal Pollution in Coastal Pinqing Lagoon (Southern China): Anthropogenic and Hydrological Effect. Water 15, 3126. https://doi.org/10.3390/w15173126

- Humphreys, W.F., 2006. Aquifers: the ultimate groundwater-dependent ecosystems. Aust. J. Bot. 54, 115–132. https://doi.org/10.1071/BT04151
- IAEA, 1992. Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation, Technical Reports Series (No. 331).
- Islabão, C.A., Odebrecht, C., 2015. Influence of salinity on the growth of *Akashiwo sanguinea* and *Prorocentrum micans* (Dinophyta) under acclimated conditions and abrupt changes. Marine Biology Research 11, 965–973. https://doi.org/10.1080/17451000.2015.1031798
- ISPRA, 2018. Pesticides in water Italian monitoring 2016.
- ISTAT, 2023. Popolazione residente al 1° gennaio: Puglia [WWW Document]. URL http://dati.istat.it/Index.aspx?QueryId=18550 (accessed 5.30.23).
- Jacks, G., Thambi, S., 2018. Recharge and Turnover of Groundwater in Coastal Aquifers with Emphasis on Hydrochemistry and Isotopes, in: Aquifers - Matrix and Fluids. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.73301
- Jaunat, J., Garel, E., Huneau, F., Erostate, M., Santoni, S., Robert, S., Fox, D., Pasqualini, V., 2019a. Combinations of geoenvironmental data underline coastal aquifer anthropogenic nitrate legacy through groundwater vulnerability mapping methods. Science of The Total Environment 658, 1390–1403. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.249
- Jaunat, J., Garel, E., Huneau, F., Erostate, M., Santoni, S., Robert, S., Fox, D., Pasqualini, V., 2019b. Combinations of geoenvironmental data underline coastal aquifer anthropogenic nitrate legacy through groundwater vulnerability mapping methods. Science of The Total Environment 658, 1390–1403. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.249
- Juhlke, T.R., Sültenfuß, J., Trachte, K., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Barth, J.A.C., van Geldern, R., 2020. Tritium as a hydrological tracer in Mediterranean precipitation events. Atmospheric Chemistry and Physics 20, 3555–3568. https://doi.org/10.5194/acp-20-3555-2020
- Juhlke, T.R., Van Geldern, R., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Hemmerle, H., Barth, J.A.C., 2019. Riverine carbon dioxide evasion along a high-relief watercourse derived from seasonal dynamics of the water-atmosphere gas exchange. Science of The Total Environment 657, 1311–1322. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.158
- Jurado, A., Pujades, E., Walther, M., Diaz-Cruz, M.S., 2022. Occurrence, fate, and risk of the organic pollutants of the surface water watch List in European groundwaters: a review. Environ Chem Lett 20, 3313–3333. https://doi.org/10.1007/s10311-022-01441-w
- Jurado, A., Vàzquez-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, Integrated modelling and monitoring at different river basin scales under global change 440, 82–94. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029
- Kanchana, C.M., Chandrasekara, N.K., Weerasinghe, K.D.N., Pathirana, S., Piyadasa, R.U.K., 2021. Heavy Metal, Oil and Grease Pollution of Water and Sediments in Estuarine Lagoons in Sri Lanka: A Case Study in Negombo Estuarine Lagoon, in: Amaratunga, D., Haigh, R., Dias, N. (Eds.), Multi-Hazard Early Warning and Disaster Risks. Springer International Publishing, Cham, pp. 429–442. https://doi.org/10.1007/978-3-030-73003-1_29
- KarisAllen, J.J., Mohammed, A.A., Tamborski, J.J., Jamieson, R.C., Danielescu, S., Kurylyk, B.L., 2022. Present and future thermal regimes of intertidal groundwater springs in a threatened coastal ecosystem. Hydrology and Earth System Sciences 26, 4721–4740. https://doi.org/10.5194/hess-26-4721-2022

- Kaufman, S., Libby, W.F., 1954. The Natural Distribution of Tritium. Phys. Rev. 93, 1337–1344. https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.1337
- Kendall, C., 1998. Chapter 16 Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments, in: Kendall, C., McDonnel, J.J. (Eds.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam, pp. 519–576. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50023-9
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D., 2007. Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems, in: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 375–449. https://doi.org/10.1002/9780470691854.ch12
- Khant, N.A., Kim, H., 2022. Review of Current Issues and Management Strategies of Microplastics in Groundwater Environments. Water 14, 1020. https://doi.org/10.3390/w14071020
- Kjerfve, B., 1994. Coastal lagoon processes. Coastal Lagoon Processes 60, 1-8.
- Kjerfve, B., 1986. COMPARATIVE OCEANOGRAPHY OF COASTAL LAGOONS. pp. 63– 81. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-761890-6.50009-5
- Kjerfve, B., Magill, K.E., 1989. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. Marine Geology, Physical Processes and Sedimentology of Siliciclastic-Dominated Lagoonal Systems 88, 187–199. https://doi.org/10.1016/0025-3227(89)90097-2
- Klausmeyer, K., Howard, J., Keeler-Wolf, T., Davis-Fadtke, K., Hull, R., Lyons, A., 2018. Mapping indicators of groundwater dependent ecosystems in California: Methods report. San Francisco, California.
- Kløve, B., Ala-aho, P., Bertrand, G., Boukalova, Z., Ertürk, A., Goldscheider, N., Ilmonen, J., Karakaya, N., Kupfersberger, H., Kværner, J., Lundberg, A., Mileusnić, M., Moszczynska, A., Muotka, T., Preda, E., Rossi, P., Siergieiev, D., Šimek, J., Wachniew, P., Angheluta, V., Widerlund, A., 2011. Groundwater dependent ecosystems. Part I: Hydroecological status and trends. Environmental Science & Policy 14, 770–781. https://doi.org/10.1016/j.envsci.2011.04.002
- Kløve, B., Ala-Aho, P., Bertrand, G., Gurdak, J.J., Kupfersberger, H., Kværner, J., Muotka, T., Mykrä, H., Preda, E., Rossi, P., Uvo, C.B., Velasco, E., Pulido-Velazquez, M., 2014. Climate change impacts on groundwater and dependent ecosystems. Journal of Hydrology 518, 250–266. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.037
- Kourakos, G., Dahlke, H.E., Harter, T., 2019. Increasing Groundwater Availability and Seasonal Base Flow Through Agricultural Managed Aquifer Recharge in an Irrigated Basin. Water Resources Research 55, 7464–7492. https://doi.org/10.1029/2018WR024019
- Kresmann, S., Arokia, A.H.R., Koch, C., Sures, B., 2018. Ecotoxicological potential of the biocides terbutryn, octhilinone and methylisothiazolinone: Underestimated risk from biocidal pathways? Science of The Total Environment 625, 900–908. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.280
- Kroopnick, P., Craig, H., 1972. Atmospheric Oxygen: Isotopic Composition and Solubility Fractionation Science 175, 54–55. https://doi.org/10.1126/science.175.4017.54
- Kurylyk, B.L., Smith, K.A., 2023. Stuck in the middle: thermal regimes of coastal lagoons and estuaries in a warming world 18, 061003. https://doi.org/10.1088/1748-9326/acd5e5
- Lafabrie, C., Garrido, M., Leboulanger, C., Cecchi, P., Grégori, G., Pasqualini, V., Pringault, O., 2013. Impact of contaminated-sediment resuspension on phytoplankton in the Biguglia lagoon (Corsica, Mediterranean Sea). Estuarine, Coastal and Shelf Science 130, 70–80. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.025
- Lagomasino, D., Price, R.M., Herrera-Silveira, J., Miralles-Wilhelm, F., Merediz-Alonso, G., Gomez-Hernandez, Y., 2015. Connecting Groundwater and Surface Water Sources in

Groundwater Dependent Coastal Wetlands and Estuaries: Sian Ka'an Biosphere Reserve, Quintana Roo, Mexico. Estuaries and Coasts 38, 1744–1763. https://doi.org/10.1007/s12237-014-9892-4

- Lahondère, J.C., 1981. Relations du « socle ancien » de la région de Bastia (Corse) avec les schistes lustrés environnants., C.R. Acad. Sci. Paris.
- 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., Boving, T.B., Kreamer, D.K., Kebede, S., Smedley, P.L., 2022. Groundwater quality: Global threats, opportunities and realising the potential of groundwater. Science of The Total Environment 811, 152471. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152471
- Lapworth, D.J., Gooddy, D.C., 2006. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. Environmental Pollution 144, 1031–1044. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.055
- Lapworth, D.J., Lopez, B., Laabs, V., Kozel, R., Wolter, R., Ward, R., Amelin, E.V., 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
- Lapworth, D.J., Nkhuwa, D.C.W., Okotto-Okotto, J., Pedley, S., Stuart, M.E., Tijani, M.N., Wright, J., 2017. Urban groundwater quality in sub-Saharan Africa: current status and implications for water security and public health. Hydrogeol J 25, 1093–1116. https://doi.org/10.1007/s10040-016-1516-6
- Lassaletta, L., García-Gómez, H., Gimeno, B.S., Rovira, J.V., 2009. Agriculture-induced increase in nitrate concentrations in stream waters of a large Mediterranean catchment over 25years (1981–2005). Science of The Total Environment 407, 6034–6043. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.002
- Latron, M., Allies, A., Argagnon, O., Bosc, N., Faure, K., Fontes, H., Grillas, P., Molina, J., De Wit, R., Papuga, G., 2022. Mediterranean Temporary Lagoon: Proposal for a definition of this endangered habitat to improve its conservation. Journal for Nature Conservation 68, 126193. https://doi.org/10.1016/j.jnc.2022.126193
- Lawrence, M.G., Williams, S., Nanz, P., Renn, O., 2022. Characteristics, potentials, and challenges of transdisciplinary research. One Earth 5, 44–61. https://doi.org/10.1016/j.oneear.2021.12.010
- Leibowitz, S.G., Wigington, P.J., Schofield, K.A., Alexander, L.C., Vanderhoof, M.K., Golden, h.e., 2018. connectivity of streams and wetlands to downstream waters: an integrated systems framework. j Am Water Resour Assoc 54, 298–322. https://doi.org/10.1111/1752-1688.12631
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 22, 1050–1064. https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242
- Li, Z., Yu, X., Yu, F., Huang, X., 2021. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products and artificial sweeteners in groundwater. Environ Sci Pollut Res 28, 20903–20920. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12721-3

