



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2022

SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS HYDROPHILES DANS LES EAUX À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS INTÉGRATIFS PASSIFS. Développement d'une méthode pour prendre en compte l'influence des conditions hydrodynamiques

Glanzmann Vick

Glanzmann Vick, 2022, SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS HYDROPHILES DANS LES EAUX À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS INTÉGRATIFS PASSIFS. Développement d'une méthode pour prendre en compte l'influence des conditions hydrodynamiques

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive <http://serval.unil.ch>

Document URN : urn:nbn:ch:serval-BIB_583721C304748

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.



UNIL | Université de Lausanne

Faculté de droit,
des sciences criminelles
et d'administration publique

SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS HYDROPHILES DANS LES EAUX À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS INTÉGRATIFS PASSIFS

Développement d'une méthode pour prendre en compte
l'influence des conditions hydrodynamiques

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

VICK GLANZMANN

DIRECTEURS DE THÈSE :

Dr Nicolas Estoppey

Prof. Céline Weyermann

LAUSANNE
2022

École des sciences criminelles
Faculté de droit, des sciences criminelles et d'administration publique

Vick Glanzmann

Surveillance des micropolluants hydrophiles dans les eaux à l'aide d'échantillonneurs intégratifs passifs : Développement d'une méthode pour prendre en compte l'influence des conditions hydrodynamiques

Président du jury

Prof. Franco Taroni

Membres du jury

Prof. Pierre Esseiva

Dre Cécile Miège

Dr Ian Allan

Directeurs de thèse

Prof. Céline Weyermann

Dr Nicolas Estoppey

Université de Lausanne

École des sciences criminelles

Faculté de droit, des sciences criminelles et d'administration publique

1015 Lausanne

Unil

UNIL | Université de Lausanne
Ecole des sciences criminelles
bâtiment Batochime
CH-1015 Lausanne

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de
M. Vick Glanzmann, candidat au doctorat en science forensique, intitulée

« SURVEILLANCE DES MICROPOLLUANTS HYDROPHILES DANS LES EAUX
À L'AIDE D'ÉCHANTILLONNEURS INTÉGRATIFS PASSIFS
(Développement d'une méthode pour prendre en compte
l'influence des conditions hydrodynamiques) »

Le Président du Jury



Prof. Franco Taroni

Lausanne, le 4 juillet 2022

REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes chaleureux remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de cette thèse de doctorat :

- La Prof. Céline Weyermann et le Dr Nicolas Estoppey, mes Directeur·trice de thèse, pour leur soutien précieux et sans faille tout au long de ce travail. Merci également pour les nombreuses discussions passionnantes que nous avons pu avoir à propos des capteurs passifs et de la recherche en général.
- La Dre Cécile Miège (INRAE, France), le Dr Ian Allan (NIVA, Norvège), le Prof. Pierre Esseiva (ESC, Suisse) ainsi que le Prof. Franco Taroni (ESC, Suisse) qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'intégrer mon jury de thèse.
- Le Dr Kees Booij (PaSOC, Pays-Bas) pour ses nombreux conseils autant au niveau expérimental que rédactionnel ainsi que pour ses différents travaux qui ont permis de mettre sur pied ce travail de doctorat.
- La Dr Cécile Plagellat (DGE Vaud, Suisse) pour sa motivation lors de nos collaborations ainsi que pour toutes les informations transmises.
- Le Dr Etienne Vermeirssen (Centre Ecotox, Suisse) pour son aide précieuse lors de la conception des supports pour capteurs passifs.
- Yves Morier (Atelier mécanique, EPFL, Suisse) pour la conception ainsi que la fabrication des différentes pièces métalliques.
- Jean-François Herren et André Pointet (DGE Vaud, Suisse) pour m'avoir fait découvrir les rivières vaudoises ainsi que les sites d'échantillonnage de la DGE Vaud.
- Mes collègues de l'ESC (Assistants, PAT, Professeurs) avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à partager ces années de thèse. Merci pour tous les moments passés ensemble que ce soit au bord d'une rivière ou autour d'une bière ou d'un café.
- Ma famille ainsi que mes amis qui m'ont toujours soutenu et qui m'ont donné la force d'aller au bout de cette belle aventure.
- Merci Naomi <3

RÉSUMÉ

La possibilité d'obtenir de manière efficiente des résultats d'analyse représentatifs de la qualité des eaux de surface est aujourd'hui une nécessité pour avoir une vision globale, dans le temps et dans l'espace, de la présence de micropolluants hydrophiles (tels que les pesticides ou produits pharmaceutiques) dans les eaux. Cet objectif est actuellement encore difficile à atteindre car les contraintes matérielles, humaines et financières rendent compliqué le suivi à large échelle des contaminations des eaux. Cela est d'autant plus vrai pour les petits cours d'eau pour lesquels la mise en place de stratégies d'échantillonnage représentatives est pratiquement impossible avec les méthodes traditionnelles (échantillonnage actif).

Cette thèse de doctorat a permis le développement d'une méthode innovante d'échantillonnage intégratif passif permettant de prendre en compte l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des micropolluants hydrophiles par les capteurs de type Chemcatcher. Elle est basée sur la dissipation de composés de référence (PRC) chargés sur des capteurs pour composés hydrophobes (silicone) déployés en parallèle de capteurs pour composés hydrophiles (Chemcatcher). Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être implémentée facilement dans un grand nombre de cours d'eau sans nécessiter d'infrastructures complexes ou coûteuses et elle apparaît alors comme une solution idéale pour suivre les concentrations de micropolluants hydrophiles dans les eaux de surface.

ABSTRACT

Obtaining representative results for the quality of surface waters is now a necessity in order to have a global view, in time and space, of the presence of hydrophilic micropollutants (such as pesticides and pharmaceuticals) in water. This goal is still difficult to achieve because of material, human and financial constraints. Those constraints make it difficult to monitor water contamination on a large scale. This is all the more true for small rivers for which the implementation of representative sampling strategies is practically impossible with traditional (active) sampling methods.

This doctoral thesis led to the development of an innovative passive sampling method that take account of the influence of hydrodynamic conditions on the accumulation of hydrophilic micropollutants by Chemcatcher-like samplers. It is based on the dissipation of performance and reference compounds (PRC) loaded on samplers for hydrophobic compounds (silicone rubber) co-deployed in parallel to samplers for hydrophilic compounds (Chemcatcher). This method presents the advantage of being easily implemented in a large number of water bodies without requiring complex or expensive infrastructures and thus it appears to be an ideal solution for monitoring the concentrations of hydrophilic micropollutants in surface waters.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION..... | 3 |
| CHAPITRE I. REVUE DE LITTÉRATURE..... | 11 |
| 1 RÔLE DE LA SCIENCE FORENSIQUE DANS LE DOMAINE ENVIRONNEMENTAL..... | 11 |
| 1.1 L'investigation de sources | 12 |
| 1.2 Le processus de veille opérationnelle | 14 |
| 2 ÉCHANTILLONNAGE PASSIF..... | 17 |
| 2.1 Les échantillonneurs passifs..... | 17 |
| 2.2 Accumulation des composés par les échantillonneurs passifs..... | 19 |
| 2.2.1 Cinétique d'accumulation de premier ordre..... | 19 |
| 2.2.2 Coefficient de transfert de masse | 21 |
| 2.2.3 Cinétiques contrôlées par la phase réceptrice | 24 |
| 2.3 Influence de la vitesse de l'eau | 24 |
| 2.3.1 Prise en compte des conditions hydrodynamiques..... | 26 |
| 2.3.2 Mesure de k_w | 27 |
| CHAPITRE II. MISE EN PLACE | 33 |
| 1 SYSTÈME DE CANAUX | 33 |
| 1.1 Vitesse de l'eau..... | 35 |
| 1.2 Température | 35 |
| 1.3 pH de l'eau..... | 36 |
| 1.4 Concentration en polluants..... | 37 |
| 2 CAPTEURS PASSIFS | 39 |
| 2.1 Disques SPE pour composés hydrophiles..... | 39 |
| 2.1.1 Conditionnement, extraction et analyse | 39 |
| 2.2 Disques silicone chargés en PRC..... | 40 |
| 2.2.1 Chargement en PRC, extraction et analyse | 41 |
| 2.3 Supports pour capteurs passifs..... | 44 |
| 2.4 Disques en Alabaster..... | 45 |
| 2.4.1 Mesures de k_w | 46 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| CHAPITRE III. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE DE LA COUCHE LIMITE À LA SURFACE DES CAPTEURS PASSIFS INTÉGRATIFS AQUATIQUES | 51 |
| 1 RÉSUMÉ DE LA PUBLICATION | 51 |
| 1.1 Introduction..... | 51 |
| 1.2 Résultats et discussion | 52 |
| CHAPITRE IV. CALIBRATION D’UN ÉCHANTILLONNEUR INTÉGRATIF PASSIF DE TYPE CHEMCATCHER À QUATRE CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES CONTRÔLÉES..... | 57 |
| 1 RÉSUMÉ DE LA PUBLICATION | 57 |
| 1.1 Introduction..... | 57 |
| 1.2 Résultats et Discussion..... | 58 |
| CHAPITRE V. IMPLÉMENTATION ET TEST DE LA MÉTHODE DANS UNE RIVIÈRE..... | 65 |
| 1 RÉSUMÉ DE LA PUBLICATION | 65 |
| 1.1 Introduction..... | 65 |
| 1.2 Résultats et discussion | 68 |
| DISCUSSION GÉNÉRALE | 73 |
| 1 IMPLÉMENTATION DE LA MÉTHODE DANS LE CADRE DE PROGRAMMES DE SUIVI DES MICROPOLLUANTS | 73 |
| 1.1 Efficience de la méthode développée..... | 73 |
| 1.2 Impact de la vitesse | 74 |
| 1.3 Impact de la température de l’eau..... | 75 |
| 1.4 Impact de la membrane PES | 76 |
| 2 APPORTS À LA SCIENCE FORENSIQUE | 77 |
| 3 PERSPECTIVES..... | 77 |
| CONCLUSION | 81 |
| PUBLICATIONS..... | 87 |
| 1 PUBLICATION 1 | 87 |
| 1. Introduction..... | 89 |
| 2. Materials and Methods..... | 92 |
| 3. Results and discussion | 98 |
| 2 PUBLICATION 2 | 107 |
| 1. Introduction..... | 109 |
| 2. Materials and Methods..... | 112 |
| 3. Results and Discussion..... | 115 |
| 3 PUBLICATION 3 | 127 |
| 1. Introduction..... | 129 |
| 2. Materials and Methods..... | 130 |
| 3. Results and Discussion..... | 135 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| BIBLIOGRAPHIE..... | 145 |
| ANNEXES..... | 159 |
| PUBLICATION 1 : SUPPLEMENTARY INFORMATION | 159 |
| P1 S1: Additional information on channel system and housing | 160 |
| P1 S2: Choice of characteristic length in the Sh-Re-Sc relationship | 165 |
| P1 S3: Temperature correction for K_{sw} of PRCs..... | 166 |
| P1 S4: Data from experiments using alabaster dissolution at 11 and 20°C | 167 |
| P1 S5: Data from experiments with PRC-spiked silicone at 11 and 20°C..... | 169 |
| PUBLICATION 2 : SUPPLEMENTARY INFORMATION | 173 |
| P2 S1: Additional information on sampler holder and deployment in the channel system | 174 |
| P2 S2: LC-MS/MS Method parameters, MRM transitions, and LOQ | 176 |
| P2 S3: Concentrations in the channel system during calibration experiment | 181 |
| P2 S4: Diffusion model parameters..... | 182 |
| P2 S5: Uptake by SDB-RPS disks during the calibration experiment | 183 |
| P2 S6: Determined sampling rates | 227 |
| P2 S7: Comparison of sampling rates with literature data | 228 |
| P2 S8: $k_w - R_s$ relationships..... | 229 |
| PUBLICATION 3 : SUPPLEMENTARY INFORMATION | 241 |
| P3 S1: Selected analytes and internal standards for LC-MS/MS analysis | 242 |
| P3 S2: LC-MS/MS method and MRM transitions | 243 |
| P3 S3: Results (Number of detected and quantified compounds, $k_{w,PRC}$, C_{PS}/C_{AS})..... | 248 |
| P3 S4: Water Temperature in the River | 250 |
| P3 S5: Time scales for lateral diffusion and PRC dissipation..... | 251 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'eau, considérée comme un bien de première nécessité pour l'homme, les animaux et les plantes, constitue à l'heure actuelle un défi capital pour notre avenir. Qu'il s'agisse de croissance économique, de santé humaine ou de protection de l'environnement, les gouvernements du monde entier font actuellement face à la problématique de la gestion rationnelle et durable des ressources en eau (OCDE 2012).

Les dernières décennies ont vu naître, de par le globe, un grand nombre de lois, règlements et autres conventions relatives à la protection de l'environnement dans son ensemble. Au niveau européen, la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE, entrée en vigueur en 2000, fixe un cadre commun pour le suivi de la qualité des eaux et engage ses États membres à atteindre un bon état écologique et chimique des eaux de surface et souterraines d'ici 2027¹ (CE, 2000). Différents textes européens sont issus de cette directive cadre pour établir une liste de substances prioritaires présentant un risque significatif pour l'environnement. Pour ces composés, des normes de qualité environnementales (NQE) à ne pas dépasser sont données dans les directives 2013/39/EU (CE, 2013) et 2015/495/CE (CE, 2015). Au niveau Suisse, le droit environnemental a atteint un haut niveau qualitatif depuis les années 1980 (OFEV, 2013) avec notamment la loi fédérale sur la protection de l'environnement (LPE) (1985) qui vise à protéger l'environnement contre les atteintes nuisibles ou incommodes, la loi fédérale sur la protection des eaux (LEaux) (1992) qui protège les milieux aquatiques contre les atteintes néfastes et l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) (1999) qui fixe des exigences chiffrées relatives à la qualité des eaux. Cette évolution des textes réglementaires démontre une préoccupation grandissante pour les questions environnementales ainsi qu'une volonté affirmée d'agir pour restaurer un bon état écologique des eaux.

Afin de répondre aux exigences fixées dans les textes légaux², il est nécessaire de mettre en place des programmes de surveillance des milieux aquatiques et de mener des investigations pour identifier les sources de pollution afin d'agir sur celles-ci. Dans le cas des micropolluants, ces suivis et investigations doivent permettre de mesurer de manière fiable des concentrations très faibles (de l'ordre du microgramme voire du nanogramme par litre) et parfois très fluctuantes des composés chimiques dans les eaux de surface. Il est donc crucial d'avoir une méthode d'échantillonnage adaptée qui permette

¹ Le délai initial fixé à 2015 a été étendu à 2027

² Par exemple, les normes de qualité environnementales (NQE).

d'obtenir des données fiables qui peuvent être utilisées en tant qu'indice à la fois dans les processus d'investigation et de veille opérationnelle (voir chapitre I section 1 sur le rôle de la science forensique). En effet, malgré les avancées technologiques ayant permis d'améliorer significativement la sensibilité des méthodes analytiques, un échantillonnage approprié reste crucial pour mesurer des concentrations représentatives de la contamination des eaux (Charriau et al., 2016).

Aujourd'hui l'échantillonnage actif ponctuel (spot/grab sampling) demeure une méthode très utilisée, car elle est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Cependant elle souffre de plusieurs limitations, en particulier par rapport à sa représentativité (Alvarez et al., 2004; Vrana et al., 2005a; Vrana et al., 2005b; Mazzella et al., 2008; Xing et al., 2013; Fernández et al., 2014). Ce type d'échantillonnage est particulièrement problématique dans les environnements où les concentrations en contaminants peuvent varier fortement au cours du temps. Cela est notamment le cas des rivières exposés aux pesticides pour lesquels les apports en contaminants sont la conséquence du traitement phytosanitaire des cultures (Castle et al., 2018). Dans ces milieux, le risque est alors de passer à côté d'événements de pollution épisodiques, car tout événement se produisant entre deux prélèvements ne sera pas détecté (Xing et al., 2013; Fernández et al., 2014).

Une solution à ce problème de représentativité est d'utiliser des échantillonneurs automatiques. Ces appareils prélèvent un volume d'eau donné à intervalles réguliers. Il en résulte un échantillon combiné sur plusieurs jours, ce qui permet, via une meilleure résolution temporelle, d'obtenir une vision plus représentative de la concentration en polluants d'un cours d'eau. Néanmoins cette solution est coûteuse et demande des infrastructures importantes (sites sécurisés, accès à l'électricité, maintenance, ...) (Figure 1) (Fernández et al., 2014). Elle est donc peu adaptée aux petits cours d'eau pour lesquels de telles infrastructures ne sont pas envisageables.



Figure 1: Site de prélèvement de la Direction Générale de l'Environnement du canton de Vaud (DGE) avec échantillonneur automatique, Morges, Suisse.

De plus, ces équipements peuvent être sujets aux vols ou autres dégradations. Ils impliquent également le stockage ainsi que le transport des échantillons d'eau prélevés avec les risques de contaminations et de pertes qui y sont liés (Lohmann et al., 2012).

Au cours des 25 dernières années, des techniques d'échantillonnage intégratif ont été développées et les capteurs passifs ont été proposés comme alternative pour le monitoring des composés organiques dans l'eau (Kingston et al., 2000a; Alvarez et al., 2004; Rusina et al., 2007; Lissalde et al., 2016). Cette technique d'échantillonnage, basée sur le flux libre des molécules depuis la matrice aqueuse vers la phase réceptrice du capteur (Vrana et al., 2005a), fonctionne pour une large gamme de micropolluants. Des bandelettes de polymère (par ex. silicone ou polyéthylène de faible densité) (Mills et al., 2014; Taylor et al., 2019) constituent la plupart du temps la phase réceptrice des capteurs pour composés hydrophobes, alors qu'un adsorbant pour extraction sur phase solide (SPE) est communément utilisé comme phase réceptrice des capteurs pour composés hydrophiles (par ex. avec les capteurs de type Chemcatcher) (Vermeirssen et al., 2013; Mills et al., 2014). L'accumulation passive des contaminants pendant une durée s'étendant de quelques jours à plusieurs mois possède plusieurs avantages permettant, en partie, de répondre aux limitations posées par l'échantillonnage actif telles qu'une réduction du temps et du matériel nécessaire, des limites de détection potentiellement plus faibles dues à la pré-

concentration in-situ ou encore la possibilité de déterminer des concentrations moyennes pondérées dans le temps (TWA, time-weighted average concentration) (Mazzella et al., 2011; Salim and Górecki, 2019). Cette dernière caractéristique est intéressante pour ne pas manquer des épisodes de pollutions ponctuelles, dans une optique de représentativité du niveau de qualité des eaux (Fernández et al., 2014). Le faible coût matériel de ces capteurs ainsi que le fait qu'ils ne nécessitent pas une infrastructure particulière les rend particulièrement adaptés pour un suivi à large échelle des contaminations en polluants (Lohmann et al., 2017). Leur versatilité en fait également une solution de choix pour les petits cours d'eau et les sites pour lesquels l'échantillonnage à l'aide de préleveurs automatiques serait difficile voir impossible. Cependant, l'échantillonnage passif est influencé par les conditions environnementales comme la vitesse de l'eau, la température ou le pH. Ces paramètres peuvent impacter fortement les cinétiques d'accumulation des polluants sur le capteur et ainsi mener à des erreurs lors de la détermination des concentrations aqueuses (Harman et al., 2012; Fauvelle et al., 2017).

Pour les composés hydrophobes (par ex. les polychlorobiphényles), l'utilisation des capteurs passifs intégratifs est aujourd'hui maîtrisée et largement documentée dans la littérature scientifique (Huckins et al., 1993; Huckins et al., 2002; Huckins et al., 2006; Smedes and Booij, 2012). Concernant l'échantillonnage des composés hydrophiles (par ex. les pesticides), les connaissances ainsi que la compréhension des phénomènes d'accumulation sont plus limitées (Harman et al., 2011a; Endo et al., 2019). Pour ces polluants hydrophiles, l'influence des conditions d'exposition sur l'accumulation par les capteurs (par ex. de type Chemcatcher constitués d'un disque SPE souvent recouvert d'une membrane de diffusion) nécessite encore d'être étudiée de manière approfondie. Des développements spécifiques sont nécessaires avant de pouvoir utiliser ces capteurs pour quantifier de façon représentative les concentrations en micropolluants organiques dans les cours d'eau (Miège et al., 2015). Les conditions hydrodynamiques (vitesse de l'eau) doivent notamment être prises en compte pour une estimation représentative des concentrations aqueuses (Booij et al., 2017).

L'objectif de cette thèse est donc de **développer une méthode d'échantillonnage intégratif passif permettant de tenir compte de l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des micropolluants organiques hydrophiles par des capteurs de type Chemcatcher**. La méthode est développée pour une gamme de 44 micropolluants organiques (pesticides, pharmaceutiques et inhibiteur de corrosion, voir Tableau 1) puis elle est implémentée et testée dans un cours d'eau du canton de Vaud

(Boiron de Morges) afin d'évaluer son applicabilité sur le terrain. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux des analyses réalisées à l'aide de préleveurs automatiques.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour des 5 chapitres suivants et 3 articles scientifiques :

- Le **Chapitre I** est une revue de la littérature scientifique nécessaire à la bonne compréhension de cette thèse. Elle décrit les différents micropolluants étudiés ainsi que la théorie inhérente aux capteurs passifs intégratifs.
- Le **Chapitre II** détaille la construction et la mise en place des différents éléments nécessaires aux expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, notamment le système de canaux permettant de contrôler les conditions d'exposition des échantillonneurs passifs.
- Le **Chapitre III** présente et compare deux méthodes permettant de mesurer le coefficient de transfert de masse de la couche limite lors de l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type Chemcatcher.
- Le **Chapitre IV** concerne la calibration sous quatre conditions hydrodynamiques d'un échantillonneur intégratif passif de type Chemcatcher pour 44 micropolluants hydrophiles.
- Le **Chapitre V** porte sur l'implémentation en rivière de la méthode développée dans le cadre de ce travail de thèse. Les résultats obtenus par échantillonnage passif sont comparés à ceux obtenus par échantillonnage actif dans le cadre du programme de suivi des micropolluants dans les rivières du canton de Vaud (en collaboration avec la section chimie des eaux de la Direction Générale de l'Environnement (DGE) du canton de Vaud, Suisse).