- Liang, C.-P., Lin, T.-C., Suk, H., Wang, C.-H., Liu, C.-W., Chang, T.-W., Chen, J.-S., 2022. Comprehensive assessment of the impact of land use and hydrogeological properties on the groundwater quality in Taiwan using factor and cluster analyses. Science of The Total Environment 851, 158135. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158135
- Ligorini, V., 2023. Trajectoires d'évolution des communautés phytoplanctoniques et des lagunes côtières du littoral corse et applications. Thèse de doctorat Université de Corse Pasquale Paoli. (Thèse de doctorat). De Corse.
- Ligorini, V., Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Malet, N., Garrido, M., Simon, L., Cecchi, P., Pasqualini, V., 2023. Small Mediterranean coastal Lagoons Under Threat: Hydroecological Disturbances and Local Anthropogenic Pressures (Size Matters). Estuaries and Coasts. https://doi.org/10.1007/s12237-023-01182-1
- Ligorini, V., Malet, N., Garrido, M., Derolez, V., Amand, M., Bec, B., Cecchi, P., Pasqualini, V., 2022a. Phytoplankton dynamics and bloom events in oligotrophic Mediterranean lagoons: seasonal patterns but hazardous trends. Hydrobiologia 849, 2353–2375. https://doi.org/10.1007/s10750-022-04874-0
- Ligorini, V., Malet, N., Garrido, M., Four, B., Etourneau, S., Leoncini, A.S., Dufresne, C., Cecchi, P., Pasqualini, V., 2022b. Long-term ecological trajectories of a disturbed Mediterranean coastal lagoon (Biguglia lagoon): Ecosystem-based approach and considering its resilience for conservation? Front. Mar. Sci. 9, 937795. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.937795
- Link, A., El-Hokayem, L., Usman, M., Conrad, C., Reinecke, R., Berger, M., Wada, Y., Coroama, V., Finkbeiner, M., 2023. Groundwater-dependent ecosystems at risk – global hotspot analysis and implications. Environ. Res. Lett. https://doi.org/10.1088/1748-9326/acea97
- Liu, J., Wang, H., Jin, D., Xu, F., Zhao, C., 2020. Hydrochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater in Carboniferous Taiyuan formation in the Pingdingshan coalfield. Environmental Earth Sciences 79. https://doi.org/10.1007/s12665-020-8898-4
- Lo Papa, G., Palermo, V., Dazzi, C., 2011. Is land-use change a cause of loss of pedodiversity? The case of the Mazzarrone study area, Sicily. Geomorphology, Driving Forces for Global Pedodiversity 135, 332–342. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.02.015
- Long, A.J., Valder, J.F., 2011. Multivariate analyses with end-member mixing to characterize groundwater flow: Wind Cave and associated aquifers. Journal of Hydrology 409, 315–327. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.08.028
- Longinelli, A., Selmo, E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. Journal of Hydrology 270, 75–88. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00281-0
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. Water Research 47, 6475–6487. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024
- 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, F.J., Pitarch, E., Botero-Coy, A.M., Fabregat-Safont, D., Ibáñez, M., Marin, J.M., Peruga, A., Ontañón, N., Martínez-Morcillo, S., Olalla, A., Valcárcel, Y., Varó, I., Hernández, F., 2022. Removal efficiency for emerging contaminants in a WWTP from

Madrid (Spain) after secondary and tertiary treatment and environmental impact on the Manzanares River. Science of The Total Environment 812, 152567. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152567

- López-Ballesteros, A., Trolle, D., Srinivasan, R., Senent-Aparicio, J., 2023. Assessing the effectiveness of potential best management practices for science-informed decision support at the watershed scale: The case of the Mar Menor coastal lagoon, Spain. Science of The Total Environment 859, 160144. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160144
- Lorenzo, M., Campo, J., Morales Suárez-Varela, M., Picó, Y., 2019. Occurrence, distribution and behavior of emerging persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean wetland protected area. Science of The Total Environment 646, 1009–1020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.304
- Lorenzoni, C., 1992. Description phytosociologique et cartographique de la végétation de zones humides des environs de Porto-Vecchio (Mémoire). Université de Corse.
- Lorenzoni, C., Géhu, J.-M., Lahondère, C., Paradis, G., 1993. Description phytosociologique et cartographique de l'étang de Santa Giulia (Corse du Sud) 30.
- Loureiro, S., Newton, A., Icely, J., 2006. Boundary conditions for the European Water Framework Directive in the Ria Formosa lagoon, Portugal (physico-chemical and phytoplankton quality elements). Estuarine, Coastal and Shelf Science 67, 382–398. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.11.029
- Lund, J.W.G., Kipling, C., Le Cren, E.D., 1958. The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. Hydrobiologia 11, 143–170. https://doi.org/10.1007/BF00007865
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of The Total Environment 473–474, 619–641. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- Mancinelli, G., Pinna, M., Basset, A., 2008. Spatio-temporal variability of macrozoobenthos size structure of a coastal lagoon: the influence of spectrum resolution. Transitional Waters Bulletin 2. https://doi.org/10.1285/i1825229Xv1n4p81
- Mandi, L., 2014. Water resources in the Mediterranean: quantity and quality. https://doi.org/10.13140/2.1.1662.8806
- Mara, P., Mihalopoulos, N., Gogou, A., Daehnke, K., Schlarbaum, T., Emeis, K.-C., Krom, M., 2009. Isotopic composition of nitrate in wet and dry atmospheric deposition on Crete in the eastern Mediterranean Sea: ISOTOPIC COMPOSITION OF NITRATE IN DEPOSITION. Global Biogeochem. Cycles 23, n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2008GB003395
- Marković, T., Karlović, I., Orlić, S., Kajan, K., Smith, A.C., 2022. Tracking the nitrogen cycle in a vulnerable alluvial system using a multi proxy approach: Case study Varaždin alluvial aquifer, Croatia. Science of The Total Environment 853, 158632. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158632
- Martin, S., Hamlin, Q., Kendall, A., Wan, L., Hyndman, D., 2023. The land use legacy effect: looking back to see a path forward to improve management 12.
- Martinelli, G., Dadomo, A., De Luca, D.A., Mazzola, M., Lasagna, M., Pennisi, M., Pilla, G., Sacchi, E., Saccon, P., 2018. Nitrate sources, accumulation and reduction in groundwater from Northern Italy: Insights provided by a nitrate and boron isotopic database. Applied Geochemistry 91, 23–35. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.011

- Mas-Pla, J., Menció, A., 2019. Groundwater nitrate pollution and climate change: learnings from a water balance-based analysis of several aquifers in a western Mediterranean region (Catalonia). Environ Sci Pollut Res 26, 2184–2202. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1859-8
- Mattei, A., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Vystavna, Y., 2021. Evaporation in Mediterranean conditions: Estimations based on isotopic approaches at the watershed scale. Hydrological Processes 35, e14085. https://doi.org/10.1002/hyp.14085
- Mattei, A., Huneau, F., Garel, E., Sorba, L., Orsini, S., Santoni, S., 2022. Isotope hydrology to provide insights into the behaviour of temporary wetlands as a basis for developing sustainable ecohydrological management strategies in Mediterranean regions. Ecohydrology. https://doi.org/10.1002/eco.2411
- Maul, G.A., Duedall, I.W., 2019. Demography of Coastal Populations, in: Finkl, C.W., Makowski, C. (Eds.), Encyclopedia of Coastal Science, Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer International Publishing, Cham, pp. 692–700. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93806-6_115
- Mayer, B., Bollwerk, S.M., Mansfeldt, T., Hütter, B., Veizer, J., 2001. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 2743–2756. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00612-3
- Mazeh, M., Almadi, L., Paoletti, A., Cinosi, N., Daher, E., Tucci, M., Lodolini, E.M., Rosati, A., Famiani, F., 2021. Use of an Organic Fertilizer Also Having a Biostimulant Action to Promote the Growth of Young Olive Trees. Agriculture 11, 593. https://doi.org/10.3390/agriculture11070593
- McCance, W., Jones, O.A.H., Cendón, D.I., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Wang, S., Currell, M., 2020. Combining environmental isotopes with Contaminants of Emerging Concern (CECs) to characterise wastewater derived impacts on groundwater quality. Water Research 182, 116036. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116036
- McCance, W., Jones, O.A.H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2018. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. Water Research 146, 118–133. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013
- McKenzie, T., Holloway, C., Dulai, H., Tucker, J.P., Sugimoto, R., Nakajima, T., Harada, K., Santos, I.R., 2020. Submarine groundwater discharge: A previously undocumented source of contaminants of emerging concern to the coastal ocean (Sydney, Australia). Marine Pollution Bulletin 160, 111519. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111519
- McMahon, P.B., Chapelle, F.H., 2008. Redox Processes and Water Quality of Selected Principal Aquifer Systems. Ground Water 46, 259–271. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00385.x
- MEA (Ed.), 2005. Ecosystems and human well-being: wetlands and water synthesis: a report of the Millennium Ecosystem Assessment. World Resources Institute, Washington, DC.
- MedECC, 2020. MedECC (2020) Climate and Environmental Change in the Mediterranean Basin – Current Situation and Risks for the Future. First Mediterranean Assessment Report [Cramer, W., Guiot, J., Marini, K. (eds.)] Union for the Mediterranean,Plan Bleu, UNEP/MAP. Marseille, France.
- Mehvar, S., Filatova, T., Dastgheib, A., De Ruyter van Steveninck, E., Ranasinghe, R., 2018. Quantifying Economic Value of Coastal Ecosystem Services: A Review. Journal of Marine Science and Engineering 6, 5. https://doi.org/10.3390/jmse6010005
- Melloul, A., Collin, M., 1992. The 'principal components' statistical method as a complementary approach to geochemical methods in water quality factor identification;

application to the Coastal Plain aquifer of Israel. Journal of Hydrology 140, 49–73. https://doi.org/10.1016/0022-1694(92)90234-M