Une section « **Conclusions et Perspectives** » vient finalement clôturer ce travail de thèse.

Trois chapitres de ce travail de thèse (III, IV et V) font l'objet d'articles scientifiques dont le premier a déjà été acceptée pour publications dans le journal *Environmental Science and Technology* (Glanzmann et al., 2022) et deux seront bientôt soumis au journal *Water Research*. Ces trois articles, résumés dans les chapitres dédiés, sont annexés à ce travail (publications 1, 2 et 3). Ils ont été rédigés en anglais et font partie intégrante de ce travail.

Un quatrième article scientifique sur l'utilité de la science forensique pour le suivi de la qualité des eaux est en préparation. Il est issu d'une participation au colloque de l'association internationale des criminologues de langues françaises (AICLF) en 2018 :

Estoppey N., Lacour W., Glanzmann V., Weyermann C. (2018) Atteintes à l'environnement : potentiel d'une approche guidée par le renseignement. Présentation au 16ème colloque de l'association internationale des criminologues de langues françaises (AICLF), Lausanne, Suisse.

Le contenu de cet article a été utilisé pour développer la section sur le rôle de la science forensique ainsi que la discussion. Le système de canaux a quant à lui été présenté à la réunion de l'association européenne de science forensique (EAFS) en 2018.

Glanzmann V., Weyermann C., Estoppey N. (2018) Passive sampling for monitoring pesticides and drugs in water in a forensic perspective. Electronic poster, 8th European Academy of Forensic Science Conference (EAFS), Lyon, France.

CHAPITRE I.

REVUE DE LITTÉRATURE

CHAPITRE I. REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre dresse une revue de la littérature scientifique traitant du rôle de la science forensique dans l'investigation et le suivi des pollutions environnementales. L'usage des échantillonneurs intégratifs passifs pour composés hydrophiles est ensuite abordé afin de résumer l'état actuel des recherches dans ce domaine, d'identifier les principales limites et de proposer des solutions.

1 Rôle de la science forensique dans le domaine environnemental

La science forensique a été récemment définie comme étant une discipline qui se base sur les principes scientifiques pour étudier les traces (Roux et al., 2022)³. Les traces sont définies comme étant les vestiges d'activités passées (Margot, 2014), qui permettent (au travers de leur détection, collecte, analyse et interprétation) de comprendre des phénomènes criminels ou sociétaux (tels que des atteintes à la sécurité ou des accidents). Dans le contexte des pollutions environnementales, les traces pertinentes sont le résultat d'une modification de l'environnement causée par une activité inhabituelle. Le rôle premier de la police scientifique est alors de détecter puis collecter ces traces afin d'apporter des éléments explicatifs permettant de reconstruire l'activité passée (Estoppey, In press). Ce processus de reconstruction utilise la trace pour aider la justice à qualifier des activités en tant qu'infractions, à en identifier les auteurs, à les accuser et à les juger (Ribaux, 2014; Estoppey, In press).

De la même manière que les infractions « traditionnelles » laissent des traces (par ex. les traces digitales ou biologiques), les atteintes à l'environnement laissent également des traces qui peuvent être utilisées comme moyen de preuve dans une démarche judiciaire. Ces traces, qui découlent de l'introduction de substances dans un milieu, peuvent être les contaminants eux-mêmes mais également les conséquences de l'introduction de ces contaminants (telles que des poissons morts) (Estoppey et al., 2022, en préparation).

En utilisant et en adaptant les approches et techniques établies pour l'étude des traces « traditionnelles », la science forensique peut contribuer à démontrer l'existence d'une infraction environnementale par la

³ En anglais, la définition proposée est la suivante : « Forensic science is a case-based (or multi case-based) research-oriented, science-based endeavour to study traces – the remnants of past activities (such as an individual's presence and actions) – through their detection, recognition, recovery, examination and interpretation to understand anomalous events of public interest (e.g., crimes, security incidents). »

détection, la reconnaissance, la collecte, l'analyse et l'interprétation de ses traces. Cependant, l'apport de la police scientifique ne se limite pas uniquement à une approche purement réactive (c'est-à-dire investiguer un événement après que celui-ci ait eu lieu). En effet, le suivi systématique des traces de pollutions ainsi qu'une compréhension des mécanismes liés à la survenance d'une pollution peuvent aussi informer sur l'ampleur (et le caractère répétitif) de certains types de pollutions ou l'intensité de comportements irresponsables ouvrant ainsi la voie à des approches plus proactives (Estoppey, In press). La contribution de la science forensique ne se limite donc pas à la stricte application des textes de loi mais elle permet également de développer des approches alternatives pour identifier et mitiger des problèmes de pollution (Ribaux et al., 2013; Rossy et al., 2013; Estoppey, In press).

1.1 L'investigation de sources

Une investigation de source de pollution des eaux débute par la détection d'un problème (par ex. une mortalité aigüe de poissons, des teneurs dans les organismes qui dépassent les seuils légaux, la présence de mousse ou une odeur inhabituelle). Bien que certains types de pollutions (tels que les hydrocarbures) soient très visibles, les micropolluants sont quant à eux présents en concentrations si faibles qu'ils sont rarement perceptibles sans recourir à des analyses de laboratoire. Néanmoins, comme ils peuvent être toxiques lors d'une exposition prolongée à de très faibles concentrations (par ex. ng/L) (Schwarzenbach et al., 2010; Fang et al., 2019), il est essentiel d'identifier leurs sources afin de réduire leur rejet et leur impact sur l'environnement et les nombreux utilisateurs de l'eau.

Il est important de relever qu'un micropolluant retrouvé dans les eaux de surface peut avoir plusieurs sources potentielles qui peuvent être distinguées par leurs origines géographiques et/ou temporelles. D'un point de vue géographique on parle d'émissions « ponctuelles » lorsque le point d'entrée du polluant dans l'environnement aquatique est bien défini (p.ex. rejets de STEP) et d'émissions « diffuses » lorsque le point d'entrée s'étend sur une grande distance car les produits sont entraînés par ruissellement (par les eaux de pluie) ou via la macroporosité du sol (p.ex. pesticides et engrais) (Chèvre and Rossi, 2007; Gälli et al., 2009). Temporellement, la fréquence d'émission des polluants est dite « continue » lorsque, de par la dynamique d'utilisation et d'émission des substances, on les retrouve dans l'environnement de façon constante dans le temps (par ex. un rejet industriel en lien avec une production continue). Au contraire la fréquence est dite « intermittente » lorsqu'elle conduit à des événements de pollution épisodiques (par ex. l'application saisonnière de pesticides sur certaines

cultures et leur ruissèlement lors d'épisodes pluvieux) (Chèvre and Rossi, 2007; Gälli et al., 2009; Estoppey, In press).

Le processus d'investigation vise à réduire les sources potentiellement à l'origine d'une pollution jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'une (Champod, 2013). Cela se fait en mesurant des caractéristiques sur les traces retrouvées puis en les comparant avec les caractéristiques des sources potentielles. Idéalement ces caractéristiques doivent répondre à deux conditions pour pouvoir associer une trace détectée à une source. La première est la « condition d'unicité » : les caractéristiques étudiées doivent être partagées par le moins possible de sources potentielles (idéalement une seule) de manière à permettre de les distinguer entre elles (Kwan, 1977). En pratique, dans le cadre des pollutions environnementales, plusieurs sources partagent souvent les mêmes caractéristiques. C'est notamment le cas lorsque l'on détecte des pesticides dans des cours d'eau. En effet, ces molécules retrouvées peuvent provenir d'un nombre important de sources différentes (p.ex. des exploitations agricoles, des propriétaires privés ou encore les voiries). Elles ont néanmoins d'autres caractéristiques qui leurs sont propres et qui peuvent permettre de les distinguer (par ex. leur situation géographique). La deuxième condition est la « condition de constance » : les caractéristiques doivent être stables dans le temps sur la période d'intérêt. Leur dégradation due à l'influence du temps ou des conditions environnementales doit être négligeable (au cours de l'investigation) (Kwan, 1977). Les caractéristiques à considérer dans le cadre d'une recherche de source devraient donc répondre à ces deux conditions d'unicité et de constance afin d'aider à réduire le nombre de sources potentielles d'une trace jusqu'à n'en garder qu'une seule (Estoppey, 2017).

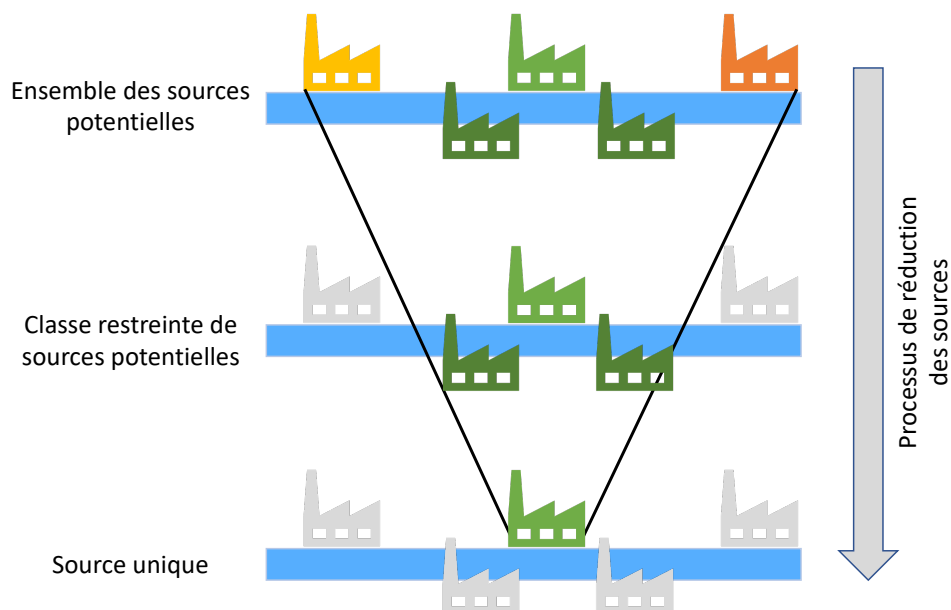


Figure 2: Schéma illustrant le processus d'investigation de source (inspiré de Estoppey (2017) et Champod (2013))

1.2 Le processus de veille opérationnelle

Cette section est basée sur la publication suivante : Estoppey N., Glanzmann V., Pfeiffer F., Lacour W., Ribaux O., Weyermann C. (2022) *The role of forensic science in addressing security problems posed by water contamination. WIREs forensic science. En préparation.*

La transition depuis une approche réactive, au cas par cas, vers une approche plus proactive permet de tendre vers un processus global de résolution ou réduction de problèmes. L'objectif d'une telle approche n'est plus de reconstruire un événement en particulier mais d'exploiter le potentiel informatif véhiculé par les traces pour générer du renseignement sur des phénomènes répétitifs. Ces phénomènes peuvent être mis en évidence par la détection de similarités dans certaines caractéristiques des traces (p.ex. la proportion de certains contaminants ou leur variation dans le temps) pour ensuite regrouper les cas par types de problèmes (p.ex. la présence de pesticides dans certains types de bassins versants suite à des épisodes pluvieux) (Estoppey, In press). La compréhension de ces phénomènes permet alors d'appuyer les prises de décisions aux niveaux politiques, stratégiques ou opérationnels. Cependant une approche systématique et coordonnée de résolution de problème est nécessaire afin d'exploiter au mieux les informations véhiculées par les traces. A cet effet, l'approche de « veille opérationnelle » (Figure 3) proposé par Ribaux (2014) permet de stocker toutes les informations collectées dans une mémoire qui reflète les connaissances actuelles sur un type de problème (par ex. la pollution d'une rivière).

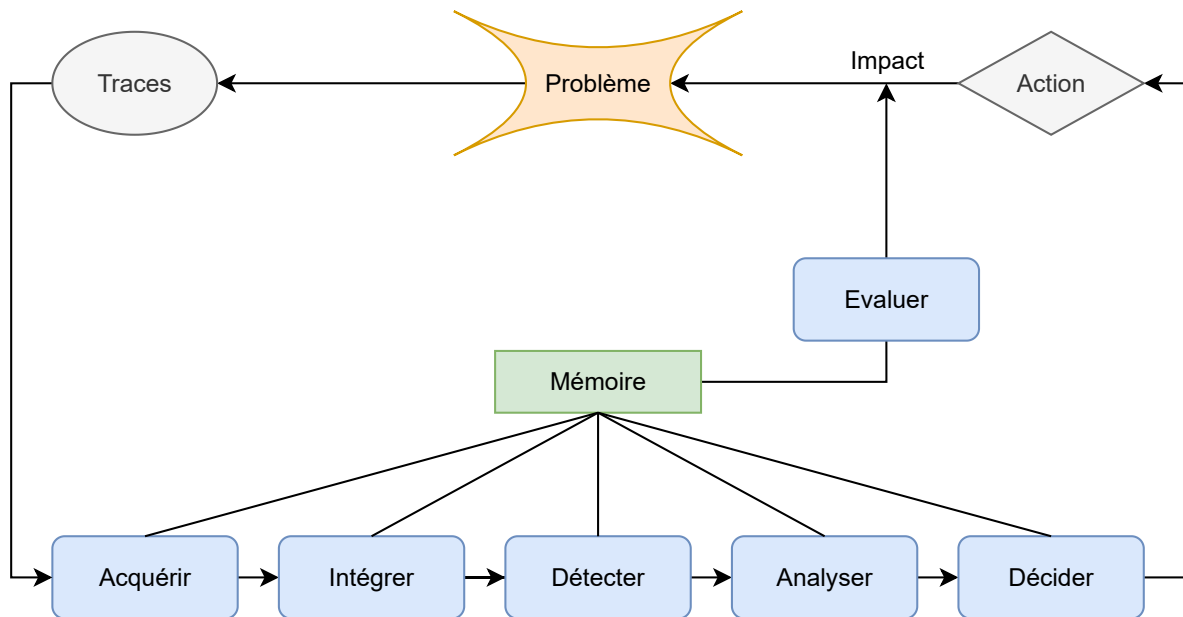


Figure 3 :Schéma du processus de veille opérationnelle (Ribaux, 2014)

Les étapes clés de ce processus itératif sont les suivantes :

- **Acquérir** : Un problème (par ex. pollution d'une rivière due à l'utilisation de pesticides) génère des traces (par ex. les pesticides) qui peuvent être détectées. Les informations extraites de ces traces vont ensuite alimenter une mémoire. De nouvelles traces sont cherchées sur la base des connaissances acquises préalablement. Ces connaissances peuvent aider à la mise en place de stratégies appropriées (p.ex. le choix du site, de la technique d'échantillonnage ou le type d'analyse).
- **Intégrer** : Les informations acquises sur la base des traces sont organisées et classifiées de manière systématique afin d'être intégrées dans une mémoire structurée (p.ex. une banque de données). Cela peut se faire manuellement ou idéalement de manière automatisée (par ex. les concentrations aqueuses en pesticides mesurées à un moment et un lieu donné sont introduites dans la mémoire).
- **Détecter** : Des similarités et répétitions (*patterns*) entre les événements sont détectées à l'aide de visualisations ou d'analyses géospatiales et sont traités en « sous problèmes » (par ex. une augmentation de la concentration de pesticides dans les eaux de surface après un épisode pluvieux).

- **Analyser** : L'analyse essaie de comprendre et d'expliquer les sous-problèmes détectés en se basant sur les connaissances acquises (par ex. le fait que l'augmentation de la concentration des pesticides dans les eaux peut être liée au ruissellement causé par un épisode pluvieux, mais peut également être due à la vidange des mélanges excédentaires ou au nettoyage des cuves utilisées).
- **Décider** : Cette étape vise à prendre les décisions (par ex. scientifiques, politiques, policières ou législatives) les plus appropriées sur la base des connaissances acquises. Ces actions doivent permettre de réduire les sous problèmes et donc réduire une partie du problème général (par ex. octroyer davantage de subsides pour encourager l'agriculture biologique ou mettre à disposition des espaces de vidange et nettoyage des cuves).
- **Évaluer** : Les actions prises sont évaluées afin de déterminer leur impact sur le problème général. Les actions futures peuvent ainsi être adapté si besoin (par ex. un suivi continu de la qualité des eaux permet d'évaluer si les mesures prises ont conduit à une diminution de la concentration en pesticides dans les eaux concernées).

Cette approche de résolution de problèmes guidée par le renseignement peut aider à exploiter au maximum le potentiel informatif des traces générées par une pollution, pour ensuite prendre des actions visant à minimiser l'occurrence future de tels problèmes. Dans le cadre de ce travail, c'est l'étape d'acquisition qui a été améliorée afin d'acquérir des données fiables et comparables, qui puissent être entrées dans une mémoire structurée (par ex. une banque de données partagée), puis alimenter les étapes suivantes du cycle de veille opérationnelle. Les données collectées peuvent aussi alimenter le processus d'identification de source, par exemple lors de l'investigation d'un cas particulier.

2 Échantillonnage passif

2.1 Les échantillonneurs passifs

Les capteurs passifs aquatiques ont été développés comme une alternative à l'échantillonnage actif des micropolluants dans l'eau depuis une trentaine d'années (Soedergren, 1987). Ils sont basés sur le flux libre des composés, entre le milieu échantillonné (l'eau) et la phase réceptrice du capteur (phase sorbante), induit par une différence de potentiel chimique (Huckins et al., 1990).

Actuellement un nombre considérable d'échantillonneurs passifs existe et ils peuvent être utilisés en fonction des caractéristiques physico-chimiques des substances à échantillonner (Stuer-Lauridsen, 2005; Vrana et al., 2005a). En effet, chaque type de capteur permet l'échantillonnage dans une gamme de polarité donnée, définie par le $\log K_{OW}$ (coefficient de partage octanol-eau) (Figure 4). Les composés hydrophobes peuvent, par exemple, être échantillonnés à l'aide de capteurs constitués de membranes semi-perméables (SPMD), de polyéthylène de faible densité (LDPE) ou encore de silicone polydimethylsiloxane (SR ou PDMS) (Namieśnik et al., 2005; Vrana et al., 2005a; Zabiegała et al., 2010). Pour les composés organiques hydrophiles, les échantillonneurs les plus fréquemment utilisés sont le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) ainsi que la version polaire du Chemcatcher (Alvarez, 1999; Harman et al., 2012). Cependant, d'autres alternatives existent pour ces composés : le capteur à membrane cellulosique (Hyne and Aistrope, 2008), le capteur à membrane assistée (Nyoni et al., 2011), le capteur intégratif par rapport au temps avec extraction in situ par solvant (Kwon et al., 2012) ou encore le DGT (diffusive gradients in thin films) (Chen et al., 2012).

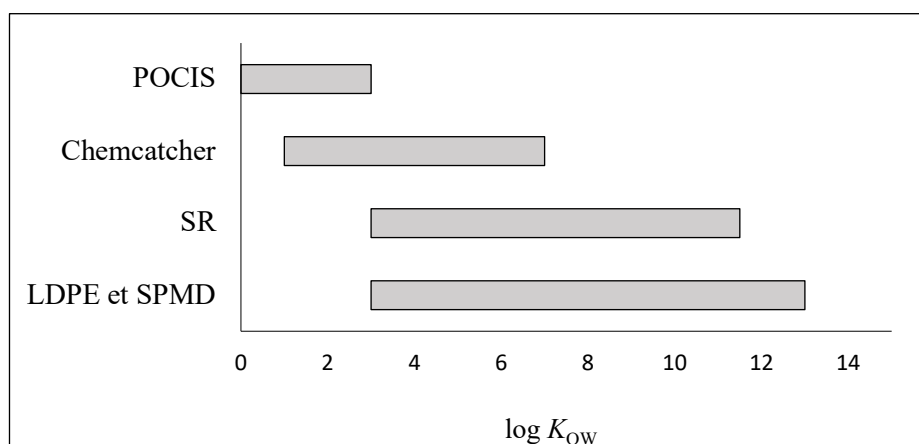


Figure 4: Gamme de polarité ($\log K_{OW}$) des composés échantillonnés par les principaux types de capteurs passifs, inspiré de Vrana et al. (2005a)

Le POCIS, développé au début des années 2000 (Alvarez, 1999; Alvarez et al., 2004), est constitué d'une phase adsorbante, sous forme de poudre, installée en sandwich entre deux membranes microporeuses (en PES, polyéthersulfone) qui sont maintenues ensemble à l'aide de deux anneaux en acier inoxydable (Figure 5, a). Différentes phases adsorbantes peuvent être utilisées en fonction des composés ciblés ; on peut principalement retrouver la phase dite « pesticide » (Alvarez, 1999) et la phase dite « pharmaceutique » (Mazzella et al., 2007).

Le Chemcatcher quant à lui est constitué d'un disque d'extraction en phase solide (disque SPE) qui peut ou non être recouvert d'une membrane (Kingston et al., 2000b). Il est installé dans un support (en téflon pour sa version commerciale) permettant le déploiement du capteur (Figure 5, b). Plusieurs phases sont disponibles commercialement pour les disques SPE, les plus utilisées pour l'échantillonnage des composés hydrophiles sont les phases SDB-RPS et XC. Il existe également différents types de membranes utilisables telles que le téflon ou la fibre de verre mais la plus utilisée est la membrane en PES.

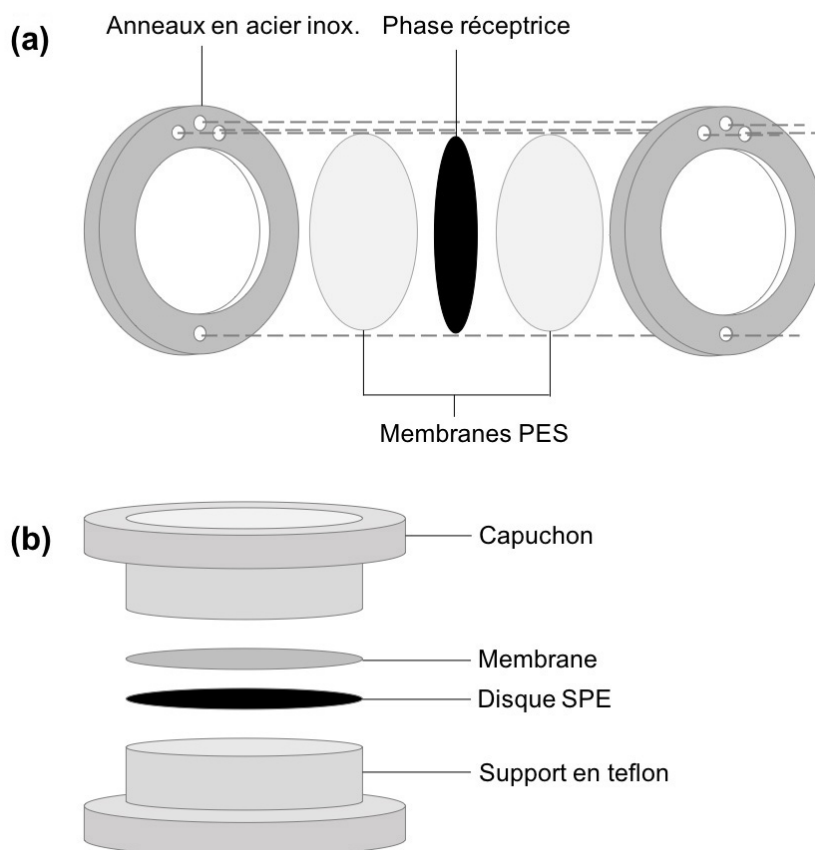


Figure 5: Conception du POCIS (a) et du Chemcatcher dans sa version commerciale (b), schéma inspiré de Gong et al. (2018)

Il existe plusieurs avantages en faveur du Chemcatcher vis à vis du POCIS qui ont conduit à sélectionner ce type de capteur dans le cadre de cette recherche. En effet, l'utilisation d'un sorbant en poudre dans le POCIS peut conduire à une répartition inégale de la phase réceptrice. La surface d'échantillonnage du capteur peut alors être réduite et la reproductibilité affectée négativement. L'utilisation de disques SPE dans le Chemcatcher permet de résoudre ces problèmes tout en facilitant la manipulation du capteur (Vermeirssen et al., 2012; Petrie et al., 2016).

2.2 Accumulation des composés par les échantillonneurs passifs

Les cinétiques d'accumulation des composés depuis l'eau vers la phase réceptrice de l'échantillonneur passif peuvent être décrites selon différents modèles (Huckins et al., 2006; Charriau et al., 2016).

2.2.1 Cinétique d'accumulation de premier ordre

Une fonction exponentielle est souvent utilisé pour décrire l'accumulation des composés par les échantillonneurs passifs. Selon ce modèle, l'accumulation des composés suit une loi cinétique de premier ordre en considérant uniquement deux compartiments ; l'eau et la phase réceptrice (Vrana et al., 2005a). Le changement de masse de contaminant sur le capteur peut être décrit selon l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dN_S}{dt} = R_S \left(C_w - \frac{N_S}{m K_{SW}} \right) \quad (\text{Equation 1})$$

Avec N_S la quantité accumulée par le capteur (ng), C_w la concentration aqueuse (ng L^{-1} , moyenne pondérée par rapport au temps, TWA), m la masse de la phase réceptrice du capteur passif (kg), R_S le taux d'échantillonnage (L jour^{-1}) et K_{SW} le coefficient de partition de l'analyte entre le capteur et l'eau (L g^{-1}).

Cette équation (Eq. 1) décrit le transfert de masse du contaminant comme linéairement proportionnel à la différence de concentration entre l'eau et le sorbant. En considérant la concentration aqueuse constante durant la période d'exposition ($C_w(t) = C_w$), la concentration en analyte dans le capteur (C_S), après une période d'exposition t (jours) peut être exprimée comme une fonction exponentielle :

$$C_S(t) = K_{SW} C_w \left(1 - \exp\left(-\frac{R_S t}{K_{SW} m_S}\right) \right) \quad (\text{Equation 2})$$

L'accumulation des composés par un capteur passif est caractérisée par trois phases distinctes : une première phase linéaire, une phase curviligne et finalement une phase d'équilibre entre le capteur et l'eau (Figure 6) (Mazzella et al., 2007; Söderström et al., 2009).

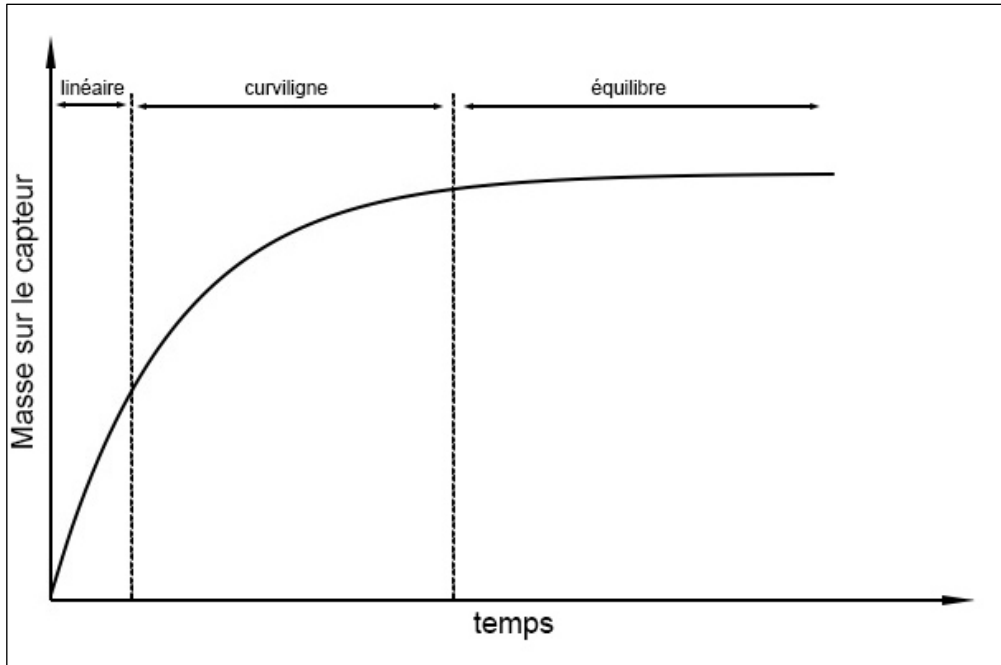


Figure 6: accumulation d'un composé sur un capteur passif en fonction du temps (d'après Vrana et al. (2005a))

Bien que les capteurs passifs puissent être utilisés à l'équilibre (Sobotka et al., 2022), dans le cadre de ce travail de thèse il est plus intéressant de travailler en régime linéaire (ou intégratif). En effet, c'est durant cette phase qu'il est possible de déterminer une concentration moyenne pondérée par rapport au temps. Pendant cette phase initiale de capture des polluants, l'équilibre thermodynamique entre l'eau et la phase réceptrice n'a pas le temps de s'établir (Zabiegała et al., 2010) et le capteur passif est considéré comme un « puit sans fond » (*infinite sink*). Dans cette situation la quantité d'analyte dans le capteur (N_s) augmente avec le temps de façon proportionnelle à la concentration aqueuse (C_w) tandis que la vitesse de relargage de l'analyte vers l'eau est négligeable.

Durant cette phase intégrative, qui s'étend du temps $t = 0$ au temps $t_{1/2} = \frac{m K_{SW}}{R_S} \ln(2)$, l'équation ci-dessus (Eq. 2) approche :

$$C_s(t) = \frac{C_w R_S t}{m_S} \quad (\text{Equation 3})$$

La connaissance du taux d'échantillonnage d'un composé par le capteur (R_s) ainsi que la mesure de la quantité échantillonnée de ce composé (N_s) permettent alors de déterminer la concentration aqueuse moyenne pondérée par rapport au temps (TWA concentration) selon l'équation suivante (Booij et al., 2007a) :

$$C_w = \frac{N_s}{R_s t} \quad (\text{Equation 4})$$

2.2.2 Coefficient de transfert de masse

Le transfert de masse d'un composé à travers les différentes phases d'un capteur peut être divisé en plusieurs étapes successives (Figure 7) (Huckins et al., 2006; Rusina et al., 2007) :

- 1) Le transfert à travers la couche limite (w ou water boundary layer, WBL) qui forme l'interface entre le capteur et l'eau.
- 2) Le transfert à travers la membrane (m) du capteur et éventuellement à travers le biofilm (b) qui peut se former à la surface de cette dernière.
- 3) Le transfert dans la phase réceptrice (s) du capteur, soit le disque SPE dans le cas de ce travail.

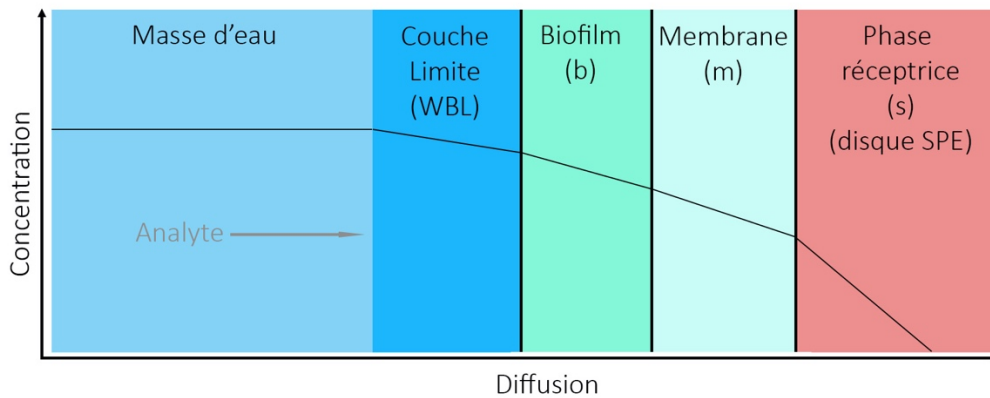


Figure 7: Représentation schématique de la diffusion à travers les différentes phases intervenant dans le transfert d'un analyte depuis la masse d'eau jusqu'à la phase réceptrice. Inspiré de Estoppey (2017)

Le coefficient de transfert de masse (MTC) est donné par l'équation suivante (Charriau et al., 2016) :

$$MTC = \frac{N_s}{A t} = k_0 \left(C_w - \frac{C_s}{K_{SW}} \right) \quad (\text{Equation 5})$$

Avec k_0 le coefficient de transfert de masse total (dm jour^{-1}), N_s la quantité d'analyte dans la phase réceptrice (g) et A la surface du capteur (cm^2).

Durant la phase intégrative, lorsque la concentration dans le capteur est beaucoup plus faible que la concentration dans le capteur à l'équilibre ($C_s \ll C_{s(\text{eq})}$, *infinite sink*), l'équation précédente (Eq. 5) devient alors:

$$N_S = k_0 \cdot A \cdot C_w \cdot t \quad (\text{Equation 6})$$

Il est courant d'exprimer l'accumulation d'un composé en fonction du R_s , (L jour^{-1}). R_s est relié à k_0 par (Booij et al., 2007a) :

$$R_S = k_0 \cdot A \quad (\text{Equation 7})$$

L'importance relative du transport de masse à travers ces différents compartiments peut être évaluée avec l'équation de la résistance au transfert de masse global ($1/k_0$) :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{A}{R_S} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_m K_{mw}} + \frac{1}{k_s K_{sw}} \quad (\text{Equation 8})$$

Avec k_w le coefficient de transfert de masse de la couche limite, k_m le coefficient de transfert de masse de la membrane, k_s le coefficient de transfert de masse du sorbant, K_{mw} le coefficient de partition entre la membrane et l'eau et K_{sw} le coefficient de partition entre le capteur et l'eau.

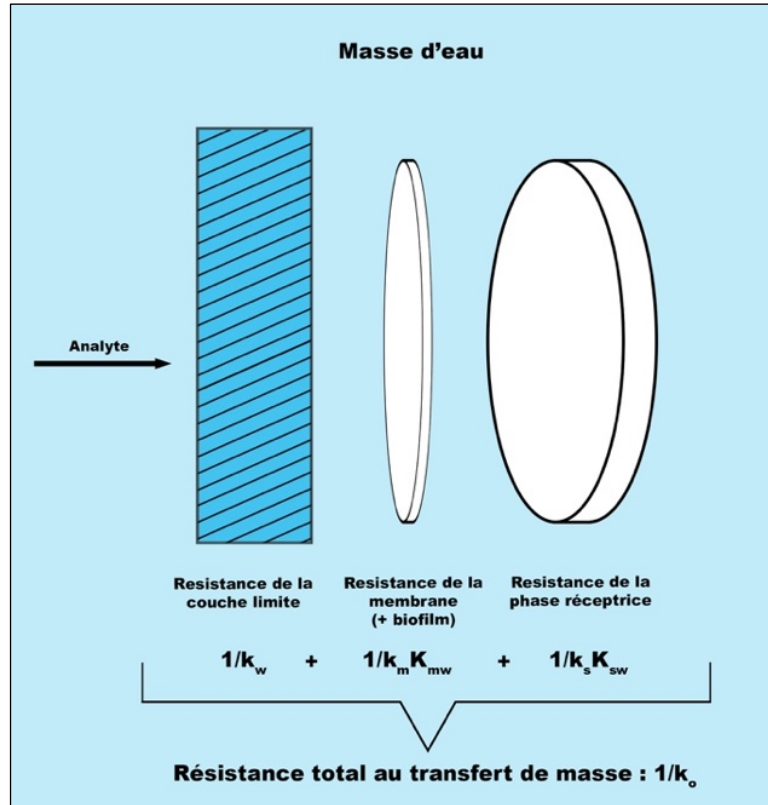


Figure 8: Résistance au transfert de masse des différentes phases d'un capteur passif pour composés hydrophiles

La résistance au transfert de masse peut également être exprimée en fonction de l'épaisseur des différents compartiments ainsi que des coefficients de diffusions à travers chacun de ces compartiments selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\partial_w}{D_w} + \frac{\partial_m}{D_m K_{mw}} + \frac{\partial_s}{D_s K_{sw}} \quad (\text{Equation 9})$$

Où ∂_w , ∂_m et ∂_s représentent respectivement l'épaisseur (m) de la couche limite, de la membrane et du sorbant et D_w , D_m et D_s les coefficients de diffusion de l'analyte dans les différents compartiments.

Ces différentes résistances au transfert de masse permettent une meilleure compréhension des échanges entre l'eau et les différentes phases du capteur. Dans le cas de capteurs où le transfert est principalement limité par la couche limite ($1/k_w \gg 1/k_m K_{mw} + 1/k_s K_{sw}$), il peut être intéressant de mesurer le coefficient de transfert de masse de cette couche limite (k_w) afin de caractériser les effets des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des composés par les capteurs. En effet, ces conditions ont une influence majeure sur la résistance de cette couche limite qui elle-même influence majoritairement la résistance au transfert de masse total du capteur qui détermine le taux d'échantillonnage d'un composé ($R_s = k_0 A$).

2.2.3 Cinétiques contrôlées par la phase réceptrice

Un prérequis au modèle de cinétique de premier ordre est que les résistances au transfert de masse sont indépendantes du temps ou que les termes dépendant du temps sont négligeables. Dans ces deux cas de figures R_s peut être considéré comme constant. L'équation de premier ordre (Eq. 1) est valide uniquement lorsque le transfert des contaminants entre le milieu aquatique et le capteur passif est contrôlé par la couche limite (WBL) et/ou la membrane. Ce contrôle a lieu lorsque la résistance de la couche limite ou de la membrane est largement supérieure à la résistance de la phase réceptrice (Booij et al., 2007b; Tcaciuc et al., 2015; Booij, 2021).

A contrario, R_s doit être dépendant du temps lorsque le transfert est contrôlé par le sorbant. En effet, le gradient de concentration à la surface du sorbant est infini au début de l'exposition et s'aplatit progressivement au fur et à mesure que le composé avance dans la phase réceptrice (Booij, 2021). Pour faire face à ces situations où les échanges sont contrôlés de manière partagée entre la WBL, la membrane et le sorbant (*mixed rate control*), des modèles de diffusions ont été proposés par plusieurs auteurs (Endo et al., 2019; Booij, 2021). Ces modèles sont basés sur l'intégration de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_S(x, t)}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C_S(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 10})$$

avec x la coordonnée spatiale.

Il a été démontré que, dans le cas de l'échantillonnage des composés hydrophiles avec des disques SPE (Chemcatcher avec ou sans membrane), le transfert des polluants est probablement partiellement contrôlé par le sorbant. Dans ces situations l'utilisation de modèles de diffusion est donc à envisager pour modéliser l'accumulation par l'échantillonneur passif (Booij, 2021).

2.3 Influence de la vitesse de l'eau

Plusieurs facteurs environnementaux (tels que la température, la salinité, le pH, ...) influencent l'accumulation des composés hydrophiles sur les capteurs passifs et donc leurs R_s . Dans le cadre de ce travail c'est principalement l'impact de la vitesse de l'eau qui sera étudié afin d'essayer de mieux caractériser cette influence.

L'échantillonnage passif des composés organiques hydrophiles dans les eaux est influencé par la vitesse de l'eau (Harman et al., 2012). En effet, le taux d'échantillonnage des contaminants (R_s) augmente si la

vitesse de l'eau (v) augmente (Alvarez et al., 2004; MacLeod et al., 2007; Li et al., 2010). Cette augmentation du taux d'échantillonnage est due à une intensification des turbulences à la surface du capteur qui ont pour effet de diminuer l'épaisseur de la couche limite (δ_w) (Mayer et al., 2003). La résistance au transfert de masse étant alors diminuée, le taux d'échantillonnage augmente (cf. section 3.2). A hautes vitesses (plusieurs dm s^{-1}), le taux d'échantillonnage peut atteindre un maximum. Ce $R_{s(\text{max})}$ est atteint lorsque l'épaisseur de la couche limite ne peut plus être réduite (Lissalde et al., 2016; Fauvelle et al., 2017). En rivières, les conditions in situ se trouvant souvent dans la gamme de vitesses pour lesquelles cette influence persiste (Fauvelle et al., 2017), il est important de prendre en compte les conditions d'exposition lors de la calibration des capteurs.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des composés hydrophiles par les capteurs passifs. Cependant, il est compliqué de comparer les résultats de ces études car ce paramètre est exprimé soit comme une vitesse d'eau (cm s^{-1}), soit comme une vitesse de rotation (rpm) (Lissalde et al., 2016). Parfois, il est même décrit qualitativement comme calme ou turbulent (Alvarez et al., 2004; Bueno et al., 2009). De plus, comme démontré par Lobpreis et al. (2008b), l'impact des conditions hydrodynamique diffère selon la configuration du capteur. En effet, deux designs de Chemcatcher ont été comparés (deux profondeurs de capuchon différentes) et les auteurs ont constaté une différence d'un facteur 2 entre une cavité de 20 mm et une autre de 7 mm. Ces variations, engendrées par la façon dont le capteur est déployé, rendent difficile les comparaisons inter-laboratoires.

Concernant l'influence de la vitesse de l'eau, Gunold et al. (2008) ont comparé l'impact de deux vitesses différentes (0.135 m s^{-1} et 0.4 m s^{-1}) sur l'accumulation de 12 pesticides sur des disques SPE Empore SDB-XC. Ils en ont conclu que la vitesse de l'eau (entre 0.15 et 0.4 m s^{-1}) est d'importance mineure lors de déploiements sur le terrain, car cette variable semble peu affecter les taux d'échantillonnage. Ils recommandent cependant des études supplémentaires afin de déterminer plus précisément l'influence pour les composés hydrophiles.

Vermeirssen et al. (Vermeirssen et al., 2008; Vermeirssen et al., 2009) ont quant à eux utilisé un système de canaux pour étudier l'influence de la vitesse de l'eau sur les taux d'échantillonnage de pesticides et produits pharmaceutiques. Quatre vitesses différentes ont été testées (0.026 , 0.055 , 0.15 et 0.37 m s^{-1}) avec 3 conformations de Chemcatchers différentes (SDB-RPS avec membrane PES ainsi que SDB-RPS et SDB-XC sans membrane). Dans toutes ces configurations une augmentation du R_s a été constatée

lorsque la vitesse de l'eau augmente. Cependant, l'utilisation d'une membrane PES semble restreindre cet effet. A partir de 0.2 m s^{-1} une augmentation de la vitesse de l'eau n'induit qu'une légère augmentation du taux d'échantillonnage. Cela signifie que l'accumulation n'est plus contrôlée par la couche limite mais que la membrane PES (ou le sorbant) devient le compartiment limitant.

Des résultats similaires ont été obtenus par O'Brien et al. (2011a) qui ont aussi constaté une augmentation du taux d'échantillonnage entre 0 et 0.16 m s^{-1} . Cette augmentation était moins importante entre 0.16 et 0.24 m s^{-1} . Ce phénomène a également été attribué au déplacement de la résistance au transfert de masse depuis la couche limite (aux faibles vitesses) vers la membrane (qui n'est pas dépendante des conditions hydrodynamiques) (Lissalde et al., 2016).

Li et al. (2010) ont aussi étudié cette influence de la vitesse sur l'accumulation de composés hydrophiles (produits pharmaceutiques et PCP) en utilisant un système de canaux à quatre vitesses d'eau différentes (0.026 , 0.055 , 0.15 et 0.37 m s^{-1}) et des capteurs POCIS. Les auteurs ont constaté une corrélation positive entre l'accumulation des composés hydrophiles sur les capteurs et la vitesse de l'eau. Cette augmentation était inférieure à un facteur 2 dans la gamme de vitesses étudiées. Par ailleurs, il n'a pas été possible d'établir une corrélation entre le $\log K_{ow}$ des composés étudiés et l'effet de la vitesse de l'eau sur l'accumulation dans les capteurs.