- Menció, A., Casamitjana, X., Mas-Pla, J., Coll, N., Compte, J., Martinoy, M., Pascual, J., Quintana, X.D., 2017. Groundwater dependence of coastal lagoons: The case of La Pletera salt marshes (NE Catalonia). Journal of Hydrology 552, 793–806. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.07.034
- Menció, A., Madaula, E., Meredith, W., Casamitjana, X., Quintana, X.D., 2023. Nitrogen in surface aquifer - Coastal lagoons systems: Analyzing the origin of eutrophication processes. Science of The Total Environment 871, 161947. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161947
- Meyer, M.T., Scribner, E.A., Kalkhoff, S.J., 2007. Comparison of Fate and Transport of Isoxaflutole to Atrazine and Metolachlor in 10 Iowa Rivers. Environ. Sci. Technol. 41, 6933–6939. https://doi.org/10.1021/es070903t
- Michalopoulos, G., Kasapi, K.A., Koubouris, G., Psarras, G., Arampatzis, G., Hatzigiannakis, E., Kavvadias, V., Xiloyannis, C., Montanaro, G., Malliaraki, S., Angelaki, A., Manolaraki, C., Giakoumaki, G., Reppas, S., Kourgialas, N., Kokkinos, G., 2020.
 Adaptation of Mediterranean Olive Groves to Climate Change through Sustainable Cultivation Practices. Climate 8, 54. https://doi.org/10.3390/cli8040054
- Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. TrAC Trends in Analytical Chemistry 36, 128–143. https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.009
- Milan, M., Ferrero, A., Letey, M., De Palo, F., Vidotto, F., 2013. Effect of buffer strips and soil texture on runoff losses of flufenacet and isoxaflutole from maize fields. Journal of Environmental Science and Health, Part B 48, 1021–1033. https://doi.org/10.1080/03601234.2013.824239
- Mladenov, N., Parsons, D., Kinoshita, A.M., Pinongcos, F., Mueller, M., Garcia, D., Lipson, D.A., Grijalva, L.M., Zink, T.A., 2022. Groundwater-surface water interactions and flux of organic matter and nutrients in an urban, Mediterranean stream. Science of The Total Environment 811, 152379. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152379
- Molina, J.-L., Martos-Rosillo, S., Martín-Montañés, C., Pierce, S., 2012. The Social Sustainable Aquifer Yield: An Indicator for the Analysis and Assessment of the Integrated Aquifers Management. Water Resour Manage 26, 2951–2971. https://doi.org/10.1007/s11269-012-0058-5
- Mooney, D., Richards, K.G., Danaher, M., Grant, J., Gill, L., Mellander, P.-E., Coxon, C.E., 2021. An analysis of the spatio-temporal occurrence of anthelmintic veterinary drug residues in groundwater. Science of The Total Environment 769, 144804. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144804
- Moore, W.S., 2010. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. Annual Review of Marine Science 2, 59–88. https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-081019
- Morgado, R., Ribeiro, P.F., Santos, J.L., Rego, F., Beja, P., Moreira, F., 2022. Drivers of irrigated olive grove expansion in Mediterranean landscapes and associated biodiversity impacts. Landscape and Urban Planning 225, 104429. https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2022.104429

- Munaron, D., Derolez, V., Foucault, E., Cimiterra, N., Tapie, N., Budzinski, H., Giraud, A., 2020. OBSLAG - Volet Pesticides : Bilan 2017-2019 du suivi des lagunes méditerranéennes. Rapport Final (Scientifique No. ODE/UL/LER-LR/20.09).
- Munaron, D., Mérigot, B., Derolez, V., Tapie, N., Budzinski, H., Fiandrino, A., 2023. Evaluating pesticide mixture risks in French Mediterranean coastal lagoons waters. Science of The Total Environment 867, 161303. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161303
- Münch, Z., Conrad, J., 2007. Remote sensing and GIS based determination of groundwater dependent ecosystems in the Western Cape, South Africa. Hydrogeol J 15, 19–28. https://doi.org/10.1007/s10040-006-0125-1
- Munerol, L., Cambon, L., Alla, F., 2013. Le courtage en connaissances, définition et mise en œuvre : une revue de la littérature. Santé Publique 25, 587–597. https://doi.org/10.3917/spub.135.0587
- Musacchio, A., Andrade, L., O'Neill, E., Re, V., O'Dwyer, J., Hynds, P.D., 2021. Planning for the health impacts of climate change: Flooding, private groundwater contamination and waterborne infection – A cross-sectional study of risk perception, experience and behaviours in the Republic of Ireland. Environmental Research 194, 110707. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110707
- Muter, O., Bartkevics, V., 2020. Advanced analytical techniques based on high-resolution mass spectrometry for the detection of micropollutants and their toxicity in aquatic environments. Current Opinion in Environmental Science & Health, Environmental Chemistry: Innovative Approaches and Instrumentation in Environmental Chemistry 18, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.05.002
- Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008. Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage. Environ. Sci. Technol. 42, 6347–6353. https://doi.org/10.1021/es7030856
- Narayana, A.C., Ismaiel, M., Priju, C.P., 2021. An environmental magnetic record of heavy metal pollution in Vembanad lagoon, southwest coast of India. Marine Pollution Bulletin 167, 112344. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112344
- Nath, S., Kirschke, S., 2023. Groundwater Monitoring through Citizen Science: A Review of Project Designs and Results. Groundwater 61, 481–493. https://doi.org/10.1111/gwat.13298
- Natura 2000, 2022. Europe is celebrating 30 years of the Natura 2000 network [WWW Document]. Wetlands International Europe. URL https://europe.wetlands.org/news/europe-is-celebrating-30-years-of-the-natura-2000-network/ (accessed 7.24.23).
- Neveux, J., Lantoine, F., 1993. Spectrofluorometric assay of chlorophylls and phaeopigments using the least squares approximation technique. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 40, 1747–1765. https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90030-7
- Newing, H., Eagle, C.M., Puri, R., Watson, C.W., 2010. Conducting research in conservation: Social science methods and practice, Conducting Research in Conservation: Social Science Methods and Practice. https://doi.org/10.4324/9780203846452
- Newman, B.D., Osenbrück, K., Aeschbach-Hertig, W., Kip Solomon, D., Cook, P., Różański, K., Kipfer, R., 2010. Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. Isotopes in Environmental and Health Studies 46, 259–278. https://doi.org/10.1080/10256016.2010.514339

- Newton, A., Brito, A.C., Icely, J.D., Derolez, V., Clara, I., Angus, S., Schernewski, G., Inácio, M., Lillebø, A.I., Sousa, A.I., Béjaoui, B., Solidoro, C., Tosic, M., Cañedo-Argüelles, M., Yamamuro, M., Reizopoulou, S., Tseng, H.-C., Canu, D., Roselli, L., Maanan, M., Cristina, S., Ruiz-Fernández, A.C., Lima, R.F. de, Kjerfve, B., Rubio-Cisneros, N., Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Pastres, R., Pranovi, F., Snoussi, M., Turpie, J., Tuchkovenko, Y., Dyack, B., Brookes, J., Povilanskas, R., Khokhlov, V., 2018. Assessing, quantifying and valuing the ecosystem services of coastal lagoons. Journal for Nature Conservation 44, 50–65. https://doi.org/10.1016/j.jnc.2018.02.009
- Nguyen-Thé, D., Palvadeau, E., Sinzelle, B., 2003. Atlas cartographique des aquifères littoraux de Corse (No. BRGM/RP-52191-FR).
- Nikolopoulou, V., Alygizakis, N.A., Nika, M.-C., Oswaldova, M., Oswald, P., Kostakis, M., Koupa, A., Thomaidis, N.S., Slobodnik, J., 2022. Screening of legacy and emerging substances in surface water, sediment, biota and groundwater samples collected in the Siverskyi Donets River Basin employing wide-scope target and suspect screening. Science of The Total Environment 805, 150253. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150253
- Niu, Z., Xu, W., Na, J., Lv, Z., Zhang, Y., 2019. How long-term exposure of environmentally relevant antibiotics may stimulate the growth of Prorocentrum lima: A probable positive factor for red tides. Environmental Pollution 255, 113149. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113149
- O'Grady, A. P., Eamus, D., Cook, P.G., Lamontagne, S., O'Grady, Anthony P., Eamus, D., Cook, P.G., Lamontagne, S., 2006a. Groundwater use by riparian vegetation in the wet– dry tropics of northern Australia. Aust. J. Bot. 54, 145–154. https://doi.org/10.1071/BT04164
- O'Grady, A.P., Cook, P.G., Howe, P., Werren, G., O'Grady, A.P., Cook, P.G., Howe, P., Werren, G., 2006b. Groundwater use by dominant tree species in tropical remnant vegetation communities. Aust. J. Bot. 54, 155–171. https://doi.org/10.1071/BT04179
- Olesk, A., Kaal, E., Toom, K., 2019. The possibilities of Open Science for knowledge transfer in the science-policy interface. JCOM 18, A03. https://doi.org/10.22323/2.18030203
- Orofino, S., Blondel, A., Frissant, N., Lanini, S., Prognon, C., Winckel, A., 2010. Étude des interactions entre les eaux souterraines, les eaux de surface et l'étang de Biguglia (No. BRGM/RP-59068).
- Orsini, J.-B., Capdevila, R., Ferrandini, M., Loye, M.-D., Guennoc, P., Pluquet, F., Thinon, I., Santiago, M., Oggiano, G., Cherchi, G., Orrù, P., Puliga, G., Pintus, M., Ulzega, A., Gamisans, J., Tramoni, P., André, J.-P., Galloni, F., Munch, P., Saint-Martin, S., Alamy, Z., Reynaud, J.-Y., Tessier, B., 2011. Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille de Sotta-Bonifacio-Santa Teresa di Gallura (1127). Orléans : BRGM.
- Pasqualini, V., Derolez, V., Garrido, M., Orsoni, V., Baldi, Y., Etourneau, S., Leoni, V., Rébillout, P., Laugier, T., Souchu, P., Malet, N., 2017. Spatiotemporal dynamics of submerged macrophyte status and watershed exploitation in a Mediterranean coastal lagoon: Understanding critical factors in ecosystem degradation and restoration. Ecological Engineering 102, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.027
- Paytan, A., Shellenbarger, G.G., Street, J.H., Gonneea, M.E., Davis, K., Young, M.B., Moore, W.S., 2006. Submarine groundwater discharge: An important source of new inorganic nitrogen to coral reef ecosystems. Limnology and Oceanography 51, 343–348. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1.0343
- Peng, K., Heiss, J.W., Xie, X., Yan, L., Deng, Y., Gan, Y., Li, Q., Zhang, Y., 2023. Groundwater discharge and saltwater-freshwater mixing in a mangrove wetland over
tidal cycles: A field and modeling study. Journal of Hydrology 620, 129472. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129472

- Penna, D., Stenni, B., Šanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B.M.C., Bonazza, M., Chárová, Z., 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for δ2H and δ18O isotopic analysis. Hydrol. Earth Syst. Sci. 14, 1551–1566. https://doi.org/10.5194/hess-14-1551-2010
- Pereira, C.S., Lopes, I., Abrantes, I., Sousa, J.P., Chelinho, S., 2018. Salinization effects on coastal ecosystems: a terrestrial model ecosystem approach. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 374, 20180251. https://doi.org/10.1098/rstb.2018.0251
- Pérez Hoyos, I.C., Krakauer, N.Y., Khanbilvardi, R., Armstrong, R.A., 2016. A Review of Advances in the Identification and Characterization of Groundwater Dependent Ecosystems Using Geospatial Technologies. Geosciences 6, 17. https://doi.org/10.3390/geosciences6020017
- Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Pérez-Ruzafa, I.M., 2011. Mediterranean coastal lagoons in an ecosystem and aquatic resources management context. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 36, 160–166. https://doi.org/10.1016/j.pce.2010.04.013
- Pérez-Ruzafa, A., Pérez-Ruzafa, I.M., Newton, A., Marcos, C., 2019. Chapter 15 Coastal Lagoons: Environmental Variability, Ecosystem Complexity, and Goods and Services Uniformity, in: Wolanski, E., Day, J.W., Elliott, M., Ramachandran, R. (Eds.), Coasts and Estuaries. Elsevier, pp. 253–276. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814003-1.00015-0
- Pergent, G., Pasqualini, V., Pergent-Martini, C., Ferrat, L., Fernandez, C., 2006. Variability of Ruppia cirrhosa in two coastal lagoons with differing anthropogenic stresses. Botanica Marina 49, 103–110. https://doi.org/10.1515/BOT.2006.014
- Pergent-Martini, C., Fernandez, C., Agostini, S., Pergent, G., 1997. Les étangs de Corse, Bibliographie – Synthèse 1997. Contrat Equipe Ecosystèmes Littoraux. Université de Corse / Office de l'Environnement de la Corse & Ifremer 269.
- Pergent-Martini, C., Pasqualini, V., Ferrat, L., Pergent, G., Fernandez, C., 2005. Seasonal dynamics of *Zostera noltii* Hornem. in two Mediterranean lagoons. Hydrobiologia 543, 233–243. https://doi.org/10.1007/s10750-004-7454-7
- Petrella, E., Celico, F., 2013. Mixing of water in a carbonate aquifer, southern Italy, analysed through stable isotope investigations. International Journal of Speleology 42. http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.42.1.4
- Pietrzak, D., Kania, J., Kmiecik, E., Malina, G., Wątor, K., 2020. Fate of selected neonicotinoid insecticides in soil–water systems: Current state of the art and knowledge gaps. Chemosphere 255, 126981. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126981
- Platis, D.P., Menexes, G.C., Kalburtji, K.L., Mamolos, A.P., 2023. Energy budget, carbon and water footprint in perennial agro and natural ecosystems inside a Natura 2000 site as provisioning and regulating ecosystem services. Environmental Science and Pollution Research 30, 1288–1305. https://doi.org/10.1007/s11356-022-22231-5
- Porter, S.N., Humphries, M.S., Buah-Kwofie, A., Schleyer, M.H., 2018. Accumulation of organochlorine pesticides in reef organisms from marginal coral reefs in South Africa and links with coastal groundwater. Marine Pollution Bulletin 137, 295–305. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.028
- Pozzo Di Borgo, M.-L., Ravetto, S., Lorenzoni, C., Paradis, G., 1996. Description phytosociologique et cartographie de la végétation du site d'Arasu (sud-est de la Corse), proposé pour le réseau Natura 2000 49.

- Prestinaci, F., Pezzotti, P., Pantosti, A., 2015. Antimicrobial resistance: a global multifaceted phenomenon. Pathogens and Global Health 109, 309–318. https://doi.org/10.1179/2047773215Y.0000000030
- Raco, B., Battaglini, R., 2022. Tritium as a tool to assess leachate contamination: An example from Conversano landfill (Southern Italy). Journal of Geochemical Exploration 235, 106939. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106939
- Ramanarayanan, T., Narasimhan, B., Srinivasan, R., 2005. Characterization of Fate and Transport of Isoxaflutole, a Soil-Applied Corn Herbicide, in Surface Water Using a Watershed Model. J. Agric. Food Chem. 53, 8848–8858. https://doi.org/10.1021/jf0508596
- RAMSAR, 2023. Home | Ramsar Sites Information Service [WWW Document]. URL https://rsis.ramsar.org/ (accessed 7.24.23).
- Re, V., 2019. Shedding light on the invisible: addressing the potential for groundwater contamination by plastic microfibers. Hydrogeol J 27, 2719–2727. https://doi.org/10.1007/s10040-019-01998-x
- Re, V., 2015. Incorporating the social dimension into hydrogeochemical investigations for rural development: the Bir Al-Nas approach for socio-hydrogeology. Hydrogeol J 23, 1293– 1304. https://doi.org/10.1007/s10040-015-1284-8
- Re, V., Rizzi, J., Tuci, C., Tringali, C., Mancin, M., Mendieta, E., Marcomini, A., 2023. Challenges and opportunities of water quality monitoring and multi-stakeholder management in small islands: the case of Santa Cruz, Galápagos (Ecuador). Environ Dev Sustain 25, 3867–3891. https://doi.org/10.1007/s10668-022-02219-4
- Re, V., Sacchi, E., Kammoun, S., Tringali, C., Trabelsi, R., Zouari, K., Daniele, S., 2017. Integrated socio-hydrogeological approach to tackle nitrate contamination in groundwater resources. The case of Grombalia Basin (Tunisia). Science of The Total Environment 593–594, 664–676. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.151
- Re, V., Thin, M.M., Tringali, C., Mya, M., Destefanis, E., Sacchi, E., 2021. Laying the Groundwork for Raising Awareness on Water Related Issues with a Socio-Hydrogeological Approach: The Inle Lake Case Study (Southern Shan State, Myanmar). Water 13, 2434. https://doi.org/10.3390/w13172434
- Reberski, J.L., Terzić, J., Maurice, L.D., Lapworth, D.J., 2022. Emerging organic contaminants in karst groundwater: A global level assessment. Journal of Hydrology 604, 127242. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127242
- Recept, E., Soykan, A., Cürebal, I., Sönmez, S., 2011. Olive and olive oil culture in the Mediterranean Region. pp. 54–64.
- Redman, C.L., Grove, J.M., Kuby, L.H., 2004. Integrating Social Science into the Long-Term Ecological Research (LTER) Network: Social Dimensions of Ecological Change and Ecological Dimensions of Social Change. Ecosystems 7, 161–171. https://doi.org/10.1007/s10021-003-0215-z
- Reemtsma, T., Miehe, U., Duennbier, U., Jekel, M., 2010. Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles. Water Research 44, 596–604. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.016
- Regione Puglia, 2022. Bollettino ufficiale della Regione Puglia (No. 38 del 31-03-2022).
- Regione Puglia, 2014. Linee guida per il contenimento della diffusione di "xylella fastidiosa" subspecie pauca ceppo codiro e la prevenzione e il contenimento del complesso del disseccamento rapido dell'olivo (codiro).
- Reinecke, R., Müller Schmied, H., Trautmann, T., Andersen, L.S., Burek, P., Flörke, M., Gosling, S.N., Grillakis, M., Hanasaki, N., Koutroulis, A., Pokhrel, Y., Thiery, W., Wada, Y., Yusuke, S., Döll, P., 2021. Uncertainty of simulated groundwater recharge

at different global warming levels: a global-scale multi-model ensemble study. Hydrology and Earth System Sciences 25, 787–810. https://doi.org/10.5194/hess-25-787-2021

- Ricchetti, G., Ciaranfi, N., Luperto Sinni, E., Mongelli, F., Pieri, P., 1988. Geodinamica ed evoluzione sedimentaria e tettonica dell'avampaese Apulo 41, 57–82.
- Richardson, S., Irvine, E., Froend, R., Boon, P., Barber, S., Bonneville, B., 2011. Australian groundwater dependent ecosystems toolbox part 1: assessment framework. Waterlines report, National Water Commission, Canberra.
- Richardson, S.D., Kimura, S.Y., 2020. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Anal. Chem. 92, 473–505. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05269
- Riedel, T., Kübeck, C., Quirin, M., 2022. Legacy nitrate and trace metal (Mn, Ni, As, Cd, U) pollution in anaerobic groundwater: Quantifying potential health risk from "the other nitrate problem." Applied Geochemistry 139, 105254. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105254
- Ritter, L., Solomon, K., Sibley, P., 2002. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the walkerton inquiry. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A 65, 1–142. https://doi.org/10.1080/152873902753338572
- Robert, S., Fox, D., Boulay, G., Grandclément, A., Garrido, M., Pasqualini, V., Prévost, A., Schleyer-Lindenmann, A., Trémélo, M.-L., 2019. A framework to analyse urban sprawl in the French Mediterranean coastal zone. Reg Environ Change 19, 559–572. https://doi.org/10.1007/s10113-018-1425-4
- Robertson, W.D., Van Stempvoort, D.R., Solomon, D.K., Homewood, J., Brown, S.J., Spoelstra, J., Schiff, S.L., 2013. Persistence of artificial sweeteners in a 15-year-old septic system plume. Journal of Hydrology 477, 43–54. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.10.048
- Rockström, J., Falkenmark, M., Allan, T., Folke, C., Gordon, L., Jägerskog, A., Kummu, M., Lannerstad, M., Meybeck, M., Molden, D., Postel, S., Savenije, H. h. g., Svedin, U., Turton, A., Varis, O., 2014. The unfolding water drama in the Anthropocene: towards a resilience-based perspective on water for global sustainability. Ecohydrology 7, 1249– 1261. https://doi.org/10.1002/eco.1562
- Rodellas, V., Stieglitz, T.C., Andrisoa, A., Cook, P.G., Raimbault, P., Tamborski, J.J., van Beek, P., Radakovitch, O., 2018. Groundwater-driven nutrient inputs to coastal lagoons: The relevance of lagoon water recirculation as a conveyor of dissolved nutrients. Science of The Total Environment 642, 764–780. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.095
- Rodhain, F., 1995. Aedes albopictus: a potential problem in France. Parassitologia 37, 115–119.
- Rodrigues, M., Cravo, A., Freire, P., Rosa, A., Santos, D., 2020. Temporal assessment of the water quality along an urban estuary (Tagus estuary, Portugal). Marine Chemistry 223, 103824. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103824
- Rodríguez Sousa, A.A., Barandica, J.M., Rescia, A., 2019. Ecological and Economic Sustainability in Olive Groves with Different Irrigation Management and Levels of Erosion: A Case Study. Sustainability 11, 4681. https://doi.org/10.3390/su11174681
- Rohde, M.M., Froend, R., Howard, J., 2017. A Global Synthesis of Managing Groundwater Dependent Ecosystems Under Sustainable Groundwater Policy. Groundwater 55, 293– 301. https://doi.org/10.1111/gwat.12511