2.3.1 Prise en compte des conditions hydrodynamiques

Différentes méthodes ont été proposées afin de prendre en compte les effets des conditions hydrodynamiques sur les taux d'échantillonnage des composés hydrophiles.

Une première méthode propose d'adapter l'utilisation des composés de performance et de référence (PRC) aux capteurs hydrophiles. Cette technique, qui permet de corriger les taux d'échantillonnage des capteurs hydrophobes en fonction des conditions environnementales (Booij et al., 1998), a été étudiée par plusieurs auteurs en utilisant notamment de l'atrazine-deisopropyle-d5 (Belles et al., 2014a; Belles et al., 2014b; Carpinteiro et al., 2016). Ces substances de performance et de référence sont chargées sur les capteurs avant leur déploiement et, comme leur dissipation suit une cinétique d'échange isotropique⁴ (dans le cas des capteurs hydrophobes), ils sont utilisés pour estimer les taux d'échantillonnage in situ. Dans le cas des capteurs hydrophiles, bien que plusieurs études aient montré que des R_s plus élevés sont

⁴ L'accumulation d'un composé suit une courbe cinétique symétriquement opposée à la courbe cinétique de dissipation de son PRC

associés à des taux de dissipation plus élevés de certains PRC, cette méthode ne s'est pas révélée totalement quantitative (Mazzella et al., 2007; Mazzella et al., 2010; Harman et al., 2011c). Selon Harman et al. (2011b), le nombre important d'interactions possibles entre les composés hydrophiles et les phases des capteurs hydrophiles (dipôles-dipôles, liaisons covalentes, ponts-H, interactions ioniques) ainsi que le fait que les cinétiques semblent souvent anisotropiques pourraient rendre impossible l'utilisation de PRC pour les capteurs hydrophiles.

La seconde méthode pour prendre en compte les effets de l'eau consiste à déterminer, in situ, la vitesse moyenne de l'eau v (pondérée par rapport au temps). Pour ce faire, plusieurs techniques ont été proposées. Une de ces techniques utilise la dissolution du sulfate de calcium (*passive flow monitor*, PFM) afin de déterminer v . Une co-calibration entre le PFM et le capteur permet d'établir une relation empirique entre R_s et v . Cette relation est ensuite utilisée pour déterminer les R_s in situ en fonction de la vitesse mesurée par le PFM (O'Brien et al., 2009; O'Brien et al., 2011b). Il est également possible d'utiliser des capteurs hydrophobes chargés en PRC et d'étudier la dissipation de ces PRC pour déterminer la vitesse moyenne pondérée par rapport au temps (Alvarez et al., 2007; Harman et al., 2008; Estoppey et al., 2019a).

2.3.2 Mesure de k_w

Selon Booiij et al. (2017), prendre en compte le coefficient de transfert de masse de la couche limite (k_w) plutôt que la vitesse de l'eau présente plusieurs avantages. Premièrement, cette méthode permet de séparer les effets des conditions hydrodynamiques des effets de membrane et de sorption du capteur en se basant sur l'équation de résistance au transferts de masse :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_m K_{mw}} + \frac{1}{k_s K_{sw}} \quad (\text{Equation 11})$$

Cela facilite la comparaison des données de calibration entre laboratoires car les conditions hydrodynamiques (et donc la résistance de la couche limite) sont spécifiques à chaque laboratoire tandis que les résistances de la membrane et du sorbant sont spécifiques au capteur et au composé. Cela permet également de mieux transposer les taux d'échantillonnage obtenus en laboratoires avec ceux attendus sur le terrain (par la mesure in situ de k_w).

La mesure de k_w pour les expériences de calibration en laboratoire (à différentes conditions hydrodynamiques) permet de déterminer le taux d'échantillonnage maximum d'un composé ($R_{s(\max)}$, à hautes vitesses d'eau) selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{Ak_w} + \frac{1}{Ak_m K_{mw}} + \frac{1}{Ak_s K_{sw}} \quad (\text{Equation 12})$$

Dépendant des conditions d'exposition
Dépendant du capteur/composé

En sachant que seul le terme k_w est dépendant des conditions d'exposition et que, à grandes vitesses d'eau, $k_w \rightarrow \infty$ on peut en déduire l'équation suivante :

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{Ak_w} + \frac{1}{R_{s(\max)}} \quad (\text{Equation 13})$$

Cette valeur maximum est spécifique à un type de capteur et à un composé et peut donc être comparée entre laboratoires. Elle peut également être utilisée pour déterminer le R_s in situ après avoir déterminé k_w sur le terrain.

La mesure de k_w permet également de mieux comprendre les mécanismes d'accumulation des composés hydrophiles par les capteurs passifs. Les taux d'échantillonnage rapportés actuellement sont souvent difficiles à interpréter en termes de résistances au transport de la couche limite, de la membrane et du sorbant, car ils reflètent les effets combinés du transport à travers toutes ces phases. On peut alors s'attendre à ce qu'une meilleure connaissance de l'importance de ces différentes étapes de transport contribue à améliorer la conception des capteurs passifs.

La dissolution d'albâtre (ou alabaster) (variété de gypse, CaSO_4) est une méthode permettant de mesurer k_w au laboratoire ainsi que sur le terrain (Santschi et al., 1983; Opdyke et al., 1987; Santschi et al., 1991). Elle se base sur le fait que le processus de dissolution est contrôlé par le transport à travers la couche limite (WBL). La perte de masse (Δm) induite par la dissolution de l'albâtre dans l'eau (dans le cas d'un très grand volume) permet la mesure de k_w selon l'équation suivante (Booij et al., 2017) :

$$V \rightarrow \infty : k_w = \frac{\Delta m}{AtC_{w, \text{CaSO}_4}} \quad (\text{Equation 14})$$

avec C_{w, CaSO_4} étant la solubilité de l'albâtre dans la matrice, t le temps d'exposition et A la surface exposée.

Bien que cette méthode permette de déterminer k_w avec une grande précision, quelques limitations sont à relever. Premièrement elle n'est pas applicable pour mesurer le coefficient de transfert de masse moyen (pondéré par rapport au temps) sur une longue période (plus que quelques heures) car la dissolution serait alors trop importante. De plus elle ne permet pas de réaliser des mesures précises pour des valeurs de k_w inférieures à $4 \mu\text{m s}^{-1}$ (vitesse de l'eau $> 2 \text{ cm s}^{-1}$ environ) car les courants de convection générés par la dissolution elle-même ne peuvent alors pas être négligés (Booij et al., 2017).

Une alternative pour mesurer k_w est d'utiliser la dissipation de composés de référence (PRC) avec des capteurs passifs hydrophobes. Dans ce cas les coefficients de partition capteur/eau des PRC utilisés doivent être connus de façon précise. Il est également important de prendre en compte l'influence de la température sur ces coefficients de partition. Jonker et al. (2015) proposent une correction de ces coefficients de partitions pour les composés hydrophobes qui peuvent être utilisés comme PRC.

Dans le cadre de ce travail de thèse, c'est cette approche, à l'aide de PRC chargés sur du silicone, qui est privilégiée pour mesurer k_w en rivières. Cependant les deux méthodes (alabaster et PRC) ont été comparées dans un premier temps.

CHAPITRE II.

MISE EN PLACE

CHAPITRE II. MISE EN PLACE

Ce chapitre décrit les différents éléments qui ont dû être conçus et mis en place afin de pouvoir réaliser les expériences prévues.

1 Système de Canaux

Une étape préliminaire aux expériences réalisées dans le cadre de ce travail de thèse consiste à mettre en place un système de canaux en plexiglas, inspiré de Vermeirssen et al. (2008) et Estoppey et al. (2019a). Ce dispositif est utilisé pour simuler les conditions d'exposition d'un cours d'eau. Afin de travailler avec une matrice proche de l'eau de rivière, ce système utilise de l'eau du lac Léman pompée à 70 m sous la surface. Cette eau provient du système de chauffage et de refroidissement de l'Université de Lausanne et elle ne subit aucun traitement mis à part une filtration grossière à l'entrée de la station de pompage. De par la profondeur de pompage, la température de l'eau en entrée de système reste stable tout au long de l'année à environ 7 °C. Cette eau circule dans le système de canaux en circuit fermé avec un renouvellement complet (450 L) sur 24 h. L'eau est évacuée par un trop plein afin de maintenir un volume constant dans le système. Elle est ensuite traitée par une colonne de charbon actif avant d'être éliminée.

Ce système (Figure 9 et Figure 10) à l'avantage de permettre d'exposer les capteurs dans des conditions proches de celles rencontrées sur le terrain tout en ayant la possibilité de contrôler précisément différents paramètres tels que la vitesse de l'eau, la température, le pH et la concentration en polluants. Ces différents aspects seront traités dans les sections suivants. Le système mis en place sera maintenu et utilisé dans le cadre d'autres projets, notamment pour le projet de thèse de Naomi Reymond (ESC, Unil) ainsi que pour le projet VAI-TRF « *Validation of Artificial Intelligence Time Resolved Fluorescence method for the real-time monitoring of critical pollutants in industrial and municipal effluents* » (projet franco-suisse ANR-FNS dans lequel l'ESC a le rôle de coordinateur en Suisse).

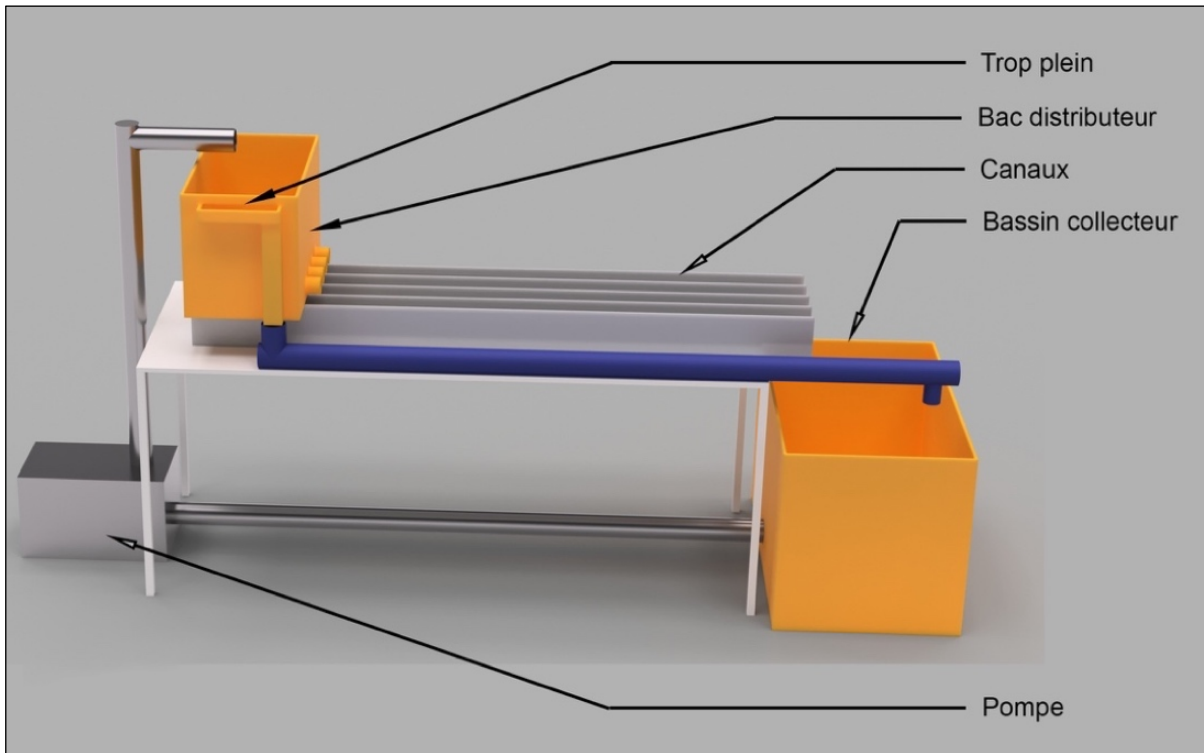


Figure 9: Schéma du système de canaux avec recirculation d'eau



Figure 10: Photographie du système de canaux utilisé

1.1 Vitesse de l'eau

L'eau est pompée depuis le bassin collecteur (350 L) dans le bac distributeur à l'aide d'une pompe monobloc (NM4 50/16B/B, Brunner Pumpen, Kloten, CH). Elle se déverse ensuite dans les canaux par l'intermédiaire de 4 tubes situés au bas du bac distributeur. Chacun de ces tubes est équipé d'un capuchon en plastique troué afin d'ajuster le débit d'eau entrant dans chaque canal (le diamètre du trou étant choisi en fonction du débit désiré). Un portique en plexiglas est installé au bout des canaux. La hauteur de ces portiques peut être ajustée afin d'obtenir un niveau d'eau d'environ 12cm dans chaque canal.

Sur la base de plusieurs mesures de vitesses aux sites d'échantillonnage de la DGE, il a été choisi de régler les canaux afin d'obtenir des vitesses d'eau entre 5 et 40 cm/s pour couvrir la majorité des situations que l'on peut s'attendre à retrouver dans les rivières de petite à moyenne taille.

1.2 Température

La température des rivières du Canton de Vaud variant au printemps (principale période d'application des pesticides) entre 5 et 15 °C environ⁵, il est nécessaire d'utiliser un dispositif permettant de contrôler la température de l'eau dans les canaux. En effet, bien que l'eau en entrée de système soit à environ 7 °C, elle a rapidement tendance à se réchauffer en circulant dans le système (température ambiante, circulation, chaleur dégagée par la pompe, ...). Afin de limiter cet effet, le choix s'est porté sur une pompe externe plutôt qu'une pompe immergée qui, de par son moteur immergé, dissiperait la totalité de sa chaleur dans l'eau du système. Malgré cela, il a tout de même été nécessaire de recourir à un système de refroidissement actif car la température montait rapidement des 7 °C initiaux à plus de 17 °C (Figure 11).

⁵ Données hydrodaten.admin.ch

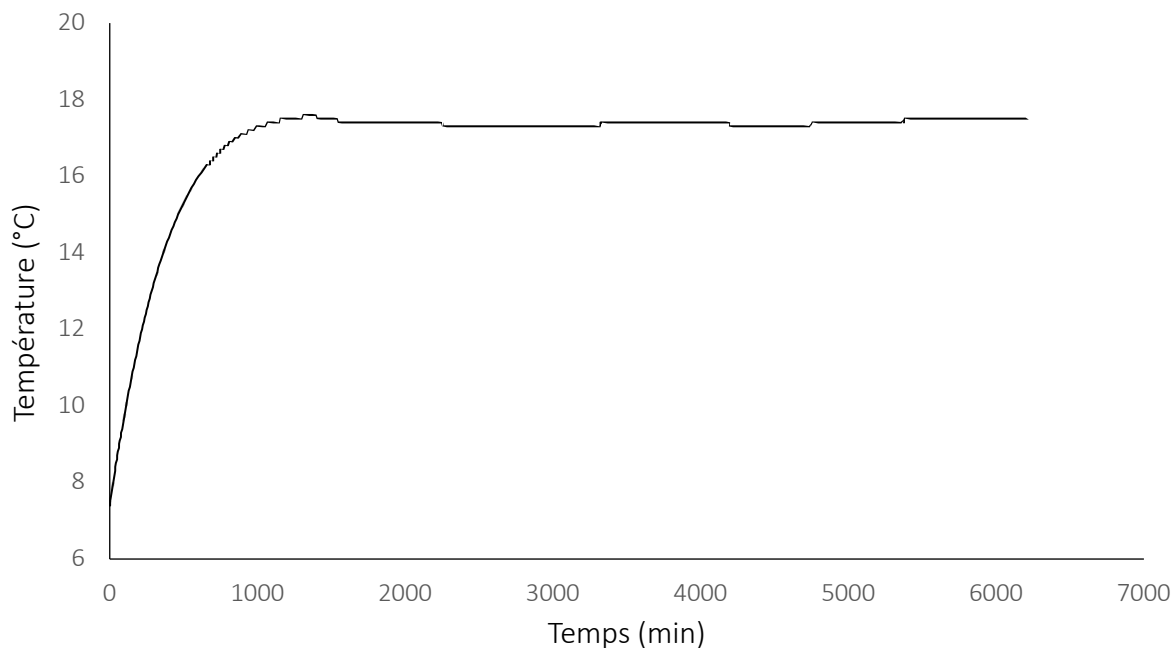


Figure 11: Évolution de la température (°C) en fonction du temps (min) dans le système de canaux sans système de refroidissement

Un serpentin en tube de cuivre de 18 mm de diamètre et 15 m de long est installé dans le bassin collecteur. De l'eau à environ 7 °C (eau du lac) circule dans ce tuyau et agit comme un échangeur de chaleur. Une électrovanne, commandée par un boîtier régulateur de température avec une sonde dans le bac distributeur, active la circulation de l'eau lorsque celle-ci dépasse une température prédéfinie. La température de l'eau peut être fixée à une température allant de 11 à 20 °C en fonction de ce qui est requis pour réaliser les expériences.

1.3 pH de l'eau

Le pH de l'eau des rivières suisses est généralement compris entre 7.8 et 8.6 ⁶. L'eau en entrée du système est à un pH de 7.8. Cependant, le fait de faire circuler cette eau dans le système conduit à une augmentation du pH. Une première expérience a permis de déterminer que cette augmentation se stabilise rapidement entre 8.1 et 8.2 (Figure 12). Ces valeurs sont donc compatibles avec les conditions que l'on peut s'attendre à retrouver sur le terrain.

⁶ Données hydrodaten.admin.ch

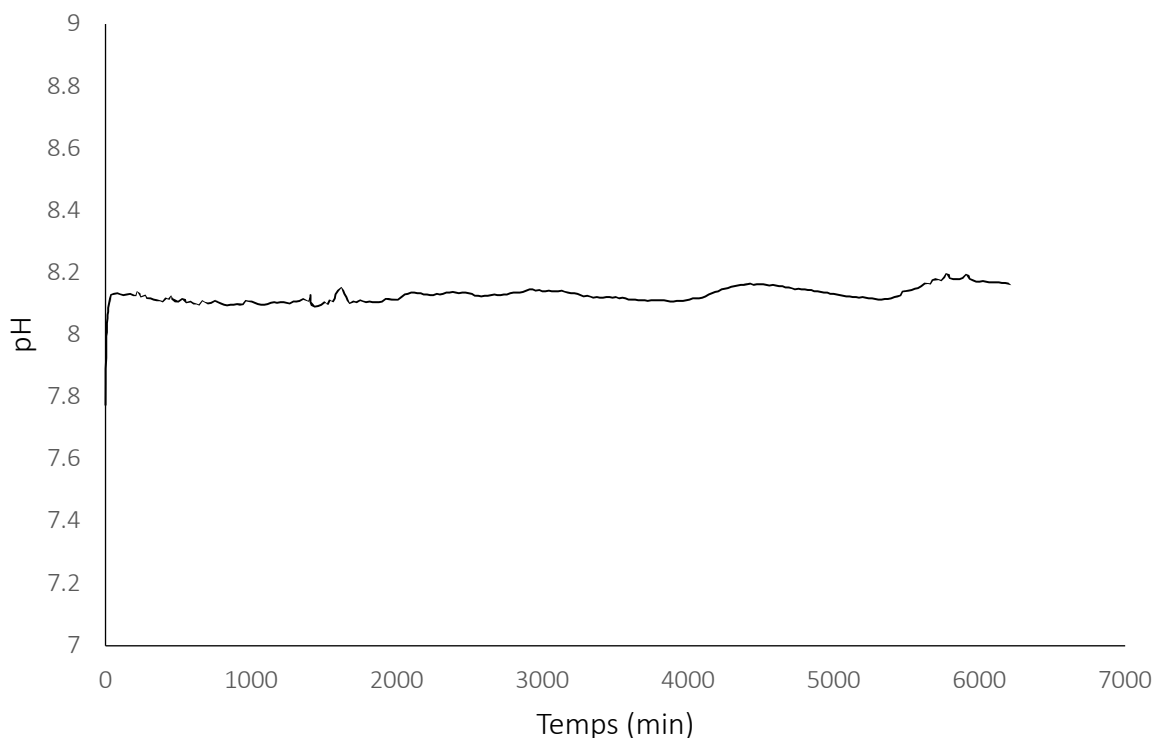


Figure 12: Évolution du pH en fonction du temps (min) dans le système de canaux sans dispositif de contrôle du pH

Néanmoins, si le pH venait à trop augmenter, il est possible d'installer un dispositif de contrôle pour stabiliser le pH par ajout automatique d'acide (avec un Raspberry Pi contrôlant une pompe péristaltique en fonction du pH mesuré par une sonde disposé dans l'eau du système) (Estoppey et al., 2019a).

1.4 Concentration en polluants

Pour procéder à la calibration des capteurs il est nécessaire d'utiliser de l'eau dopée en polluants ($n=50$, voir Tableau 1). Trois jours avant le début de l'expérience (afin de permettre au système de s'équilibrer), une dose unique de composés d'intérêt est ajoutée dans le système de canaux afin d'atteindre la concentration désirée ($1 \mu\text{g L}^{-1}$). A cause du renouvellement continu de l'eau du système, il est nécessaire d'y ajouter continuellement des polluants afin de maintenir la concentration désirée. Cela se fait par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique injectant une solution de polluants dissous dans du méthanol. Cette solution de dopage est préparée à une concentration de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ et la pompe péristaltique est réglée a une débit de 0.5 mL min^{-1} .

Tout au long de l'expérience, des prélèvements (100 mL) sont réalisés chaque heure à l'aide d'un préleveur automatique d'échantillons (ISCO). Les concentrations dans les échantillons composites (de 24 h) sont ensuite mesurées par LC-MS/MS en injection directe (méthode disponible en annexe P2 S2).