- 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
- Romanelli, A., Soto, D.X., Matiatos, I., Martínez, D.E., Esquius, S., 2020. A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. Science of The Total Environment 715, 136909. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136909
- Rosenzweig, C., Casassa, Gino, Karoly, David J, Imeson, Anton, Rawlins, Samuel, Root, Terry L, Seguin, Bernard, Tryjanowski, Piotr, Abeku, T., Côté, I., Dyurgerov, M., Edwards, M., Ebi, K.L., Estrella, N., Forbes, D.L., Francou, B., Githeko, A., Gornitz, V., Haeberli, W., Hay, J., Kaser, G., Kovats, R.S., Lam, J., Liverman, D., MacMynowski, D.P., Morellato, P., Price, J.T., Muir-Wood, R., Neofotis, P., O'Reilly, C., Rodo, X., Sparks, T., Spencer, T., Viner, D., Vicarelli, M., Wiegandt, E., Wu, Q., Zhuguo, M., Kajfež-Bogataj, L., Pretel, J., Casassa, G, Karoly, D J, Imeson, A, Liu, C., Menzel, A., Rawlins, S, Root, T L, Seguin, B, Tryjanowski, P, 2007. Assessment of observed changes and responses in natural and managed systems 54.
- Rouire, J., Rossi, P., Bourges, F., Libourel, G., Dominici, R., 1993. Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille de Porto-Vecchio (1124). Orléans, BRGM.
- Roux, D., 1989. Les zones humides de Corse du Sud, protection, gestion. Ouvrage réalisé pour le compte de la Fédération départementale des chasseurs de Corse du Sud par l'Office National de la Chasse. Montpellier.
- Rowbottom, J., Graversgaard, M., Wright, I., Dudman, K., Klages, S., Heidecke, C., Surdyk, N., Gourcy, L., Leitão, I.A., Ferreira, A.D., Wuijts, S., Boekhold, S., Doody, D.G., Glavan, M., Cvejić, R., Velthof, G., 2022. Water governance diversity across Europe: Does legacy generate sticking points in implementing multi-level governance? Journal of Environmental Management 319, 115598. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115598
- Roy, J.W., Van Stempvoort, D.R., Bickerton, G., 2014. Artificial sweeteners as potential tracers of municipal landfill leachate. Environmental Pollution 184, 89–93. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.021
- Ruiz, I., Sanz-Sánchez, M.J., 2020. Effects of historical land-use change in the Mediterranean environment. Science of The Total Environment 732, 139315. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139315
- Sacchi, E., Acutis, M., Bartoli, M., Brenna, S., Delconte, C.A., Laini, A., Pennisi, M., 2013. Origin and fate of nitrates in groundwater from the central Po plain: Insights from isotopic investigations. Applied Geochemistry, Special issue dedicated to Giovanni Maria (Gian Maria) Zuppi (1947-2011) 34, 164–180. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.008
- Saccon, P., Leis, A., Marca, A., Kaiser, J., Campisi, L., Böttcher, M.E., Savarino, J., Escher, P., Eisenhauer, A., Erbland, J., 2013. Multi-isotope approach for the identification and characterisation of nitrate pollution sources in the Marano lagoon (Italy) and parts of its catchment area. Applied Geochemistry, Special issue dedicated to Giovanni Maria (Gian Maria) Zuppi (1947-2011) 34, 75–89. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.02.007
- Saccon, Pierpaolo, Leis, A., Marca, A., Kaiser, J., Campisi, L., Böttcher, M.E., Savarino, J., Escher, P., Eisenhauer, A., Erbland, J., 2013. Determination of Nitrate Pollution Sources in the Marano Lagoon (Italy) by using a Combined Approach of Hydrochemical and Isotopic Techniques. Procedia Earth and Planetary Science, Proceedings of the

Fourteenth International Symposium on Water-Rock Interaction, WRI 14 7, 758–761. https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.019

- Sadutto, D., Andreu, V., Ilo, T., Akkanen, J., Picó, Y., 2021. Pharmaceuticals and personal care products in a Mediterranean coastal wetland: Impact of anthropogenic and spatial factors and environmental risk assessment. Environmental Pollution 271, 116353. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116353
- Sagnes, J., Amirou, R., Clavel-Leveque, M., Gerbod, P., Hoerner, J.-M., Roure, J.-L., 2001. Deux siècles de tourisme en France, Pu Perpignan. ed.
- Sahour, H., Gholami, V., Vazifedan, M., 2020. A comparative analysis of statistical and machine learning techniques for mapping the spatial distribution of groundwater salinity in a coastal aquifer. Journal of Hydrology 591, 125321. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125321
- Sahraoui, I., Bouchouicha, D., Hadj Mabrouk, H., Sakka Hlaili, A., 2013. Driving factors of the potentially toxic and harmful species of *Prorocentrum* Ehrenberg in a semi-enclosed Mediterranean lagoon (Tunisia, SW Mediterranean). Mediterranean Marine Science 14, 353. https://doi.org/10.12681/mms.338
- Sakamaki, T., Morita, A., Touyama, S., Watanabe, Y., Suzuki, S., Kawai, T., 2022. Effects of watershed land use on coastal marine environments: A multiscale exploratory analysis with multiple biogeochemical indicators in fringing coral reefs of Okinawa Island. Marine Pollution Bulletin 183, 114054. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114054
- Sandstrom, M.W., Nowell, L.H., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., 2022. New-generation pesticides are prevalent in California's Central Coast streams. Science of The Total Environment 806, 150683. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150683
- Santoni, S., 2016. Contributions du multi-traçage isotopique et géochimique à la compréhension des aquifères côtiers : mise en place d'un modèle de fonctionnement de l'aquifère de Bonifacio (Corse-du-Sud). (These de doctorat). Corte.
- Santoni, S., Garel, E., Gillon, M., Babic, M., Spangenberg, J.E., Bomou, B., Sebag, D., Adatte, T., van Geldern, R., Pasqualini, V., Mattei, A., Huneau, F., 2023. The role of groundwater in CO2 production and carbon storage in Mediterranean peatlands: An isotope geochemistry approach. Science of The Total Environment 866, 161098. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161098
- Santoni, S., Garel, E., Mayer, A., Radakovitch, O., Travi, Y., Huneau, F., 2020. Detection and quantification of low submarine groundwater discharge flows by radionuclides to support conceptual hydrogeological model of porous aquifers. Journal of Hydrology 583, 124606. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124606
- Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Celle-Jeanton, H., 2018. Multiple recharge processes to heterogeneous Mediterranean coastal aquifers and implications on recharge rates evolution in time. Journal of Hydrology 559, 669–683. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.068
- Santos, E.A., Correia, N.M., Silva, J.R.M., Velini, E.D., Passos, A.B.R.J., Durigan, J.C., 2015. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. Planta daninha 33, 147–155. https://doi.org/10.1590/S0100-83582015000100017
- Santos, I.R., Machado, M.I., Niencheski, L.F., Burnett, W., Milani, I.B., Andrade, C.F.F., Peterson, R.N., Chanton, J., Baisch, P., 2008. Major Ion Chemistry in a Freshwater Coastal Lagoon from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): Influence of Groundwater Inputs. Aquat Geochem 14, 133–146. https://doi.org/10.1007/s10498-008-9029-0

- Sarno, D., Zingone, A., Saggiomo, V., Carrada, G.C., 1993. Phytoplankton biomass and species composition in a Mediterranean coastal lagoon. Hydrobiologia 271, 27–40. https://doi.org/10.1007/BF00005692
- Sartre, X.A. de, Oszwald, J., Castro, M., Dufour, S., 2014. Political ecology des services écosystémiques. PIE Peter lang.
- Satta, A., Boz, B., Courouble, M., Dorado, G., 2022. Mediterranean wetland restauration: an urgent priority.
- Schmidt, T.S., Miller, J.L., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Nowell, L.H., Sandstrom, M.W., Carlisle, D.M., Moran, P.W., Bradley, P.M., 2022. Ecological consequences of neonicotinoid mixtures in streams. Science Advances 8, eabj8182. https://doi.org/10.1126/sciadv.abj8182
- Schramm, W., 1999. Factors influencing seaweed responses to eutrophication: some results from EU-project EUMAC. Journal of Applied Phycology 11, 69. https://doi.org/10.1023/A:1008076026792
- Schreiner, V.C., Szöcs, E., Bhowmik, A.K., Vijver, M.G., Schäfer, R.B., 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. Science of The Total Environment 573, 680–689. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163
- Schubert, M., Knoeller, K., Scholten, J., Daesslé, L.W., Bravo, M.M.R., Solís, E.M.C., 2023. Quantification of groundwater discharge into a shallow coastal lagoon applying a multitracer approach. Environ Monit Assess 195, 601. https://doi.org/10.1007/s10661-023-11244-3
- Seidenfaden, I.K., Sonnenborg, T.O., Børgesen, C.D., Trolle, D., Olesen, J.E., Refsgaard, J.C., 2022. Impacts of land use, climate change and hydrological model structure on nitrate fluxes: Magnitudes and uncertainties. Science of The Total Environment 830, 154671. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154671
- Serio, F., Miglietta, P.P., Lamastra, L., Ficocelli, S., Intini, F., De Leo, F., De Donno, A., 2018. Groundwater nitrate contamination and agricultural land use: A grey water footprint perspective in Southern Apulia Region (Italy). Science of The Total Environment 645, 1425–1431. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.241
- Sfriso, A., Buosi, A., Facca, C., Sfriso, A.A., 2017. Role of environmental factors in affecting macrophyte dominance in transitional environments: The Italian Lagoons as a study case. Marine Ecology 38, e12414. https://doi.org/10.1111/maec.12414
- Sfriso, A., Buosi, A., Facca, C., Sfriso, A.A., Tomio, Y., Juhmani, A.-S., Wolf, M.A., Franzoi, P., Scapin, L., Ponis, E., Cornello, M., Rampazzo, F., Berto, D., Gion, C., Oselladore, F., Brusa, R.B., Bonometto, A., 2021. Environmental restoration by aquatic angiosperm transplants in transitional water systems: The Venice Lagoon as a case study. Science of the Total Environment 795, 148859. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148859
- Sfriso, A., Buosi, A., Tomio, Y., Juhmani, A.-S., Facca, C., Sfriso, A.A., Franzoi, P., Scapin, L., Bonometto, A., Ponis, E., Rampazzo, F., Berto, D., Gion, C., Oselladore, F., Cacciatore, F., Brusa, R.B., 2019. Aquatic Angiosperm Transplantation: A Tool for Environmental Management and Restoring in Transitional Water Systems. Water 11, 2135. https://doi.org/10.3390/w11102135
- Shankar, S., Shanker, U., Shikha, 2014. Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation. ScientificWorldJournal 2014, 304524. https://doi.org/10.1155/2014/304524
- Shelef, O., Stavi, I., Zdruli, P., Rachmilevitch, S., 2016. Land use Change, a Case Study from Southern Italy: General Implications for Agricultural Subsidy Policies. Land Degradation & Development 27, 868–870. https://doi.org/10.1002/ldr.2343

- Shishaye, H.A., Tait, D.R., Maher, D.T., Befus, K.M., Erler, D., Jeffrey, L., Reading, M.J., Morgenstern, U., Kaserzon, S., Mueller, J., De Verelle-Hill, W., 2021. The legacy and drivers of groundwater nutrients and pesticides in an agriculturally impacted Quaternary aquifer system. Science of The Total Environment 753, 142010. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142010
- Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., Böhlke, J.K., 2001. A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater. Anal. Chem. 73, 4145–4153. https://doi.org/10.1021/ac010088e
- Silori, R., Shrivastava, V., Singh, A., Sharma, P., Aouad, M., Mahlknecht, J., Kumar, M., 2022. Global groundwater vulnerability for Pharmaceutical and Personal care products (PPCPs): The scenario of second decade of 21st century. Journal of Environmental Management 320, 115703. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115703
- Slomp, C.P., Van Cappellen, P., 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. Journal of Hydrology 295, 64– 86. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.02.018
- Smolders, A.J.P., Lucassen, E.C.H.E.T., Bobbink, R., Roelofs, J.G.M., Lamers, L.P.M., 2010. How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. Biogeochemistry 98, 1–7. https://doi.org/10.1007/s10533-009-9387-8
- Solomou, A.D., Sfougaris, A., 2021. Contribution of agro-environmental factors to yield and plant diversity of olive grove ecosystems (Olea Europaea L.) in the mediterranean landscape. Agronomy 11. https://doi.org/10.3390/agronomy11010161
- Soondur, M., Boojhawon, R., Lowe, R., Kaullysing, D., Casareto, B., Suzuki, Y., Bhagooli, R., 2022. Rainfall-driven nutrient loading affects coastal phytoplankton in the southwestern Indian Ocean: a lagoon at Mauritius Island. African Journal of Marine Science 44, 153– 169. https://doi.org/10.2989/1814232X.2022.2066722
- 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, Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water) 72, 51–63. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.002
- Souchu, P., Bec, B., Smith, V., Thierry, L., Fiandrino, A., Laurent, B., Valerie, O., Collos, Y., Andre, V., 2010. Patterns in nutrient limitation and chlorophyll a along an anthropogenic eutrophication gradient in French Mediterranean coastal lagoons. Canadian Journal Of Fisheries And Aquatic Sciences (0706-652X) (National Research Council Canada), 2010-04, Vol. 67, N. 4, P. 743-753 67. https://doi.org/10.1139/F10-018
- Sournia, A. (Ed.), 1986. Atlas du phytoplancton marin (éditions du CNRS) : Chrétiennot-Dinet M.J., 1990, volume 3 : Chlorarachniophycées, Chlorophycées, Chrysophycées, Cryptophycées, Euglénophycées, Eustigmatophycées, Prasinophycées, Prymnésiophycées, Rhodophycées, Tribophycées. 260 p, 49 pl.
- Spalding, R.F., Exner, M.E., 1993. Occurrence of Nitrate in Groundwater—A Review. Journal of Environmental Quality 22, 392–402. https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200030002x
- Spano, D., Snyder, R.L., Cesaraccio, C., 2003. MEDITERRANEAN CLIMATES.
- Specchiulli, A., Cilenti, L., D'Adamo, R., Fabbrocini, A., Guo, W., Huang, L., Lugliè, A., Padedda, B.M., Scirocco, T., Magni, P., 2018. Dissolved organic matter dynamics in

Mediterranean lagoons: The relationship between DOC and CDOM. Marine Chemistry 202, 37–48. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.02.003

- Steidinger, K.A., Meave del Castillo, M.E., 2018. Guide to the Identification of Harmful Microalgae in the Gulf of Mexico, Volume I: Taxonomy. St. Petersburg, FL, 384 pp. http://myfwc.com/research/redtide/research/scientific-products/.
- Stein, E., Gee, E., Adams, J., Irving, K., Van Niekerk, L., 2021. Advancing the Science of Environmental Flow Management for Protection of Temporarily Closed Estuaries and Coastal Lagoons. Water 13, 595. https://doi.org/10.3390/w13050595
- Sterzel, T., Lüdeke, M.K.B., Walther, C., Kok, M.T., Sietz, D., Lucas, P.L., 2020. Typology of coastal urban vulnerability under rapid urbanization. PLOS ONE 15, e0220936. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0220936
- 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
- Subedi, B., Codru, N., Dziewulski, D.M., Wilson, L.R., Xue, J., Yun, S., Braun-Howland, E., Minihane, C., Kannan, K., 2015. A pilot study on the assessment of trace organic contaminants including pharmaceuticals and personal care products from on-site wastewater treatment systems along Skaneateles Lake in New York State, USA. Water Research 72, 28–39. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.049
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G., 2015. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. Emerging Contaminants 1, 14–24. https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001
- Swain, S., Taloor, A.K., Dhal, L., Sahoo, S., Al-Ansari, N., 2022. Impact of climate change on groundwater hydrology: a comprehensive review and current status of the Indian hydrogeology. Appl Water Sci 12, 120. https://doi.org/10.1007/s13201-022-01652-0
- Szymczycha, B., Borecka, M., Białk-Bielińska, A., Siedlewicz, G., Pazdro, K., 2020. Submarine groundwater discharge as a source of pharmaceutical and caffeine residues in coastal ecosystem: Bay of Puck, southern Baltic Sea case study. Science of The Total Environment 713, 136522. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136522
- Tang, F.H.M., Lenzen, M., McBratney, A., Maggi, F., 2021. Risk of pesticide pollution at the global scale. Nat. Geosci. 14, 206–210. https://doi.org/10.1038/s41561-021-00712-5
- Taylor, A.C., Fones, G.R., Mills, G.A., 2020. Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water. Trends in Environmental Analytical Chemistry 27, e00096. https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00096
- Thatcher, L.L., Janzer, V.J., Edwards, K.W., 1977. Methods for determination of radioactive substances in water and fluvial sediments (USGS Numbered Series No. 05-A5), Methods for determination of radioactive substances in water and fluvial sediments, Techniques of Water-Resources Investigations. U.S. Government Printing Office. https://doi.org/10.3133/twri05A5
- The Nature Conservancy and the Desert Research Institute, 2023. The Nature Conservancy and
the Desert Research Institute. Global Groundwater Dependent Ecosystem Map, Version
1.2.0. [WWW Document]. URL
https://kklausmeyer.users.earthengine.app/view/global-gde (accessed 8.4.23).
- Thorslund, J., Jarsjo, J., Jaramillo, F., Jawitz, J.W., Manzoni, S., Basu, N.B., Chalov, S.R., Cohen, M.J., Creed, I.F., Goldenberg, R., Hylin, A., Kalantari, Z., Koussis, A.D., Lyon, S.W., Mazi, K., Mard, J., Persson, K., Pietro, J., Prieto, C., Quin, A., Van Meter, K., Destouni, G., 2017. Wetlands as large-scale nature-based solutions: Status and challenges for research, engineering and management. Ecological Engineering,

Ecological Engineering of Sustainable Landscapes 108, 489–497. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.07.012