Tableau 1: Liste des composés (n=50) dopés dans l'eau du système de canaux pour l'expérience de calibration.
^aLes coefficients de partitions entre parenthèses sont les $\log D_{ow}$ à pH 8, calculé avec $D_{ow}(pH\ 8)=1/(1+10^{(8-pK_a)})K_{ow}$.

| | CAS no. | Type | $\log K_{ow}^a$ | MW (g mol ⁻¹) |
|----------------------|-------------|---------------|-----------------|---------------------------|
| 2,4-D | 94-75-7 | Herbicide | -0.8 (-5.4) | 221.04 |
| 5MethylBenzotriazole | 136-85-6 | Anticorrosif | 1.61 | 133.15 |
| Atrazine | 1912-24-9 | Herbicide | 2.6 | 215.68 |
| Bentazon | 25057-89-0 | Herbicide | 2.34 | 403.39 |
| Benzotriazole | 95-14-7 | Anticorrosif | 1.44 | 240.28 |
| Boscalid | 188425-85-6 | Fongicide | 3 | 119.12 |
| Caffeine | 58-08-2 | Stimulant | -0.07 | 343.21 |
| Carbamazepine | 298-46-4 | Anticonvulsif | 2.45 | 194.19 |
| Carbendazim | 10605-21-7 | Fongicide | 1.52 | 236.27 |
| Chloridazon | 1698-60-8 | Herbicide | 1.14 | 191.19 |
| Chlorotoluron | 15545-48-9 | Herbicide | 2.41 | 221.64 |
| Cyproconazol | 94361-06-5 | Fongicide | 3.1 | 212.68 |
| DEET | 134-62-3 | Insecticide | 2.02 | 291.78 |
| Diazinon | 333-41-5 | Insecticide | 3.81 (-1.7) | 225.29 |
| Diclofenac (acid) | 15307-86-5 | Analgésique | 4.51 (0.7) | 191.27 |
| Dimethenamid | 87674-68-8 | Herbicide | 2.2 | 304.35 |
| Dimethoate | 60-51-5 | Insecticide | 0.8 | 296.1 |
| Diuron | 330-54-1 | Herbicide | 2.68 | 394.29 |
| Ethofumesate | 26225-79-6 | Herbicide | 2.7 | 255.74 |
| Flufenacet | 142459-58-3 | Herbicide | 3.2 | 275.79 |
| Foramsulfuron | 173159-57-4 | Herbicide | -0.8 | 229.26 |
| Imidacloprid | 105827-78-9 | Insecticide | 0.6 | 233.09 |
| Iprovalicarb | 140923-17-7 | Fongicide | 3.2 | 286.34 |
| Isoproturon | 34123-59-6 | Herbicide | 2.87 | 303.49 |
| MCPA | 94-74-6 | Herbicide | -0.8 (-5.1) | 363.33 |
| Metalaxyl-M | 70630-17-0 | Fongicide | 1.8 | 452.44 |
| Metamitron | 41394-05-2 | Herbicide | 0.83 | 255.66 |
| Metazachlor | 67129-08-2 | Herbicide | 2.13 | 320.43 |
| Methoxyfenozid | 161050-58-4 | Insecticide | 3.7 | 206.28 |
| Metolachlor | 51218-45-2 | Herbicide | 3.12 | 249.09 |
| Metribuzin | 21087-64-9 | Herbicide | 1.7 | 200.62 |
| Napropamid | 15299-99-7 | Herbicide | 3.36 | 279.33 |
| Nicosulfuron | 111991-09-4 | Herbicide | 0.6 (-2.6) | 202.24 |
| Pirimicarb | 23103-98-2 | Insecticide | 1.7 | 277.75 |
| Propamocarb | 24579-73-5 | Fongicide | 0.8 (-0.7) | 368.47 |
| Propyzamid | 23950-58-5 | Herbicide | 3.43 | 283.79 |
| Pyrimethanil | 53112-28-0 | Fongicide | 2.8 | 214.29 |
| Spiroxamin | 118134-30-8 | Fongicide | 2.9 | 271.35 |
| Sulfamethoxazole | 723-46-6 | Antibiotique | 0.89 | 410.41 |
| Tebuconazol | 107534-96-3 | Fongicide | 3.7 | 238.29 |
| Terbuthylazine | 5915-41-3 | Herbicide | 3.21 | 188.27 |
| Terbutryn | 886-50-0 | Herbicide | 3.74 | 256.12 |
| Thiacloprid | 111988-49-9 | Insecticide | 1.3 | 199.26 |
| Thiamethoxam | 153719-23-4 | Insecticide | -0.1 | 297.48 |

2 Capteurs Passifs

Dans le cadre de ce travail, le choix du type d'échantillonneurs passifs s'est porté sur des capteurs de type Chemcatcher constitués d'un disque d'extraction en phase solide (SPE) et d'une membrane de diffusion.

2.1 Disques SPE pour composés hydrophiles

Suite à l'arrêt de production, en fin d'année 2018, des disques SPE les plus utilisés jusqu'à présent comme capteurs passifs pour composés hydrophiles (disques Empore, 3M), il a été choisi de s'orienter sur un nouveau fabriquant. Les disques SPE (diamètre 47mm) produits par la société Affiniseq sont une alternative comparable aux disques Empore (Becker et al., 2021). Différentes phases réceptrices existent chez ce fabriquant. Il a été choisi de travailler avec la phase SDB-RPS (styrenedivinylbenzene-reverse phase sulfonated), car ce sorbant a une bonne affinité avec les composés étudiés. De plus, il a été fréquemment utilisé dans la littérature sur l'échantillonnage intégratif des composés hydrophiles (Vermeirssen et al., 2013; Moschet et al., 2015; Charriau et al., 2016; Mutzner et al., 2019b; Becker et al., 2021).

Ces capteurs sont recouverts d'une membrane en PES (polyethersulfone, 0.1µm pore size, VWR, Suisse) afin d'étendre la phase d'accumulation linéaire (régime intégratif) des composés (Shaw and Mueller, 2009). Ces membranes en PES sont les plus largement utilisées en combinaison avec les disques SDB-RPS (Charriau et al., 2016)

2.1.1 Conditionnement, extraction et analyse

Avant le déploiement, les disques ainsi que les membranes sont conditionnés en les immergeant, sous agitation, dans du méthanol (HPLC grade) pendant 30 minutes puis dans de l'eau ultra-pure pendant minimum 30 minutes (Vermeirssen et al., 2009). Les disques et membranes sont ensuite installés sur le support en acier inoxydable (voir section 2.3) et conservés dans de l'eau ultra pure jusqu'au déploiement.

Après exposition, les disques SDB-RPS sont séchés sur un morceau de feuille aluminium puis insérés dans un vial de 10 mL avec 7 mL d'acétone. Lors de l'étape d'extraction, les disques sont placés sur un agitateur rotatif (30 rpm) durant 30 min. Le solvant d'extraction (acétone) est alors transféré dans un second vial de 20 mL et 7 mL de méthanol sont ajouté au disque pour une seconde extraction de 30 min

à 30 rpm. Les deux fractions (acétone et méthanol) sont ensuite combinées dans le vial de 20 mL (Vermeirssen et al., 2008). Les membranes PES sont également extraites et analysés (même procédure que pour les disques SDB-RPS) afin d'étudier le transfert des polluants entre l'eau et le sorbant. Une solution de standards internes deutérés (annexe P3 S1) est ajoutée aux extraits avant analyse.

Les analyses sont réalisées par HPLC-MS/MS (AB Sciex QTRAP 6500+, Figure 13), en mode MRM avec une transition comme *quantifier* et une seconde transition en *qualifier* (méthode en annexe P2 S2).



Figure 13: HPLC-MS/MS, AB Sciex QTRAP 6500+ utilisé pour quantifier les pesticides

2.2 Disques silicone chargés en PRC

Les disques silicones (PDMS) utilisés pour déterminer les coefficients de transfert de masse de la couche limite (k_w) sont préparés à partir de feuilles de silicone SSP-M823 (Speciality Silicone Products, Ballston, USA).

Pour déterminer correctement les valeurs de k_w , il est important que la dissipation des PRC reflète bien l'influence des conditions hydrodynamiques sur la partie exposée du capteur. En effet, quand la partie exposée du disque est appauvrie en PRC, il se crée un gradient de concentration latéral et les PRC de la partie couverte (périphérie du disque) se déplacent vers la partie exposée. Afin de limiter l'influence de

cette partie couverte, il est important que ce déplacement latéral s'effectue le plus rapidement possible. Des calculs ont été réalisés (annexe P3 S5) afin d'estimer le temps nécessaire à chaque PRC pour effectuer le déplacement entre la partie périphérique du disque et la partie exposée. Le temps nécessaire à la dissipation de 63% des PRC (1 time-scale = $1/k_c$) depuis la partie exposée a également été calculé. Il a été déterminé qu'avec des disques de 42 mm (partie exposée = 40 mm) le déplacement latéral des PRC (sur la distance de 1 mm qui sépare la périphérie du disque de la partie exposée) s'effectue beaucoup plus rapidement (minimum 10x) que la dissipation des PRC. Ce déplacement latéral est donc suffisamment rapide pour que son influence sur la détermination de k_w soit négligeable (Booij 2018, communication personnelle). Les disques silicones sont alors découpés avec un emporte-pièce de 42 mm de diamètre.

2.2.1 Chargement en PRC, extraction et analyse

Les disques en silicone sont nettoyés en les plaçant dans un dispositif d'extraction par soxhlet pendant minimum 100 h avec de l'acétate d'éthyle afin de retirer au maximum les oligomères qui peuvent interférer lors de l'analyse. Ils sont ensuite laissés dans le soxhlet pendant minimum 48 h avec du méthanol.

Les disques sont ensuite chargés en PRC selon le protocole de Smedes and Booij (2012). Une solution de chargement de 300 mL de méthanol est préparée avec l'équivalent de 0.3 μg par disque de chacun des PRC suivants : biphenyl-d10, PCB1, 2, 3, 10, 14, 21, 30 et 0.15 μg par disque pour les PRC suivants : PCB 50, 55, 78, 104, 145, 204.

Les disques sont placés dans cette solution, sous agitation, et différents volumes d'eau sont successivement ajoutés (selon le tableau 3) jusqu'à atteindre 50 % de méthanol. Les disques chargés en PRC sont ensuite stockés au congélateur (-20 °C) jusqu'au déploiement.

Tableau 2: Plan de dilution pour le chargement en PRC des disques en silicone (Smedes and Booij, 2012)

| Temps (h) | Volume MeOH (ml) | Volume d'eau Ajouté (ml) | Volume d'eau total (ml) | Durée étape (h) |
|-----------|------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| 0 | 300 | 0 | 0 | |
| 24 | 300 | 37 | 37 | 24 |
| 48 | 300 | 38 | 75 | 24 |
| 72+ | 300 | 53 | 128 | >24 |
| 120+ | 300 | 72 | 200 | >48 |
| 168+ | 300 | 100 | 300 | >48 |

L'extraction des capteurs passifs pour composés hydrophobes se fait généralement par soxhlet. Cependant, ces protocoles sont fastidieux et difficilement applicables en routine. Pour cette raison plusieurs expériences ont été réalisées afin de simplifier la procédure d'extraction. Une extraction à froid par solvant (8 mL d'hexane) et sous agitation (30 rpm) est priorisée car cette dernière est rapide à mettre en œuvre et permet d'atteindre des limites de quantification suffisamment faibles. Une expérience préliminaire (en triplicats) a permis de comparer différents temps d'extraction (1, 2, 4 et 24 heures) (Figure 14). Malgré de faibles différences dans les quantités extraites, une extraction de 24 h a été retenue car elle permet d'améliorer légèrement la répétabilité.

Après extraction, 650 μL d'extraits sont combinés avec 100 μL de solution de standards internes marqués (500 ng mL^{-1} , 13C-PCB 1, 8, 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180).

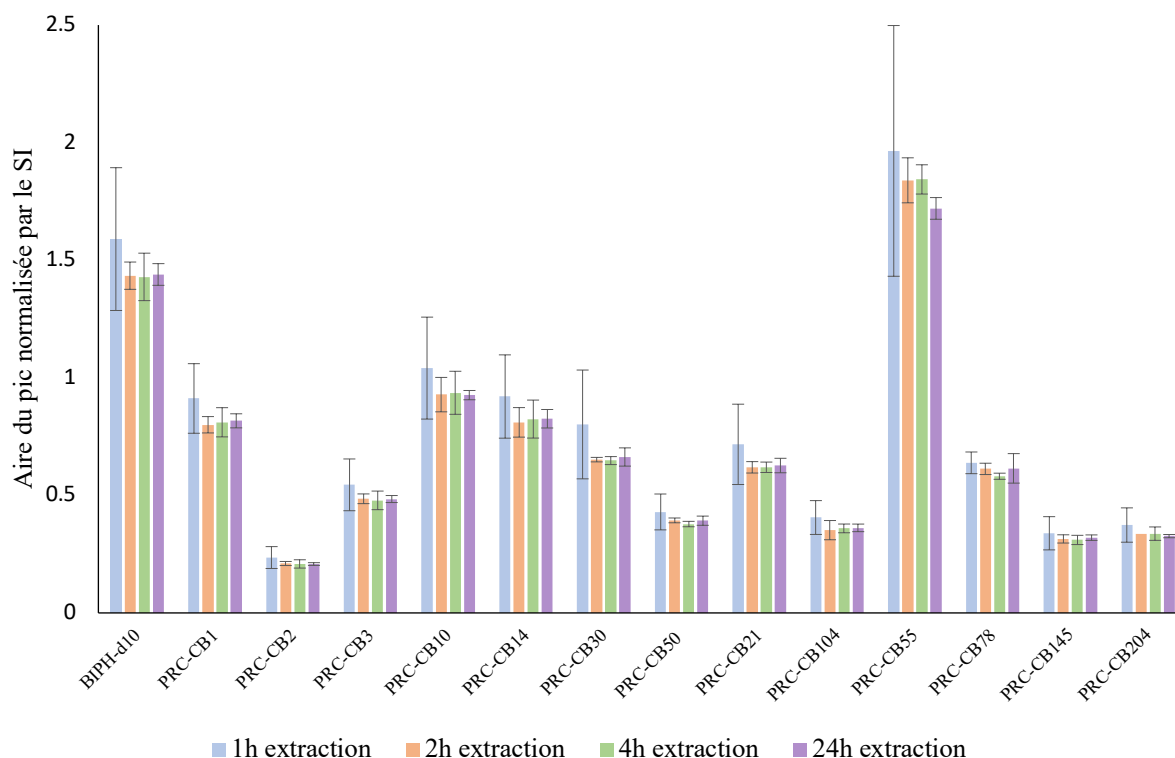


Figure 14: Comparaison des aires des pics de PRC extraits par solvant (hexane) durant 1, 2, 4 et 24 h sous agitation (30 rpm)

Les analyses sont réalisées par GC-MS/MS (Agilent 7000 Triple Quad) en mode MRM avec une transition *quantifier* et une transition *qualifier* pour chaque PRC (méthode ci-dessous, Tableau 3: Détails de la méthode GC-MS/MS utilisée.). Cependant il est important de mentionner que ces analyses pourraient également être réalisées par GC-MS (simple quadrupole).

Tableau 3: Détails de la méthode GC-MS/MS utilisée.

| Autosampler | |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Volume d'injection | 2 µl |
| Température d'injection | 280°C |
| Mode d'injection | Splitless |
| Colonne | |
| Type | Agilent ZB-5MS (20m x 0.18 mm, id. 0.18 µm) |
| Flux | 1.5 mL/min |
| Four | 80°C (0.5 min) --- 20°C/min ---> 160°C --- 4°C/min ---> 300°C (10 min) |
| Spectromètre de masse | |
| Température ligne transfert | 290°C |
| Température de la source | 250°C |
| Température quadrupôles | 150°C |
| Mode d'acquisition | MRM (2 transitions par composé) |

2.3 Supports pour capteurs passifs

Des supports en acier inoxydable ont été conçus pour y installer les capteurs passifs pour composés hydrophiles ainsi que les disques de silicone chargés en PRC. Chaque support comporte deux orifices de 40mm de diamètre permettant d'y installer soit un disque SPE de 47 mm de diamètre (ainsi que la membrane PES) soit un disque en silicone de 42 mm de diamètre. Ces pièces sont découpées au laser (Techniques-Laser SA, Goumoens-la-Ville, Suisse) dans des plaques d'acier inoxydable de 2 mm d'épaisseur selon le plan de construction ci-dessous (Figure 15).

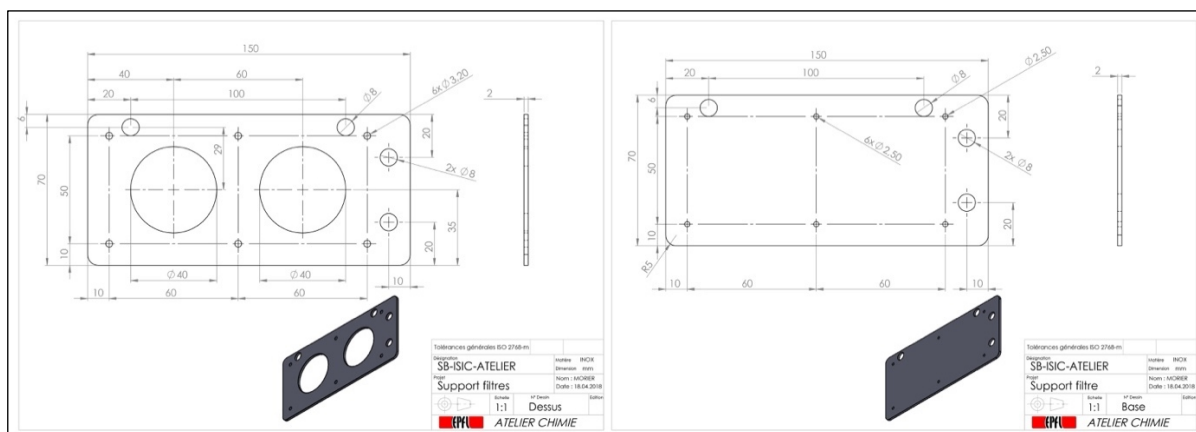


Figure 15: Plans de construction des supports pour capteurs passifs

Les deux plaques sont fixées l'une à l'autre par l'intermédiaire de six vis. Cela permet de maintenir fermement les capteurs en sandwich entre les plaques (Figure 16).

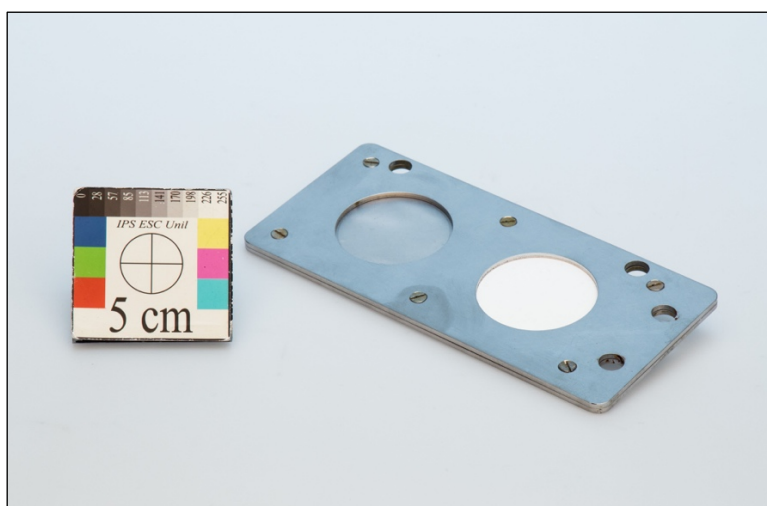


Figure 16: Support pour les disques SPE (à droite) et silicone (à gauche)

Lors du déploiement en rivière, le support est fixé verticalement afin que les deux emplacements subissent les conditions hydrodynamiques de la manière la plus similaire possible. Les supports sont fixés, par l'intermédiaire de brides en plastique, à des tubes en aluminium. Ces tubes sont ensuite glissés sur des fers à béton plantés dans le lit de la rivière (Figure 17). Cela permet un déploiement rapide et aisé tout en laissant la liberté au support de s'orienter en fonction du courant.