- Throndsen, J., 1997. The planktonic marine flagellates. In: Thomas C.R. (eds.), Identifying Marine Phytoplankton. Academic Press. San Diego.
- Tomlinson, M., 2011. Ecological water requirements of groundwater systems: a knowledge and policy review. (No. 68). National Water Commission.
- Tran, N., Hu, J., Li, J., Ong, S.-L., 2013. Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater. Water research 48. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.053
- Trombetta, T., Vidussi, F., Mas, S., Parin, D., Simier, M., Mostajir, B., 2019. Water temperature drives phytoplankton blooms in coastal waters. PLoS ONE 14, e0214933. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0214933
- Trombetti, M., Abdul Malak, D., Sanchez, A., Guelmami, A., Garcia, N., Fitoka, E., 2022. Mapping and assessment of the state of wetland ecosystems: a Mediterranean perspective. Interreg Mediterranean Biodiversity Protection Community Project, 2022.
- Tudurí, A., Becoña, L.P., Venturini, N., Rodríguez-Gallego, L., García-Rodríguez, F., González, L., Lescano, C., Costa, S., del Puerto, L., Bergamino, L., 2021. Trophic assessment in South American Atlantic coastal lagoons: Linking water, sediment and diatom indicators. Marine Pollution Bulletin 165, 112119. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112119
- Tuncel, S.G., Tugrul, S., Topal, T., 2007. A case study on trace metals in surface sediments and dissolved inorganic nutrients in surface water of Ölüdeniz Lagoon-Mediterranean, Turkey. Water Research 41, 365–372. https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.001
- Uehlinger, V., 1964. Étude statistique des méthodes de dénombrement planctonique. Archives des Sciences, Soc. de Phys. et d'Hist. nat. de Genève. Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie 17, 121–233. https://doi.org/10.1002/iroh.19650500319
- UNEP/MAP, 2017. Quality status report for the Mediterranean MED QSR 2017 [WWW Document]. URL https://www.medqsr.org/population-and-development (accessed 6.7.23).
- UNESCO, 2022. The United Nations World Water Development Report 2022: groundwater: making the invisible visible.
- USEPA, 2010. Bisphenol A action plan. U.S. Environmental Protection Agency, Washington.
- Utermöhl, H., 1958. Zur Vervollkommnung der Quantitativen Phytoplankton-Methodik. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. 9, 1–38.
- Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., Welshons, W.V., 2007. Human exposure to bisphenol A (BPA). Reproductive Toxicology 24, 139–177. https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010
- Velasco, A.M., Pérez-Ruzafa, A., Martínez-Paz, J.M., Marcos, C., 2018. Ecosystem services and main environmental risks in a coastal lagoon (Mar Menor, Murcia, SE Spain): The public perception. Journal for Nature Conservation 43, 180–189. https://doi.org/10.1016/j.jnc.2017.11.002
- Vezzone, M., Cesar, R., Moledo de Souza Abessa, D., Serrano, A., Lourenço, R., Castilhos, Z., Rodrigues, A.P., Perina, F.C., Polivanov, H., 2019. Metal pollution in surface sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro, Brazil): Toxic effects on marine organisms. Environmental Pollution 252, 270–280. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.094

- Viaroli, S., Lancia, M., Re, V., 2022. Microplastics contamination of groundwater: Current evidence and future perspectives. A review. Science of The Total Environment 824, 153851. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153851
- Vonberg, D., Vanderborght, J., Cremer, N., Pütz, T., Herbst, M., Vereecken, H., 2014. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. Water Research 50, 294–306. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.032
- Vystavna, Y., Diadin, D., Yakovlev, V., Hejzlar, J., Vadillo, I., Huneau, F., Lehmann, M.F., 2017. Nitrate contamination in a shallow urban aquifer in East Ukraine: evidence from hydrochemical, stable isotopes of nitrate and land use analysis. Environ Earth Sci 76, 463. https://doi.org/10.1007/s12665-017-6796-1
- Wada, C.A., Pongkijvorasin, S., Burnett, K.M., 2020. Mountain-to-sea ecological-resource management: Forested watersheds, coastal aquifers, and groundwater dependent ecosystems. Resource and Energy Economics 59, 101146. https://doi.org/10.1016/j.reseneeco.2019.101146
- Wada, Y., van Beek, L.P.H., van Kempen, C.M., Reckman, J.W.T.M., Vasak, S., Bierkens, M.F.P., 2010. Global depletion of groundwater resources. Geophysical Research Letters 37. https://doi.org/10.1029/2010GL044571
- Walker, B., 2020. Resilience: what it is and is not. Ecology and Society 25. https://doi.org/10.5751/ES-11647-250211
- Wang, C., Brennwald, M.S., Xie, Y., McCallum, J.L., Kipfer, R., Dai, X., Wu, J., 2023. Quantifying Carbon Cycling across the Groundwater–Stream–Atmosphere Continuum Using High-Resolution Time Series of Multiple Dissolved Gases. Environ. Sci. Technol. 57, 13487–13495. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c03378
- Ward, M.H., Jones, R.R., Brender, J.D., De Kok, T.M., Weyer, P.J., Nolan, B.T., Villanueva, C.M., Van Breda, S.G., 2018. Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. International Journal of Environmental Research and Public Health 15, 1557. https://doi.org/10.3390/ijerph15071557
- Werner, A.D., Bakker, M., Post, V.E.A., Vandenbohede, A., Lu, C., Ataie-Ashtiani, B., Simmons, C.T., Barry, D.A., 2013. Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges. Advances in Water Resources, 35th Year Anniversary Issue 51, 3–26. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.004
- White, D., Lapworth, D.J., Stuart, M.E., Williams, P.J., 2016. Hydrochemical profiles in urban groundwater systems: New insights into contaminant sources and pathways in the subsurface from legacy and emerging contaminants. Science of The Total Environment 562, 962–973. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.054
- White, W.B., 2002. Karst hydrology: recent developments and open questions. Engineering Geology, Engineering and Environmental Impacts of Karst 65, 85–105. https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00116-8
- WHO, 2022a. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva.
- WHO, 2022b. Arsenic in drinking water.
- Winckel, A., Ollagnier, S., Gabillard, S., 2022. Managing groundwater resources using a national reference database: the French ADES concept. SN Appl. Sci. 4, 217. https://doi.org/10.1007/s42452-022-05082-0
- Winter, T.C., 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. Hydrogeology Journal 7, 28–45. https://doi.org/10.1007/s100400050178
- World Health Organization, 2011. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum.

- Wu, W., Yang, Z., Tian, B., Huang, Y., Zhou, Y., Zhang, T., 2018. Impacts of coastal reclamation on wetlands: Loss, resilience, and sustainable management. Estuarine, Coastal and Shelf Science 210, 153–161. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.06.013
- Wu, W.-Y., Lo, M.-H., Wada, Y., Famiglietti, J.S., Reager, J.T., Yeh, P.J.-F., Ducharne, A., Yang, Z.-L., 2020. Divergent effects of climate change on future groundwater availability in key mid-latitude aquifers. Nat Commun 11, 3710. https://doi.org/10.1038/s41467-020-17581-y
- Xiao, W., Liu, X., Irwin, A.J., Laws, E.A., Wang, L., Chen, B., Zeng, Y., Huang, B., 2018. Warming and eutrophication combine to restructure diatoms and dinoflagellates. Water Research 128, 206–216. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.051
- Xu, W., Kong, F., Mao, R., Song, J., Sun, H., Wu, Q., Liang, D., Bai, H., 2022. Identifying and mapping potential groundwater-dependent ecosystems for a semi-arid and semi-humid area in the Weihe River, China. Journal of Hydrology 609, 127789. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127789
- Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. Water Research 43, 1159– 1170. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.048
- Yang, X., Wang, F., Meng, L., Zhang, W., Fan, L., Geissen, V., Ritsema, C.J., 2014. Farmer and retailer knowledge and awareness of the risks from pesticide use: A case study in the Wei River catchment, China. Science of The Total Environment 497–498, 172–179. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.118
- Yu, D., Shi, P., Liu, Y., Xun, B., 2013. Detecting land use-water quality relationships from the viewpoint of ecological restoration in an urban area. Ecological Engineering 53, 205– 216. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.045
- Zdruli, P., Calabrese, J., Ladisa, G., Otekhile, A., 2014. Impacts of land cover change on soil quality of manmade soils cultivated with table grapes in the Apulia Region of south-eastern Italy. CATENA 121, 13–21. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.04.015
- Zghibi, A., Mirchi, A., Msaddek, M.H., Merzougui, A., Zouhri, L., Taupin, J.-D., Chekirbane, A., Chenini, I., Tarhouni, J., 2020. Using Analytical Hierarchy Process and Multi-Influencing Factors to Map Groundwater Recharge Zones in a Semi-Arid Mediterranean Coastal Aquifer. Water 12, 2525. https://doi.org/10.3390/w12092525
- Zhang, Y., Zhou, A., Zhou, J., Liu, C., Cai, H., Liu, Y., Xu, W., 2015. Evaluating the Sources and Fate of Nitrate in the Alluvial Aquifers in the Shijiazhuang Rural and Suburban Area, China: Hydrochemical and Multi-Isotopic Approaches. Water 7, 1515–1537. https://doi.org/10.3390/w7041515
- Zhou, Y., Befus, K.M., Sawyer, A.H., David, C.H., 2018. Opportunities and Challenges in Computing Fresh Groundwater Discharge to Continental Coastlines: A Multimodel Comparison for the United States Gulf and Atlantic Coasts. Water Resources Research 54, 8363–8380. https://doi.org/10.1029/2018WR023126
- Zirlewagen, J., Licha, T., Schiperski, F., Nödler, K., Scheytt, T., 2016. Use of two artificial sweeteners, cyclamate and acesulfame, to identify and quantify wastewater contributions in a karst spring. Science of The Total Environment 547, 356–365. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.112
- Ziter, C., Graves, R.A., Turner, M.G., 2017. How do land-use legacies affect ecosystem services in United States cultural landscapes? Landscape Ecol 32, 2205–2218. https://doi.org/10.1007/s10980-017-0545-4

ANNEXE I

ANNEXE I : Questionnaire de socio-hydrogéologie développé sur la plaine alluviale du bassin versant de la lagune de Biguglia

Étude socio-hydrogéologique – BV de la lagune de Biguglia

Questionnaire n° Code du site Date / / Heure Localisation Questionnaire mené par

Le questionnaire est anonyme et les informations recueillies sont confidentielles. Vous n'êtes pas obligé de renseigner votre identité. Toutefois vous pouvez le faire si vous souhaitez recevoir les résultats de notre étude. La durée du questionnaire est estimée à 30 min. Il s'inscrit dans un projet de thèse visant à mettre en place une approche socio-hydrogéologique sur le bassin versant de la lagune de Biguglia. Le but étant de corréler les données scientifiques aux données humaines et sociales.

* L'astérisque indique que la question est facultative

Informations personnelles (confidentiel)

Nom, prénom*			
□ Homme □ Femme □ Autre □			
Catégorie socio-professionnelle*			
□ Agriculteur, exploitant	Employé		
□ Artisan, commerçant, chef d'entreprise	□ Ouvrier		
□ Cadre	🗆 Retraité		
□ Sans activité			
Âge*			
Niveau d'étude et études suivies*			
□ Pas de diplôme, certificat d'étude, brevet des collèges			
□ Bac ou équivalent, bac+2		□ Master ou plus	

Engagement associatif environnemental
Oui
Non. Autre précisez,

En bleu les questions destinées aux gestionnaires.

Pour chaque question, veuillez cocher une ou plusieurs réponses.

Usages de l'eau

Si vous ne possédez pas d'ouvrage (puits, forage, source, prise d'eau en rivière), passez directement à la question 11.

1. Possédez-vous un ouvrage permettant l'exploitation des eaux souterraines ?

- □ Oui
- □ Non

Si oui, précisez (puits, forage, source, captage en rivière)

2.

Pour quelle raison avez-vous utilisé l'eau de l'ouvrage ?
□ Usage professionnel (<i>agriculture, élevage, industriel, etc.</i>)
Usage personnel (<i>domestique</i> , <i>alimentaire</i> , <i>boisson</i> , <i>jardin</i> , <i>etc.</i>)
□Autre,

3. À quelle fréquence utilisez-vous l'eau de votre ouvrage ?

- □ Quotidiennement
- □ Usage saisonnier
- □ Rarement

4. Depuis quand n'utilisez-vous plus l'eau de votre ouvrage ?

 \Box Ne sait pas

5. Pourquoi ?

- □ Problèmes qualitatifs (eau trouble, matières en suspension, sable, mauve odeur/goût)
- □ Problèmes quantitatifs (à sec, débit trop faible)
- \Box Pas de besoin
- □ Autre, précisez

6. Quelle eau préférez-vous utiliser ?

- Agricole de l'OEHC (Office d'Équipement Hydraulique de Corse)
- □ Adduction d'eau potable (eau du robinet)
- □ Eau de l'ouvrage

7. Avez-vous observé des modifications du niveau d'eau dans l'ouvrage au cours du temps ?

□ Diminution

- □ Augmentation
- □ Variation saisonnière Précisez de combien de cm si possible

8. Avez-vous déjà fait analyser l'eau de votre ouvrage par un laboratoire ?

 \Box Oui \Box Non

Si oui, quand ?

Souhaitez-vous que nous interprétions ces résultats d'analyse ? Seriez-vous en mesure de nous fournir la feuille de résultats ?

9. Les résultats d'analyse ont-ils révélés la présence des paramètres suivants :

□ Paramètres bactériologiques (bactéries, coliformes fécaux (E. Coli), streptocoques fécaux et entérocoques, etc.)

D Paramètres physico-chimiques (nitrates, nitrites, fer, aluminium, sulfates, sodium, etc.)

D Paramètres indésirables (hydrocarbures dissous, zinc, chrome, plomb, cuivre, etc.)

Pesticides et produits apparentés (atrazine, chlortoluron, terbuthylazine, amétrine, PCB, etc.)

10. Si la qualité était mauvaise, en connaissez-vous la cause ?

 $\Box Oui \ \Box \ Non$

Si oui, précisez

Évolution de l'occupation du sol

11. Pensez-vous que le type d'occupation du sol puisse avoir un impact sur la qualité des ressources en eau ?

□ Oui

□ Non

Si oui, pourquoi ?

12. Quelle occupation du sol avez-vous sur votre/vos parcelle(s) ?

- □ Territoires agricoles (élevage, agriculture)
- □ Habitat et réseaux de communication
- □ Zones d'activités (industrielles, commerciales, etc.)
- □ Zones naturelles ou semi-naturelles

13. Êtes-vous propriétaire des parcelles ?

\Box Oui \Box Non

Si oui, depuis combien de temps ?

14. Quels types de cultures et/ou d'élevage possédez-vous sur votre parcelle ?

15. Quels types de cultures et/ou d'élevage y a-t-il aux alentours ?

16. Savez-vous quelle occupation du sol il y avait sur votre parcelle et aux alentours dans les années 1950 et 1970 ? -> présenter des photos aériennes □ Ne sait pas

Les réponses fournies aux 4 questions suivantes seront strictement confidentielles, elles seront traitées dans le cadre d'une thèse scientifique en hydrogéologie et ne seront jamais divulguées.

17. Avec quel type de produit avez-vous l'habitude de traiter vos cultures ou votre jardin?

- Produits naturels
- □ Produits phytosanitaires
- □ N'utilise pas de produits

18. Quels types de produits phytosanitaires utilisez-vous ? Précisez y compris les vieux stocks si vous en avez

- □ Herbicides,
- □ Fongicides,
- \Box Insecticides,
- □ Autre, précisez

19. Savez-vous quels types de produits phytosanitaires sont utilisés aux alentours ?

- □ Oui, précisez
- □ Non

20. Savez-vous quels types de pesticides sont utilisés à l'échelle du bassin versant (cultures, entretien municipal, etc.) ?

- □ Oui, précisez
- □ Non

21. Avez-vous déjà été concerné par des inondations, ou y a-t-il eu des inondations aux alentours ?

- □ Oui, quand (combien de fois)
- □ Non

22. Savez-vous jusqu'où l'inondation s'est-elle étendue ?

- □ Oui, précisez
- □ Non

23. Par quel type d'assainissement êtes-vous concerné ?

- □ Assainissement collectif
- □ Assainissement non collectif (individuel)

De quel type ?

24. S'il s'agit d'un assainissement non collectif, connaissez-vous son âge ?

- □ Oui, précisez(+/- 10 ans, travaux ont-ils été faits)
- □ Non

25. S'il s'agit d'un assainissement collectif, savez-vous comment se fait l'évacuation des eaux usées ?

- □ Oui, précisez
- □ Non

Connaissance de la ressource en eau et de la lagune de Biguglia

26. Pensez-vous qu'il y a une connexion entre les eaux souterraines du bassin versant et la lagune de Biguglia ?

- 🗆 Oui
- □ Non

27. Vous considérez-vous comme vivant dans une zone où la ressource en eau est abondante ?

- 🗆 Oui
- □ Non
- 28. Selon vous, quelle est la principale ressource en eau douce sur le bassin versant ?
- □ Eau de surface (rivière, fleuves, zones humides)
- □ Précipitations (pluie, neige)
- □ Les eaux souterraines (aquifère)

29. Pensez-vous que dans vos usages de l'eau quotidiens (eau potable, assainissement, irrigation, etc.), une partie de cette eau provient des ressources souterraines ?

- □ Oui
- □ Non

30. Savez-vous que sous la plaine de la Marana se trouve un grand réservoir d'eau souterraine (aquifère alluvial) ?

- 🗆 Oui
- □ Non
- 31. Selon vous, quel âge pourrait avoir l'eau dans cet aquifère ?
- □ Quelques jours/mois
- D Plusieurs dizaines d'années
- □ Au-delà de centaines d'années

32. Selon vous, quelle qualité présente l'eau d'un certain âge (quelques années à plusieurs dizaines d'années) ? (Globalement sans tenir compte d'un archivage de pollution)

- □ Bonne qualité
- □ Qualité moyenne
- □ Mauvaise qualité

33. Que représente la lagune de Biguglia pour vous ?

- □ Un site d'intérêt environnemental
- □ Un site insalubre, pollué
- Un site d'intérêt économique (loisir, tourisme, camping...)

34. Selon vous quelle est la qualité de l'eau de la lagune ?

- □ Bonne qualité
- □ Qualité moyenne
- □ Mauvaise qualité

35. Avez-vous observé des modifications sur les eaux de la lagune au cours du temps ?

- □ Oui, précisez
- □ Non

36. Selon vous, quelle est la source d'alimentation principale de la lagune ?

- □ L'eau douce
- \Box L'eau de mer

37. Savez-vous qu'il existe des canaux de drainage autour de la lagune ?

- 🗆 Oui
- □ Non

38. Pensez-vous que ces canaux de drainage puissent avoir un impact sur la qualité de l'eau de la lagune ?

- □ Oui
- \Box Non

39. Connaissez-vous des acteurs de la gestion et protection de la ressource en eau ?

D Oui

□ Non

Si oui, lesquels

40. Savez-vous que l'étang de Biguglia est concerné par un SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) ?

- 🗆 Oui
- □ Non

41. Selon vous, le prochain SAGE intégrera-t-il mieux les eaux souterraines ?

- □ Oui
- □ Non

Si oui, précisez

42. Êtes-vous au courant de la possible existence de conflits d'usage autour de la ressource sur le bassin versant ?

- □ Oui, précisez
- □ Non

43. Pensez-vous que les eaux souterraines soient considérées au même niveau que les eaux de surface dans les politiques ?

- □ Oui, précisez
- □ Non, précisez

44. Êtes-vous au courant des nouveautés scientifiques concernant les eaux souterraines dans la région ?

- 🗆 Oui
- □ Non

Si oui, par quel organisme scientifique ?

45. Pensez-vous avoir assez de dialogue avec la communauté scientifique concernant le fonctionnement des eaux souterraines et de surface ?

- □ Oui
- □ Non

46. Seriez-vous intéressé par plus d'information sur les actions menées par les gestionnaires de la ressource en eau ?

- 🗆 Oui
- □ Non
- 47. Selon vous, quels problèmes pourraient survenir sur la ressource en eau ?

Activités humaines

48. Pensez-vous que les activités humaines sur le bassin versant puissent impacter la qualité des ressources en eau ?

- □ Oui
- □ Non

49. Selon vous quelles dégradations ont déjà été /ou pourraient être observées sur le bassin versant ?

- □ Nitrates (sols et fumiers, eaux usées)
- □ Pesticides, hydrocarbures
- □ Pas de pollution
- □ Autre, précisez

50. Selon vous par quel moyen pouvez-vous avoir accès à cette information ?

Par des articles scientifiques, la presse (Préciser pour les gestionnaires M. EROSTATE,
 2020 et IFREMER, 2020)

- □ Lors d'une discussion personnelle
- □ Lors d'une discussion professionnelle
- □ Par observation

51. Selon vous quelles sont les masses d'eau susceptibles d'être les plus concernées par ces dégradations ?

- \Box Eaux de surface
- □ Eaux souterraines
- □ Eaux de la lagune
- □ Aucune

52. Selon-vous, quelles sont les principales sources de dégradations de la ressource en eau sur le bassin versant ? En utilisant les lignes à droite, classer les réponses selon un ordre d'importance, le 1 correspondant au plus important.

- □ L'agriculture et l'élevage _____
- □ L'urbanisation, les transports, les zones industrielles _____
- Les défauts d'assainissement ______
- Le tourisme
- □ Autre, précisez

53. Selon vous, à quoi sert ce genre d'enquête de terrain ?

□ Nécessaires à l'aide à la gestion et à la protection de la ressource en eau (en liant la population, activités et ressource en eau)

- □ C'est de la curiosité
- C'est une perte de temps et d'argent public

Nous vous remercions d'avoir participé à notre enquête de terrain. Si vous le souhaitez nous pourrons vous communiquer nos résultats.