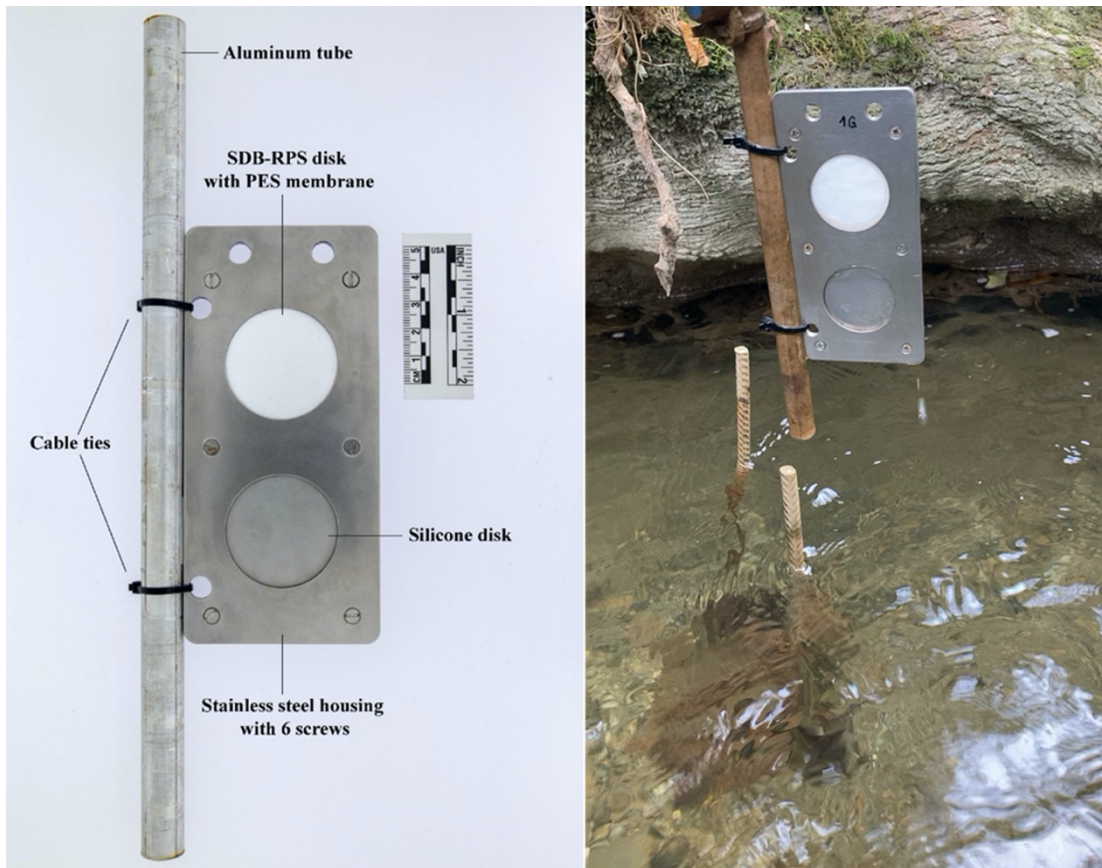


Figure 17 : Dispositif permettant l'installation rapide des capteurs dans le lit de la rivière lors d'une campagne d'échantillonnage

2.4 Disques en Alabaster

Pour la quatrième étape de ce projet de recherche, des disques d'alabaster sont fabriqués sur-mesure par Kees Booij (PaSOC, Kimsword, Pays-Bas). Ils sont constitués d'un disque en alabaster inséré dans une protection en PVC. Ils ont été dimensionnés afin d'avoir une surface d'exposition identique à celle des disques silicones utilisés. De ce fait, le diamètre du disque d'alabaster est de 40 mm tandis que le diamètre total de la pièce est de 51.8 mm. Chaque pièce mesure 10 mm d'épaisseur (Figure 18).

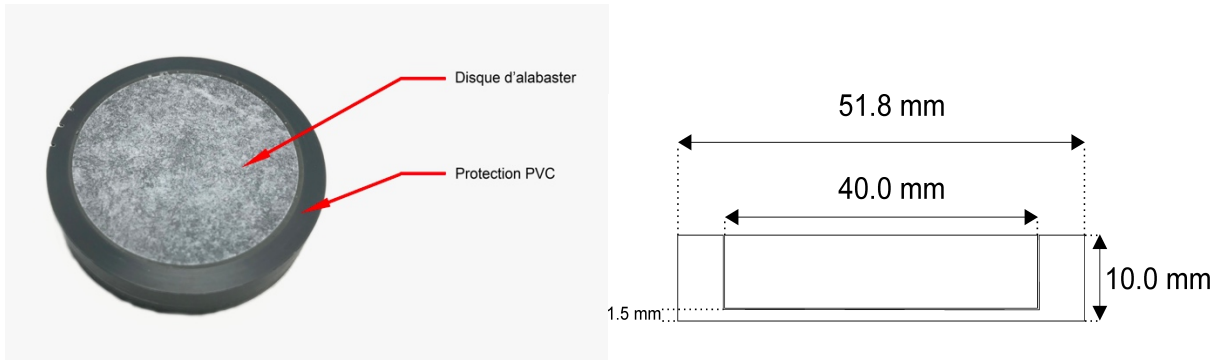


Figure 18: Photo et schéma en coupe des disques d'alabaster

2.4.1 Mesures de k_w

Avant utilisation, il est nécessaire de procéder à un rapide rinçage à l'eau de l'alabaster afin d'enlever la poussière puis de le sécher à l'étuve durant 10 min à 40 °C. les disques sont ensuite laissés 30 minutes à température ambiante puis la masse est mesurée (avec une précision de 0.1 mg). La pièce est ensuite installée dans le support pour capteurs équipé d'une pièce en plexiglas de 10 mm d'épaisseur permettant l'installation de l'alabaster (Figure 19)



Figure 19: Support adapté avec plexiglas de 10mm d'épaisseur pour maintenir le disque d'alabaster (à gauche)

Suite à l'exposition, le disque est retiré du support, séché à l'aide d'un mouchoir en papier puis placé à l'étuve pendant 15 min à 40 °C. Après 30 min à température ambiante, il est possible de déterminer la perte de masse.

Afin de déterminer précisément la valeur de k_w , il est nécessaire d'avoir une différence de masse d'environ 200 mg. Cela est basé sur le fait que cette perte de masse peut être déterminée avec une précision d'environ 2 mg (erreur d'environ 1 %). Une plus grande perte de masse permet de diminuer l'erreur relative, mais diminue le nombre de mesures réalisables avec un disque.

Après plusieurs mesures, la surface de l'alabaster se creuse (par dissolution). Il est alors nécessaire de procéder à un surfaçage lorsque la différence entre l'anneau de protection en PVC et l'alabaster est de 0.3 mm environ. Ce surfaçage est effectué à l'aide d'un tour d'usinage mécanique.

CHAPITRE III.

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE DE LA COUCHE LIMITE

CHAPITRE III. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE DE LA COUCHE LIMITE À LA SURFACE DES CAPTEURS PASSIFS INTÉGRATIFS AQUATIQUES

Ce chapitre a pour objectif de comparer deux méthodes différentes pour mesurer le coefficient de transfert de masse de la couche limite (k_w) lors de l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type Chemcatcher. Les résultats obtenus ont été publiés en mars 2022 dans le journal *Environmental Science and Technology* (Glanzmann et al., 2022) :

Vick Glanzmann, Kees Booij, Naomi Reymond, Céline Weyermann, and Nicolas Estoppey, 2022. *Determining the Mass Transfer Coefficient of the Water Boundary Layer at the Surface of Aquatic Integrative Passive Samplers. Environmental Science & Technology* 2022 56 (10), 6391-6398

1 Résumé de la publication

1.1 Introduction

La revue de littérature réalisée dans le cadre de ce travail a mis en évidence l'importance des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des polluants par les échantillonneurs intégratifs passifs de type Chemcatcher. En effet, ces conditions peuvent avoir un impact non-négligeable sur les taux d'échantillonnage des composés (R_s) aux vitesses d'eau rencontrées dans la plupart des rivières (résistance du transfert de masse due à la WBL non-négligeable). Il est donc essentiel d'avoir à disposition une méthode qui permette de caractériser l'hydrodynamisme à la surface des capteurs afin d'inférer correctement des concentrations TWA à partir de la quantité d'analyte accumulée sur le capteur.

La mesure du coefficient de transfert de masse de la couche limite (k_w), durant les expériences de calibration ainsi que lors de campagnes d'échantillonnage in situ, permet de comparer les données de calibrations obtenues dans différentes conditions et d'utiliser les R_s les plus appropriés en fonction des conditions d'exposition. De plus, la connaissance de la contribution de la résistance de la couche limite ($1/k_w$) par rapport à la résistance globale (A/R_s) facilite le développement de modèles cinétiques

décrivant la résistance dans les capteurs passifs ($1/R_{s,max}$). Cette meilleure compréhension conduit finalement à des résultats plus robustes lors de l'utilisation de ces dispositifs.

Dans cette étude, deux méthodes ont été comparées pour mesurer k_w :

- 1) la dissolution d'alabaster
- 2) la dissipation de PRC depuis des disques en silicone

Les k_w sont mesurés à quatre vitesses différentes (5, 12, 20 et 40 cm s⁻¹) ainsi qu'à deux températures (11 et 20 °C) dans le système de canaux. Les données sont comparées en utilisant une relation basée sur les nombres de Reynolds, Schmidt et Sherwood. Cette étude vise également à tester une équation qui modélise le transfert de masse sur une surface plane (Eq. 15) subissant un flux laminaire. Finalement, les possibilités d'application de la méthode des PRC pour déterminer des k_w in situ lors de l'utilisation de capteurs passifs intégratifs de type Chemcatcher est discutée.

1.2 Résultats et discussion

Les expériences réalisées ont permis de montrer que les deux méthodes évaluées permettent d'obtenir des k_w comparables. Ces mesures sont bien décrites par le modèle théorique du transfert de masse sur une surface plane (Eq. 15) :

$$k_w = \frac{D_w}{L} 0.664 \left(\frac{\nu}{D_w} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{UL}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 15})$$

Avec D_w la diffusion dans l'eau du composé d'intérêt, L la longueur des lignes de flux le long du capteur, ν la viscosité cinématique de l'eau à la température d'exposition et U la vitesse de l'eau.

Ce modèle a cependant été adapté afin de refléter au mieux les données expérimentales et ainsi proposer un nouveau modèle semi-empirique qui s'applique aux capteurs de type Chemcatcher.

$$k_w = \frac{D_w}{L} 0.52 \left(\frac{\nu}{D_w} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{UL}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 16})$$

Ces résultats (Figure 20) montrent que la dissolution d'alabaster et la dissipation de PRC sont deux méthodes qui peuvent être utilisées pour obtenir des mesures de k_w robustes.

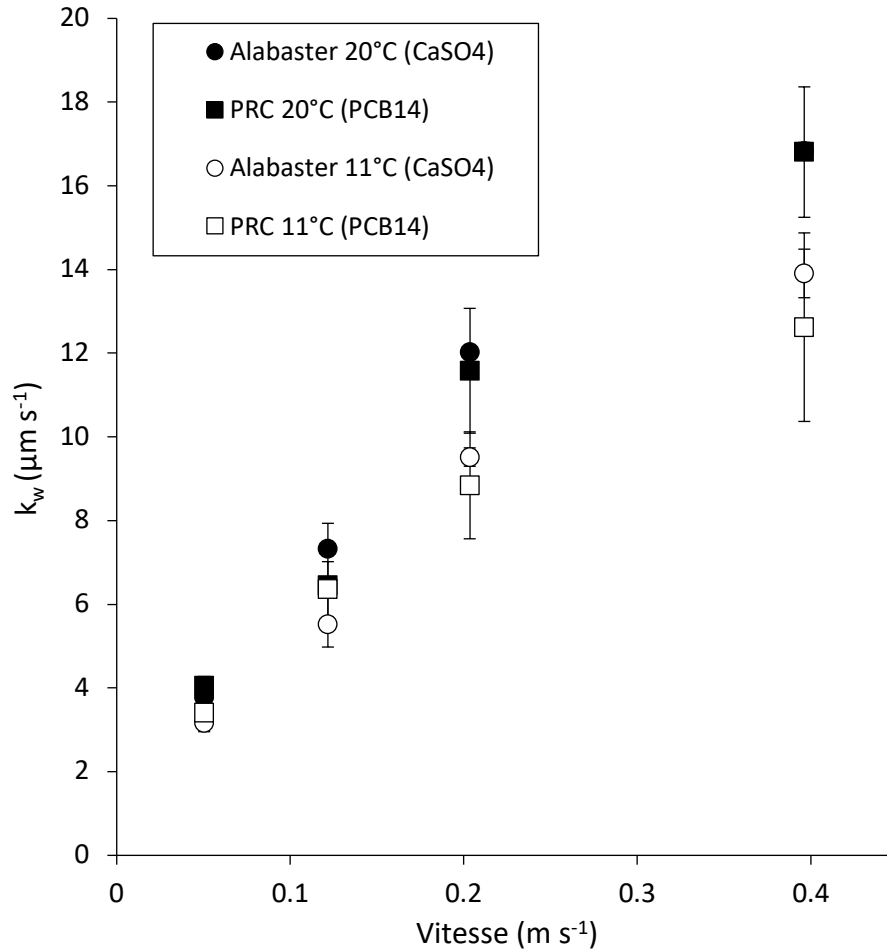


Figure 20: k_w obtenus avec les alabaster (cercles) ainsi qu'avec les PRC (carrés) à 11 °C (blanc) et 20 °C (noir) en fonction de la vitesse de l'eau.

Les mesures effectuées avec les alabaster présentent des valeurs d'écart-types relatifs (RSD) plus faibles (2 % vs 11 %) et permettent donc des mesures plus précises. Cependant, les alabaster permettent de mesurer k_w sur une période de quelques heures seulement avant que la dissolution du CaSO_4 soit trop importante. Cette méthode est donc particulièrement adaptée pour des mesures dans des conditions de laboratoires. La méthode basée sur la dissipation des PRC est quant à elle plus appropriée lors d'expériences sur le terrain quand les capteurs sont déployés durant plusieurs semaines. Si aucune de ces méthodes n'est appliquée, l'équation proposée (Eq. 16) devrait être utilisée pour estimer k_w selon la vitesse de l'eau ainsi que la température (mesurées ou estimées sur la période d'échantillonnage). Cependant, les mesures de vitesses étant généralement effectuées uniquement de façon ponctuelle lors de l'exposition des capteurs (au moment du déploiement et/ou du retrait), l'utilisation du modèle semi-empirique proposé ne permet pas de déterminer des k_w de façon intégrative contrairement aux PRC qui permettent de prendre en compte les fluctuations de vitesse de l'eau.

Le fait que les trois solutions proposées (alabaster, PRC et modèle semi-empirique) offrent la possibilité de déterminer k_w durant des expériences de calibration au laboratoire, ainsi que lors de mesures sur le terrain permet de choisir le R_s le plus adéquat spécifiquement aux conditions in situ et donc d'obtenir des concentrations (C_{TWA}) plus exactes à partir des quantités de polluants extraites des capteurs passifs.

Les détails des résultats obtenus sont reportés en anglais dans la publication 1 annexée à ce travail.

CHAPITRE IV.

CALIBRATION D'UN ÉCHANTILLONNEUR INTÉGRATIF PASSIF DE TYPE CHEMCATCHER À QUATRE CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES CONTRÔLÉES

Chapitre IV. Calibration d'un échantillonneur intégratif passif de type Chemcatcher à quatre conditions hydrodynamiques contrôlées

CHAPITRE IV. CALIBRATION D'UN ÉCHANTILLONNEUR INTÉGRATIF PASSIF DE TYPE CHEMCATCHER À QUATRE CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES CONTRÔLÉES

Ce chapitre a pour objectif de calibrer les échantillonneurs intégratifs passifs développés dans ce travail pour 44 micropolluants hydrophiles et à 4 conditions hydrodynamiques différentes. Ces résultats feront l'objet d'une publication qui détaille les taux d'échantillonnage obtenus. Des relations entre k_w et R_s sont établies pour chacun des 44 composés et les paramètres estimés sont rapportés afin de choisir les R_s les plus appropriés aux conditions d'exposition rencontrées. Cette publication est en révision chez le dernier co-auteur et sera soumise prochainement au journal « Water Research » (Glanzmann et al., 2022b).

Vick Glanzmann, Naomi Reymond, Céline Weyermann, and Nicolas Estoppey, 2022. An Improved Chemcatcher-based Method for the Integrative Passive Sampling of 44 Hydrophilic Micropollutants in Surface Water – Part A: Calibration under Four Controlled Hydrodynamic Conditions.

1 Résumé de la publication

1.1 Introduction

L'étude des différentes méthodes permettant de caractériser l'influence de la WBL sur l'accumulation des composés par les échantillonneurs passifs a permis de montrer qu'une mesure intégrative de k_w est réalisable sur le terrain à l'aide de la dissipation de PRC chargés sur des disques en silicone (Glanzmann et al., 2022). Il est alors envisageable de calibrer en laboratoire des capteurs hydrophiles sous différentes conditions hydrodynamiques contrôlées (i.e., différents k_w contrôlés) pour ensuite choisir le taux d'échantillonnage le plus approprié aux conditions d'exposition rencontrées sur le terrain.

Ainsi, cette étude vise à contribuer à un échantillonnage passif des composés hydrophiles plus représentatif en développant une solution prometteuse pour déterminer des R_s spécifiques aux conditions d'exposition. Cette solution se base sur le dispositif développé dans le cadre de cette thèse qui permet de déployer, en parallèle, un échantillonneur pour composés hydrophiles (disque SDB-RPS recouvert

d'une membrane PES) et un disque en silicone chargé en PRC pour mesurer k_w in situ. La calibration pour 44 micropolluants hydrophiles ($\log K_{OW}$ entre -0.8 et 3.8) a été réalisée dans le système de canaux à quatre conditions hydrodynamiques différentes. Ces conditions ont été caractérisées en mesurant k_w à l'aide de disques d'alabaster, qui est la méthode la plus adaptée (faible temps de mesures et grande précision) aux conditions de l'expérience selon les résultats reportés dans le chapitre III (conditions constantes). Les capteurs ont été déployés en duplicats pendant 7 différents temps d'exposition (1, 2, 4, 8, 12, 15 et 21 jours) afin de pouvoir étudier les cinétiques d'accumulation.

Les disques SDB-RPS ainsi que les membranes PES ont d'abord été extraits par solvants (sous agitation) puis analysés par LC-MS/MS. Les cinétiques d'accumulation ont été étudiées puis les R_S ont été déterminés en utilisant deux modèles différents pour décrire l'accumulation des contaminants :

- Un modèle de premier ordre (*sampling rate model*) (Huckins et al., 2006)
- Un modèle de diffusion (Booij, 2021)

Les résultats obtenus ont été comparés afin de déterminer si l'un des deux modèles reflète mieux les données expérimentales de calibration que l'autre. L'influence des conditions hydrodynamiques a finalement été étudiée et des relations ont été établies afin de relier R_S à k_w . Ces relations se basent sur un modèle d'accumulation contrôlée de façon partagée entre la membrane et la WBL (*mixed rate control*, MRC).

$$\frac{1}{R_S} = \frac{1}{Ak_w} + \frac{1}{R_{S,max}} \quad (\text{Equation 17})$$

Ce modèle a finalement été adapté en ajoutant un paramètre d'ajustement (a) afin de permettre une meilleure description des données de calibration.

1.2 Résultats et Discussion

Les analyses des échantillonneurs passifs ont permis de montrer que tous les composés chargés dans le système de canaux ont pu être quantifiés dans les extraits des disques SDB-RPS après 15 jours d'exposition. Cela confirme le potentiel de ce type d'échantillonneur pour l'analyse qualitative des micropolluants hydrophiles dans les cours d'eau.

L'analyse des membranes PES a montré que l'accumulation dans la membrane est dépendante des composés. En effet, les composés les plus hydrophobes ($\log K_{ow}$ élevé) sont davantage retenus par la membrane que les composés plus hydrophiles. Cependant, malgré le fait que certains composés sont fortement retenus, les phases de latences (*lag phase*) observées sont relativement courtes (maximum 2 jours) en comparaison de ce qui a été reporté dans la littérature (Vermeirssen et al., 2012; Estoppey et al., 2019a).

Suite à l'étude des cinétiques d'accumulation, il a pu être constaté que le modèle de diffusion reflète mieux les données (erreurs résiduelles plus faibles) lorsque la sorption dans la PES est faible. Au contraire, les composés qui sont davantage retenus par la membrane sont mieux décrits par le modèle de premier ordre. Cela peut s'expliquer par le fait que le modèle de diffusion utilisé ne prend pas en compte la résistance de la membrane de façon isolée, mais combine cette résistance avec celle de la WBL (Booij, 2021). Si de futures recherches permettent au modèle de diffusion de prendre en compte ce paramètre, on peut s'attendre à une amélioration de la description des données présentant une sorption importante dans la membrane.

Pour chacun des 44 composés, huit R_S ont été déterminés (aux 4 conditions hydrodynamiques, avec les deux modèles) pour une durée d'exposition de 14 jours. En effet, ce paramètre n'est pas constant dans le temps avec le modèle de diffusion (car la résistance dans le sorbant augmente avec le temps) et il est donc important de déterminer le R_S pour la durée de déploiement prévue lors de futures campagnes d'échantillonnage. Les R_S obtenus avec les deux modèles ont montré une très bonne corrélation entre eux avec un R^2 de 0.99 indiquant que les deux modèles semblent adéquats pour déterminer les R_S des composés étudiés. Les R_S obtenus s'étendent entre $0.015 \text{ L jour}^{-1}$ (pour le diazinon dans le canal le plus calme) à $0.112 \text{ L jour}^{-1}$ (chloridazon dans le canal le plus agité) avec une valeur médiane à $0.062 \text{ L jour}^{-1}$. Les valeurs obtenues sont en adéquation avec les R_S reportés dans d'autres études (Figure 21) (Shaw et al., 2009; Shaw and Mueller, 2009; Vermeirssen et al., 2009; O'Brien et al., 2011a; Vermeirssen et al., 2012; Moschet et al., 2015).

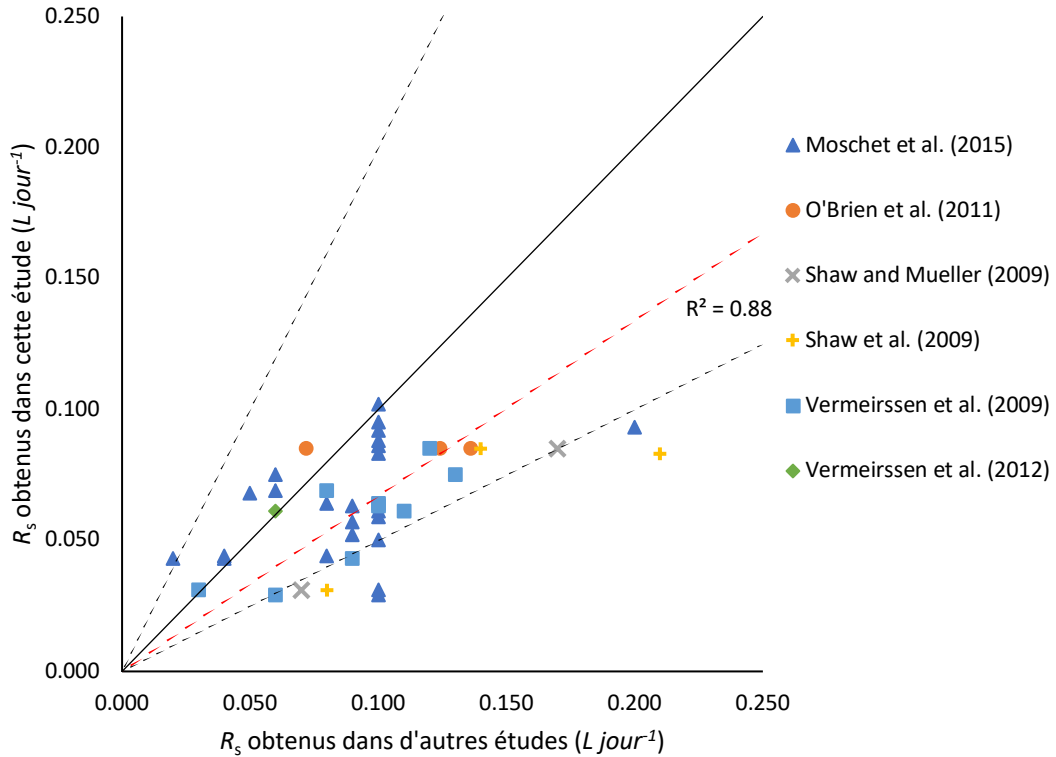


Figure 21: Corrélation entre les R_S obtenus dans le cadre de ce travail et les R_S obtenus dans des études précédentes. La ligne pointillée rouge représente la régression linéaire (forcée par l'origine), la ligne pleine noire représente le ratio 1:1 et les lignes pointillées représentent une différence d'un facteur ± 2 .

Les relations entre R_S et k_w sont établies en ajustant le modèle MRC (*mixed rate control*, Eq. 17) aux données (R_S obtenus par calibration et k_w obtenus avec les alabaster). $R_{S,max}$ est utilisé comme paramètre ajustable pour minimiser les erreurs relatives par la méthode des moindres carrés linéaires. Bien que le modèle MRC permette une bonne description des R_S , il n'est pas adéquat pour tous les composés (Figure 22). En effet, dans certains cas, les R_S obtenus aux k_w les plus élevés étaient au-dessus du $R_{S,max}$ déterminé par ajustement du modèle. Un second paramètre ajustable « a » a alors été ajouté pour obtenir un nouveau modèle semi-empirique (*adapted MRC model*) :

$$\frac{1}{R_S} = \frac{a}{Ak_w} + \frac{1}{R_{S,max}} \quad (\text{Equation 18})$$

Ce modèle semi-empirique permet une meilleure description des données, en particulier pour les composés les plus retenus par la membrane PES.

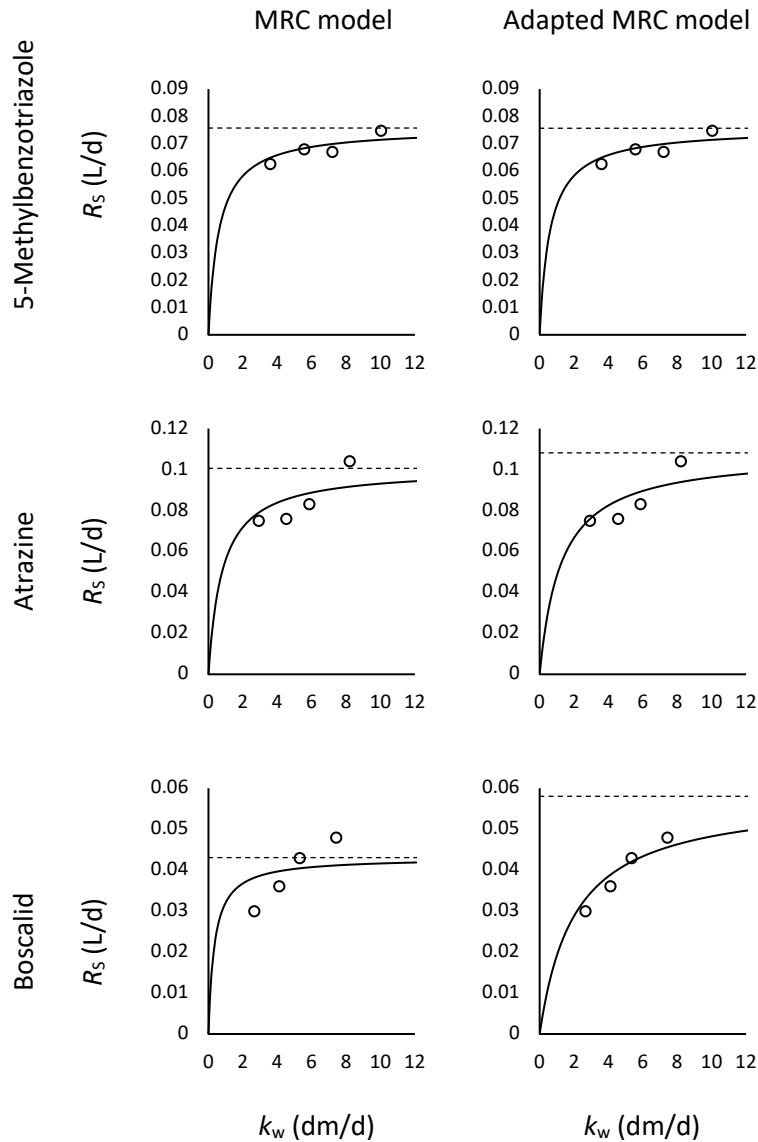


Figure 22: Taux d'échantillonnage (R_s) du 5-methylbenzotriazole, de l'atrazine et du boscalid en fonction du coefficient de transfert de masse de la couche limite (k_w). Les lignes continues représentent l'ajustement des données en utilisant le modèle MRC ainsi que le modèle adapté. Les lignes pointillées représentent le taux d'échantillonnage maximum ($R_{s,max}$).

Les valeurs estimées pour le paramètre a sont plus élevées que 1 pour la plupart des composés (valeur médiane à 1.15). Cela suggère que la résistance de la WBL ($1/Ak_w$) est légèrement plus importante qu'attendue. Des expériences complémentaires (par exemple en testant les deux modèles à des k_w plus faibles) pourraient aider à mieux comprendre ces observations.

Selon l'équation du modèle MRC, les relations entre k_w et R_s tendent vers $R_{s,max}$ lorsque k_w augmente. Dans la gamme de k_w étudiée, les R_s augmentent peu pour la plupart des composés ($n=31$ sur 44). Cela indique que, dans ces conditions hydrodynamiques, l'accumulation est principalement contrôlée par la

Chapitre IV. Calibration d'un échantillonneur intégratif passif de type Chemcatcher à quatre conditions hydrodynamiques contrôlées

membrane. Dans les conditions testées, l'influence de la vitesse de l'eau a donc peu d'impact sur l'échantillonnage de la majorité des composés étudiés. Néanmoins, 13 composés (boscalid, chlorotoluron, diazinon, diuron, ethofumesate, metalaxyl-M, napropamid, nicosulfuron, propamocarb, propyzamid, pyrimethanil, tebuconazol, terbutryn) sont encore fortement influencés par les conditions hydrodynamiques dans la gamme testée. Pour ces micropolluants, il est donc important de connaître k_w pour pouvoir déterminer le R_S adapté aux conditions d'exposition à l'aide des paramètres a et $R_{S,max}$ fournis par cette étude.

En conclusion, les relations établies entre k_w et R_S permettent, à l'aide des paramètres a et $R_{S,max}$ proposés par cette étude, de déterminer des taux d'échantillonnage spécifiques au site en se basant sur des mesures de k_w in situ. Ces mesures de k_w peuvent être réalisées à l'aide de la dissipation de PRC comme proposé dans le chapitre précédent.

Les détails des résultats obtenus sont reportés en anglais dans la publication 2 annexée à ce travail.

CHAPITRE V.

IMPLÉMENTATION ET TEST DE LA MÉTHODE DANS UNE RIVIÈRE

CHAPITRE V. IMPLÉMENTATION ET TEST DE LA MÉTHODE DANS UNE RIVIÈRE

Ce chapitre porte sur l'implémentation en rivière de la méthode développée. Les résultats de cette expérience menée durant 5 mois dans la rivière « Le Boiron de Morges », en collaboration avec Naomi Reymond, font l'objet d'un article qui est en révision chez les co-auteurs et sera soumis prochainement au journal « Water Research » (Reymond et al., 2022).

Naomi Reymond, Vick Glanzmann, Nicolas Estoppey, and Céline Weyermann, 2022. An Improved Chemcatcher-based Method for the Integrative Passive Sampling of 44 Hydrophilic Micropollutants in Surface Water – Part B : Field Application, and Comparison with Automated Active Sampling.

1 Résumé de la publication

1.1 Introduction

La méthode développée dans le chapitre précédent (résumée en Figure 23) permet de prendre en compte les conditions hydrodynamiques influençant l'accumulation des polluants par les capteurs passifs, ceci en mesurant le coefficient de transfert de la couche limite (k_w). Cette mesure de k_w se fait par le co-déploiement de disques en silicone chargés de composés de références (PRC) en parallèle des disques d'extraction permettant l'accumulation des micropolluants hydrophiles. En effet, les disques d'alabaster (utilisés dans le chapitre IV), plus simple à utiliser en laboratoire et pour de courtes durées d'exposition, ne sont pas adaptés à un déploiement plus long dans des conditions changeantes, tels que cela est le cas dans les rivières (voir conclusion du chapitre III).

Dans le cadre de cette étude, les dispositifs ont été déployés en duplicats durant 5 mois (11 périodes d'échantillonnage de 14 jours entre les mois de mars et d'août 2021) dans la rivière « Boiron de Morges ». L'analyse s'est portée sur les 44 micropolluants organiques pour lesquels les capteurs passifs ont été calibrés (Chapitre IV). Dans un premier temps, les résultats obtenus par les deux capteurs déployés sont comparés. Le site d'échantillonnage sélectionné présente l'avantage d'être équipé d'un préleveur automatique installé par la Direction Générale de l'Environnement (DGE Vaud, Suisse) dans

le cadre du programme de suivi des micropolluants dans les rivières. Cela permet dans un second temps, la comparaison entre les résultats de concentrations aqueuses obtenues par échantillonnages actif et passif. Le potentiel d'application de la méthode est également discuté dans cette publication.

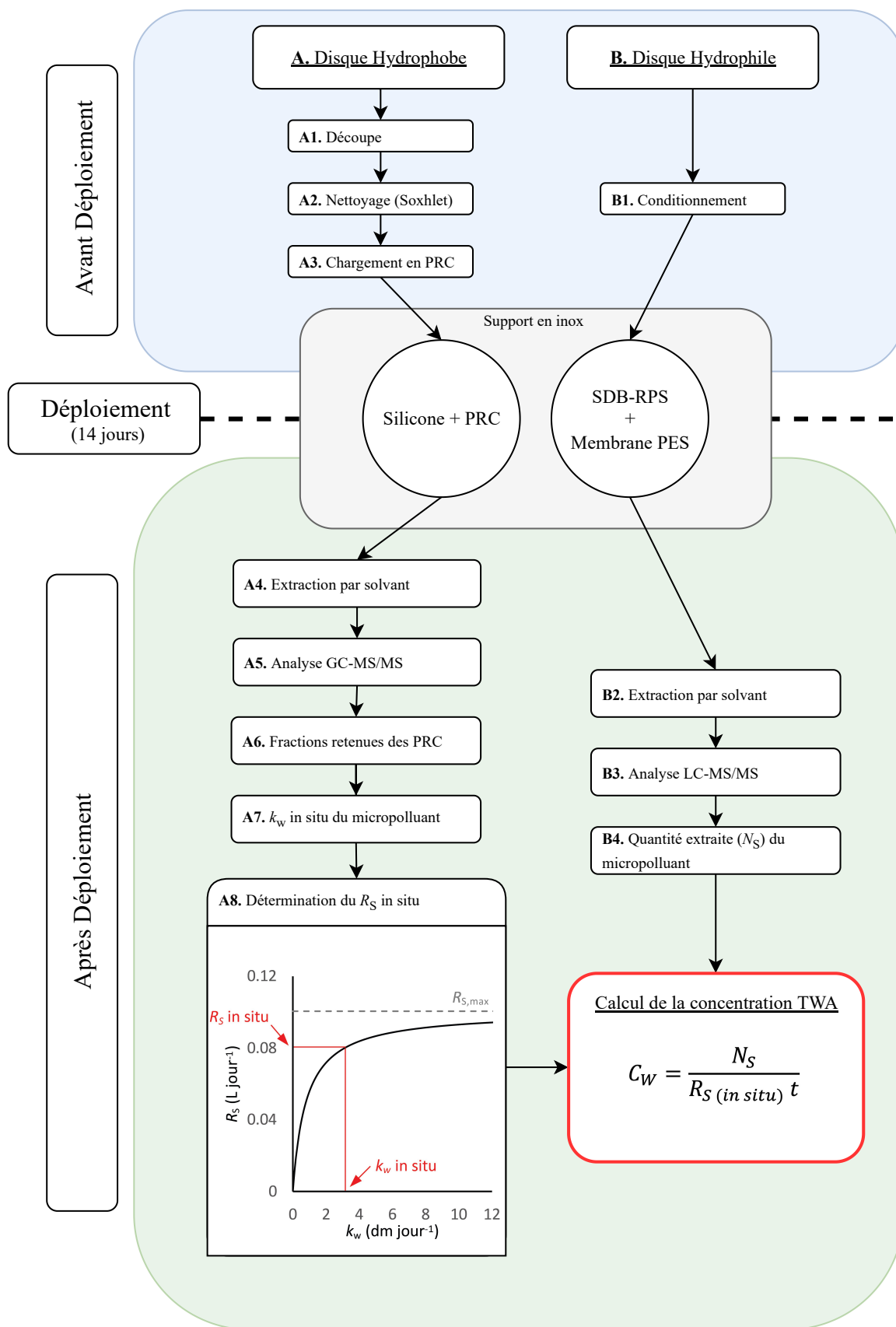


Figure 23: Diagramme résumant la méthode d'analyse des micropolluants hydrophiles par capteurs passifs intégratifs de type Chemcatcher développée dans le cadre de cette thèse. Le disque hydrophobe permet de mesurer k_w tandis que le disque hydrophile échantillonne les micropolluants.

1.2 Résultats et discussion

Les capteurs passifs déployés permettent de détecter 35 composés au moins une fois durant la période d'échantillonnage (11 déploiements en duplicats sur 5 mois), c'est-à-dire à une valeur au-dessus de la limite de détection (LOD). De plus, 33 composés se trouvent au moins une fois au-dessus de la limite de quantification (LOQ).

Les concentrations aqueuses calculées à partir des deux échantillonneurs passifs déployés sur le même site durant les 11 périodes d'exposition sont comparables (Figure 24). En effet, les ratios entre les concentrations obtenues pour chaque duplicat (C_{PS1}/C_{PS2}) sont proche de 1 indiquant une bonne répétabilité des résultats entre les répliques. Les 10^{ème} et 90^{ème} percentiles indiquent que 80 % des valeurs se trouvent entre 0.76 et 1.38.

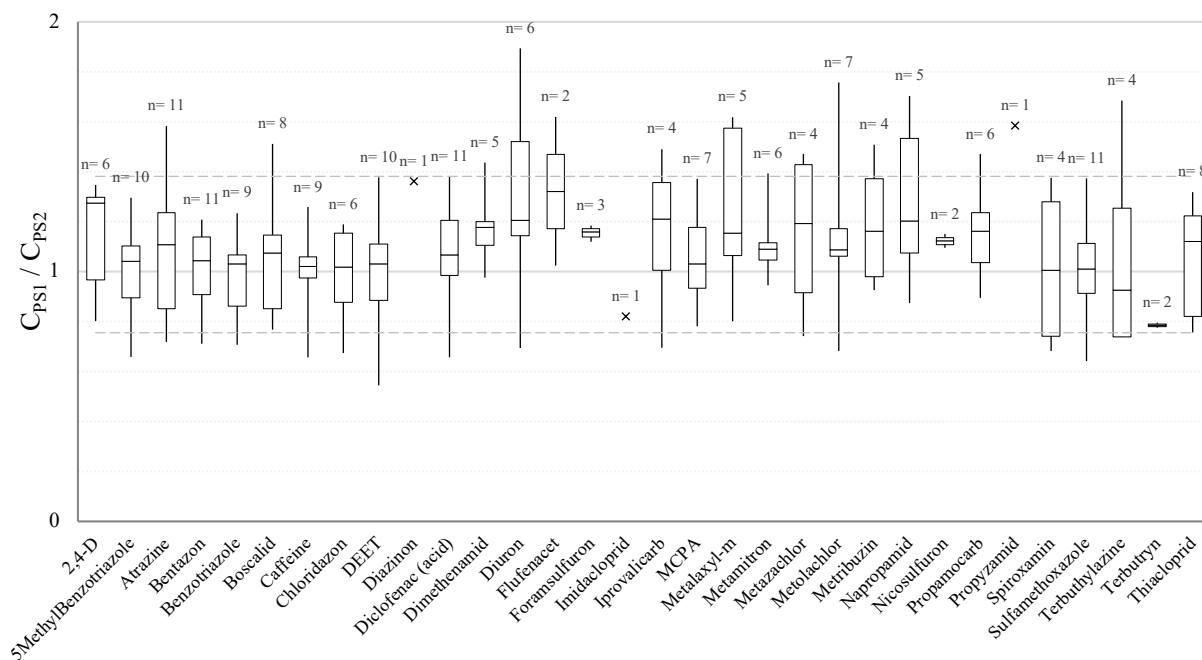


Figure 24: Ratios entre les concentrations TWA obtenues par les deux échantillonneurs passifs déployés sur le même site pour les 33 micropolluants quantifiés durant les 11 périodes d'échantillonnage. Les boîtes représentent les 1^{er} et 3^{ème} quartiles avec la ligne horizontale étant la médiane. Les moustaches montrent le minimum et le maximum. Les deux lignes pointillées indiquent les 10^{ème} et 90^{ème} percentiles. Le nombre de quantification de chaque composé est indiqué par n.

Pour les périodes d'échantillonnage étudiées, les k_w mesurés par diffusion des PRC varient entre 2.2 et 22.3 dm jour^{-1} avec une valeur moyenne à 7.4 dm jour^{-1} . Ces variations indiquent que les conditions hydrodynamiques variaient fortement entre les différentes périodes d'échantillonnage et sont en adéquation avec les mesures de vitesses d'eau réalisées sur le terrain au moment du déploiement et du retrait des capteurs (entre 10 et 30 cm s^{-1}).

L'analyse des capteurs passifs et des échantillons d'eau prélevés automatiquement (échantillonnage actif) a permis de montrer que 35 micropolluants étaient détectés au moins une fois par échantillonnage passif et 33 par échantillonnage actif (Figure 25). Cela confirme le potentiel des capteurs passifs pour le suivi qualitatif de la présence dans l'eau des micropolluants étudiés (Harman et al., 2012; Mills et al., 2014; Moschet et al., 2015).

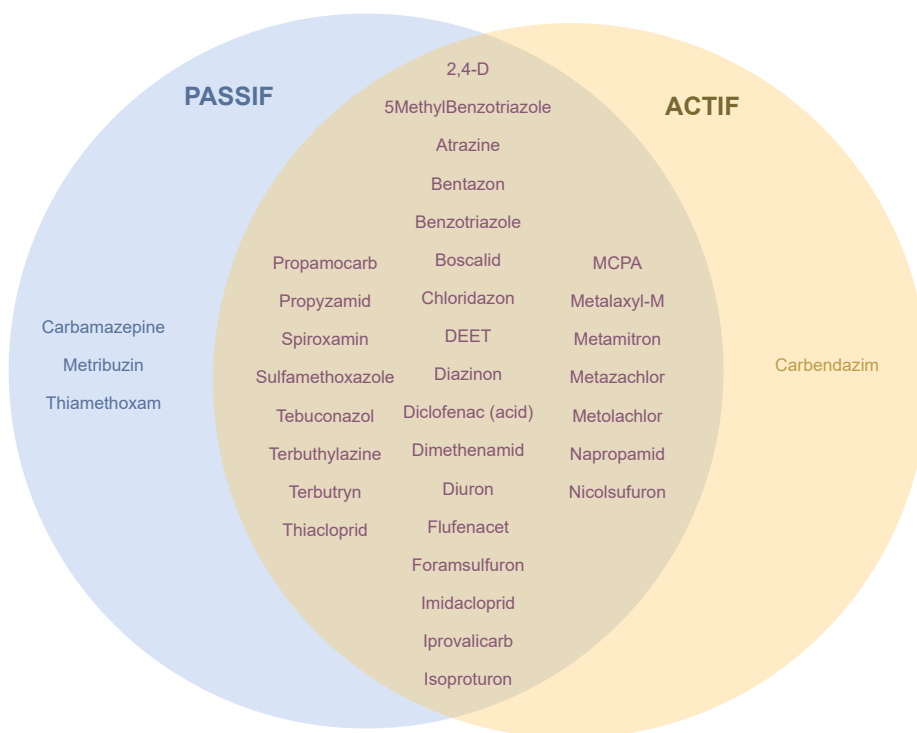


Figure 25: Diagramme de Venn représentant les composés détectés au moins une fois par échantillonnage actif (bleu) et passif (orange).

Le nombre de composés quantifiés au moins une fois sur l'ensemble des périodes d'échantillonnage est plus élevé par échantillonnage passif (33) que par échantillonnage actif (22). Cela s'explique par les limites de quantification (LOQ) inférieures permises par l'échantillonnage passif.

De manière générale, les concentrations aqueuses TWA mesurées par les deux techniques permettent d'obtenir des valeurs proches. En effet, 75.3 % des valeurs présente une différence d'un facteur inférieur à 2 (Figure 26). Cette bonne corrélation des données (droite de régression $y = 1.08x$, $R^2 = 0.805$) démontre le potentiel d'application de la méthode comme alternative, ou en complément, à l'échantillonnage actif pour le suivi des concentrations de micropolluants hydrophiles dans les rivières.

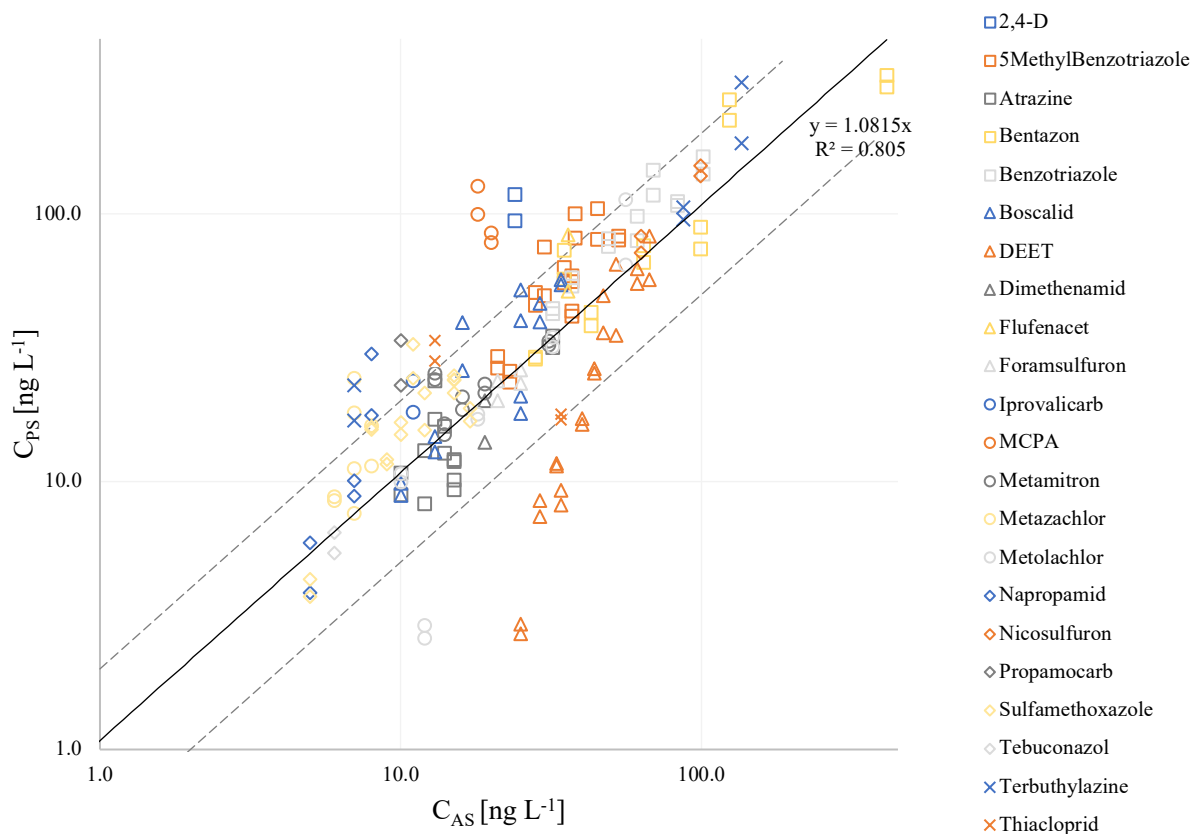


Figure 26: Concentrations TWA obtenues par échantillonnage actif (AS) et passif (PS). La ligne noire représente la régression linéaire avec passage forcé par l'origine. Les deux lignes pointillées représentent une différence d'un facteur ± 2 . Seuls 24.7 % des données se trouvent en dehors de cette zone.

En conclusion, la méthode développée dans le cadre de cette thèse est donc parfaitement adaptée pour l'échantillonnage quantitatif, en rivière, des micropolluants hydrophiles. Les paramètres fournis dans le chapitre IV (a et $R_{S,max}$) permettent la détermination des R_S spécifiques au site d'échantillonnage sur la base des k_w mesurés in situ par le biais de disques en silicone chargé de PRC. La robustesse de ces R_S garanti une représentativité accrue des mesures de concentrations aqueuses TWA à l'aide d'échantillonneurs intégratifs passifs de type Chemcatcher et permet ainsi un déploiement plus systématique pour l'investigation et le suivi des composés hydrophiles tels que les pesticides, les médicaments (y compris certains stupéfiants) ou les explosifs dans les milieux aqueux.

Les détails des résultats obtenus sont reportés en anglais dans la publication 3 annexée à ce travail.

DISCUSSION GÉNÉRALE

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les chapitres précédents, ainsi que les trois publications annexées, détaillent le développement et l'évaluation de la nouvelle méthode d'échantillonnage intégratif passif proposée dans ce travail de thèse. Les implications d'une telle approche sont discutées dans ce chapitre.

1 Implémentation de la méthode dans le cadre de programmes de suivi des micropolluants

1.1 Efficience de la méthode développée

D'un point de vue pratique, l'implémentation en rivière (chapitre V) démontre que la méthode permet d'obtenir des concentrations TWA comparables à celles obtenues actuellement par échantillonnage actif, et ce de manière efficiente (peu de moyens engagés). En effet, la méthode a été développée pour permettre une application en routine dans le cadre de programmes de monitoring à large échelle (impliquant notamment plusieurs déploiement successifs sur les mêmes sites). Dans cette optique, il est essentiel de réduire au maximum le temps humain nécessaire pour obtenir des résultats représentatifs. Cela est rendu possible par l'optimisation des différentes étapes (que ce soit avant, pendant ou après le déploiement). Ainsi, l'utilisation de tubes coulissant sur des tiges métalliques (qui peuvent être installées de manière permanente dans la rivière) permet de déployer et de récupérer un capteur en moins d'une minute (chapitres II et V). Le travail en laboratoire a également été optimisé et l'ensemble des différentes étapes décrites dans les chapitres III et IV (conditionnement, montage des capteurs sur le support en acier inoxydable, extraction et préparation des échantillons pour les analyses chromatographiques) nécessite moins de 5 minutes par capteur lors de la préparation en série (c'est à dire moins de 2h30 lors de la préparation de 30 capteurs).

La prise en compte des conditions hydrodynamiques par l'utilisation de PRC nécessite une analyse par GC-MS/MS tandis que les micropolluants hydrophiles sont analysés par LC-MS/MS. Cela implique d'avoir à disposition deux instruments analytiques et engendre inévitablement d'importants coûts à l'achat, à l'opération et à la maintenance. Il est également nécessaire d'avoir du personnel formé à l'utilisation de ces deux instruments qui requièrent d'importantes connaissances théoriques et

techniques. Les risques de potentiels problèmes techniques induits par ces instruments sont également accrus et peuvent entraver le bon déroulement des analyses lors de pannes.

Afin de mettre davantage à profit les analyses par GC-MS/MS, les disques en silicone pourraient également être analysés de manière à mesurer les concentrations aqueuses de certains composés hydrophobes. En effet, le silicone (SR ou PDMS) est couramment employé comme phase réceptrice pour l'échantillonnage intégratif des micropolluants hydrophobes (Rusina et al., 2010a; Rusina et al., 2010b; Estoppey et al., 2014; Moschet et al., 2014; Sobotka et al., 2022). La surface des disques utilisés étant faible en comparaison de ce qui est usuellement utilisé pour l'échantillonnage des composés hydrophobes (Smedes and Booij, 2012), les R_S seront donc inévitablement plus faibles. Cela est potentiellement problématique pour l'échantillonnage des composés présents en très faibles concentrations dans les cours d'eau (tels que les PCB ou les PBDE). Pour d'autres composés, tels que les hydrocarbures aromatique polycycliques (PAH), les taux d'échantillonnage semblent suffisamment élevés pour atteindre des limites de détection raisonnables en regard des concentrations retrouvées dans les rivières (Estoppey et al., 2019b). La quantification des composés hydrophobes est réalisable sans étape de calibration car ces derniers s'accumulent en suivant une cinétique isotropique à la dissipation des PRC. Il est donc possible d'estimer des R_S in situ sur la base des fractions retenues de PRC (Smedes and Booij, 2012).

1.2 Impact de la vitesse

Les résultats de l'expérience de calibration des échantillonneurs intégratifs (chapitre IV) ont montré que les R_S sont influencés par les conditions hydrodynamiques et augmentent avec k_w jusqu'à atteindre un plateau (approchant $R_{S,max}$) (Figure 27). L'estimation de R_S est donc moins sensible à des variations de conditions hydrodynamiques ou à des erreurs de mesure lorsque les valeurs de k_w sont élevées (c'est à dire lorsque la vitesse de l'eau est élevée). En effet, dans ces conditions une variation de k_w a seulement un impact mineur sur R_S . Lorsque le déploiement de disques en silicone en parallèle des disques hydrophiles est impossible, les sites d'échantillonnage devraient donc être choisis de manière à présenter des vitesses d'eau élevées (et donc des k_w élevés). Pour les 44 composés étudiés, et en utilisant le modèle MRC (Eq. 17) et les paramètres fournis dans le chapitre IV, un k_w in situ de 10 dm jour^{-1} conduit à des R_S in situ supérieurs à 91 % du $R_{S,max}$. Pour ces composés, un k_w de plus que 10 dm jour^{-1} est obtenu à des vitesses d'eau supérieures à 40 cm s^{-1} (en fonction de leur coefficient de diffusion dans l'eau). Lors du déploiement de capteurs à des vitesses supérieures à 40 cm s^{-1} , travailler avec les $R_{S,max}$ conduit donc

à des erreurs sur les concentrations TWA qui ne devraient pas dépasser les 10 %. Dans ces conditions il semble alors raisonnable, bien que non idéal, d'utiliser $R_{S,max}$ comme taux d'échantillonnage in situ. Cependant, la mesure de k_w est tout de même à privilégier lorsque cela est possible car il n'est pas impossible que, durant la période d'exposition, les vitesses d'eau diminuent significativement selon les conditions météorologiques.

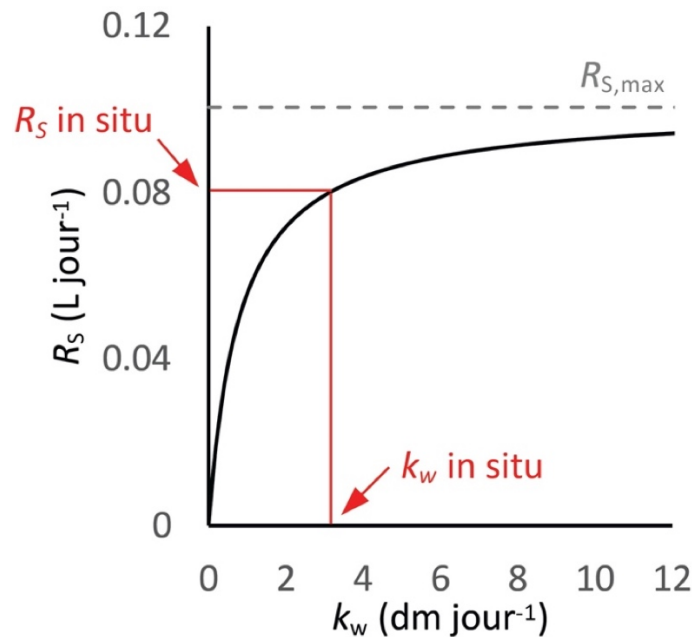


Figure 27: Évolution du taux d'échantillonnage (R_s) en fonction du coefficient de transfert de masse de la couche limite (k_w).

1.3 Impact de la température de l'eau

La calibration des capteurs hydrophiles effectuée dans le cadre de cette recherche a été menée à une température d'eau de 11 °C. Comme mentionné dans le chapitre I, la température a un impact sur le R_s des composés échantillonnés. En effet, plus la température est grande plus le R_s sera élevé car les résistances aux transferts de masses sont plus faibles. Lors de l'application de la méthode proposée, l'impact sur le transfert à travers la couche limite est pris en compte par la mesure de k_w par la dissipation des PRC et l'utilisation des relation $k_w - R_s$. Cependant, la température a également un impact sur les $R_{S,max}$ via les résistances au transfert de masse dans la membrane et dans le sorbant ($1/k_m$ et $1/k_s$) qui sont plus faibles à température élevée (car les coefficients de diffusion D_m et D_s augmentent avec la température). Les coefficients de partage des composés hydrophiles entre l'eau et la phase réceptrice (K_{SW}) ainsi qu'entre la membrane et l'eau (K_{MW}) peuvent également être influencés par la température.

L'impact de ces coefficients (transferts de masse et partage) sur le R_S sont visibles dans l'équation ci-dessous (Eq. 19) :

$$\frac{1}{R_S} = \frac{1}{Ak_w} + \frac{1}{R_{S,max}} = \frac{1}{Ak_w} + \frac{1}{Ak_m K_{MW}} + \frac{1}{Ak_s K_{SW}} \quad (\text{Equation 19})$$

L'influence de la température de l'eau sur ces différents paramètres (D_m , D_s , K_{SW} et K_{MW}) nécessite donc d'être étudiée davantage afin de mieux comprendre son impact sur les taux d'échantillonnage. Cela pourrait se faire par la calibration des capteurs dans le système de canaux à différentes températures.

1.4 Impact de la membrane PES

Lors de la calibration des échantillonneurs passifs, il a été constaté que certains composés (les plus hydrophobes) s'accumulaient fortement sur la membrane PES. Cette accumulation induit des phénomènes de latence dans le passage des polluants entre la phase aqueuse et la phase réceptrice du capteur (disque SDB-RPS) qui complexifient la modélisation de l'adsorption. Cette accumulation sur la membrane conduit également à une diminution des R_S et impacte donc la sensibilité de la méthode pour l'analyse des composés les plus hydrophobes.

Différentes solutions sont proposées dans la littérature scientifique. L'utilisation d'une phase réceptrice sans membrane permet de s'affranchir totalement des phénomènes de latence tout en augmentant les taux d'échantillonnage. Cependant, la durée de la phase intégrative de l'accumulation des composés par l'échantillonneur est très largement réduite (de par la saturation du sorbant) rendant impossible l'utilisation de ce type de configuration pour des périodes d'échantillonnage de 14 jours (Fernández et al., 2014; Mutzner et al., 2019b; Schreiner et al., 2020). De plus, sans membrane le disque SDB-RPS est moins protégé et peut davantage être abimé durant la période d'exposition. Une alternative aux membranes PES, proposée par Endo and Matsuura (2018), consiste à utiliser un matériau autre que le PES qui accumulerait moins les composés cibles et améliorerait probablement le caractère intégratif des échantillonneurs passifs. Le téflon (PTFE) semble être une bonne alternative qui mériterait d'être testée lors d'expériences de calibration en laboratoire afin de déterminer les R_S ainsi que l'accumulation par la membrane dans cette configuration.

2 Apports à la science forensique

Lors d'investigations ou de monitoring, la méthode proposée présente plusieurs avantages aux approches actuelles d'échantillonnage intégratif des composés hydrophiles. Dans le cadre d'une investigation de source par exemple (voir chapitre I, section 1.1), la comparaison des concentrations mesurées entre deux sites d'échantillonnage, en amont et en aval d'une potentielle source de pollution, doit refléter au mieux les concentrations réelles afin d'éviter des faux positifs (imputation d'une trace de pollution à une mauvaise source) et faux négatifs (impossibilité de relier une trace à sa source). Il est ainsi important d'être suffisamment confiant que l'augmentation ou la diminution de masse de polluants échantillonnés par le capteur déployé en aval correspond effectivement à une différence de la concentration aqueuse et non à une différence du R_s causée par des conditions d'exposition qui ne seraient pas les mêmes aux deux sites. La mesure de k_w in situ permet de s'assurer que les conditions hydrodynamiques sont prises en compte et donc que les concentrations mesurées reflètent bien la pollution du milieu. Cette approche permet donc d'obtenir des données qui sont suffisamment fiables et pouvant être comparées d'un site à l'autre. Cela est également important lors de l'utilisation de capteurs passifs pour alimenter des banques de données et/ou à des fins de monitoring des micropolluants. En effet, pour définir et implémenter des mesures efficaces afin d'agir sur un problème, il est essentiel de comprendre ce problème (processus de veille opérationnelle). Pour le comprendre, il faut être en mesure d'acquérir des données qui soient robustes et qui puissent être intégrées dans une mémoire pour ensuite les comparer entre elles (voir chapitre I, section 1.2). Les résultats de ce projet de thèse permettent ainsi d'acquérir des données fiables sur la concentration (et accessoirement la charge) de micropolluants hydrophiles dans les eaux de surface. Cette méthode contribue à investiguer et monitorer la présence de micropolluants dans l'eau dans le but de diminuer les sources potentielles et d'agir de manière efficiente sur le problème.

3 Perspectives

Les différentes expériences conduites dans le cadre de ce travail ont permis de mettre en évidence que les phénomènes de transferts entre la phase aqueuse et le capteur passif sont influencés par la membrane de diffusion utilisée. En effet, certains composés sont fortement retenus par la PES induisant une phase de latence. Afin d'améliorer cela, de nouveaux types de membranes (en PTFE par exemple) pourraient

être testés lors d'expériences de calibration dans les canaux. Cela permettrait de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus, dans les mêmes conditions, dans le cadre du présent travail.

Afin de mieux comprendre l'influence de la température de l'eau sur l'accumulation des polluants par l'échantillonneur passif, des expériences de calibrations à des températures différentes (par exemple à 5 et 20 °C) pourraient également être réalisées. Cela permettrait, si nécessaire, d'adapter les R_s en fonction de la température mesurée lors d'échantillonnage dans les rivières.

Finalement, la méthode pourrait être implémentée en parallèle d'échantillonneurs actifs sur de nouveaux sites, dans d'autres rivières et à différentes vitesses d'eau afin d'évaluer la robustesse de la méthode dans des cours d'eau de diverses tailles.

CONCLUSION

Conclusion

CONCLUSION

La possibilité d'obtenir de manière efficiente des résultats d'analyse représentatifs de la qualité des eaux de surface est aujourd'hui une nécessité pour avoir une vision globale, dans le temps et dans l'espace, de la présence de micropolluants dans les eaux de surface. Cet objectif est actuellement encore difficile à atteindre car les contraintes matérielles, humaines et financières rendent difficile le suivi à large échelle des contaminations des eaux. Cela est d'autant plus vrai pour les petits cours d'eau pour lesquels la mise en place de stratégies d'échantillonnages représentatives est pratiquement impossible avec les méthodes traditionnelles.

Afin d'atteindre ce but, il est nécessaire de développer une méthode qui puisse être déployée sur un grand nombre de sites d'échantillonnage sans nécessiter d'importantes infrastructures, tout en permettant d'obtenir des résultats qui soient représentatifs de la concentration aqueuse, parfois très fluctuante, des micropolluants hydrophiles. Dans cette perspective, l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs semble être une solution complémentaire aux techniques d'échantillonnage traditionnelles telles que les prélèvements ponctuels ou les préleveurs automatiques d'échantillons, particulièrement pour monitorer les sources de micropolluants dans de petits cours d'eau ou investiguer les sources potentielles en multipliant les sites d'échantillonnage sur un tronçon pollué.

Plusieurs aspects limitent encore l'utilisation de ces échantillonneurs passifs pour l'analyse des composés hydrophiles. La plus importante de ces contraintes est l'influence des conditions d'exposition sur l'accumulation des composés par le capteur qui ne permet pas une estimation quantitative des concentrations aqueuses, et rend donc impossible la comparaison des données obtenues à l'aide de dispositifs différents ou sur des sites présentant des conditions hydrodynamiques différentes.

La méthode développée dans le cadre de ce travail de doctorat propose ainsi une approche innovante pour tenir compte des conditions hydrodynamiques lors de l'exposition des capteurs passifs intégratifs. Elle est basée sur la dissipation de composés de référence (PRC) chargés sur des capteurs pour composés hydrophobes (silicone) déployés en parallèle des capteurs pour composés hydrophiles. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être implémentée facilement dans un grand nombre de cours d'eau sans nécessiter d'infrastructures complexes ou coûteuses. Elle apparaît alors comme une solution idéale pour suivre les concentrations de micropolluants hydrophiles dans les eaux de surface. Des supports en acier

inoxydable permettant le co-déploiement des deux types de capteurs (pour l'échantillonnage des composés hydrophiles et pour la caractérisation des conditions hydrodynamiques par les PRC) ont été conçus dans ce projet. Les plans annexés permettent la fabrication de supports identiques par d'autres groupes de recherche qui souhaiteraient reproduire la méthode.

Dans un premier temps, un système de canaux a été mis en place afin de permettre la réalisation d'expériences dans des conditions d'exposition contrôlées (à 5, 12, 20 et 40 cm s⁻¹ et 11 et 20 °C). Des méthodes d'extraction, de préparation d'échantillons et d'analyse instrumentale ont finalement été optimisées afin d'implémenter la méthode en routine.

Les résultats obtenus au travers des 3 sets d'expériences ont permis de :

- 1) Déterminer que les coefficients de transfert de masse de la couche limite (k_w) pouvaient être déterminés à l'aide d'alabasters (conditions hydrodynamiques stables) et de disques en silicone chargés de PRC (plus adaptés pour des conditions variables). Les deux méthodes permettent de caractériser les conditions hydrodynamiques à la surface des échantillonneurs passifs pour composés hydrophiles de type Chemcatcher. Un modèle semi-empirique a également été proposé afin de déterminer k_w à partir de mesures de la vitesse de l'eau.
- 2) Calibrer les capteurs hydrophiles à différentes conditions hydrodynamiques afin d'établir des relations entre les taux d'échantillonnage des micropolluants (R_S) et k_w . Ces relations ont été établies à 4 vitesses différentes dans le système de canaux et permettent maintenant de déterminer des R_S spécifiques aux conditions d'exposition à partir de mesures de k_w qui peuvent être réalisées à l'aide d'une des deux méthodes proposées.
- 3) Tester l'implémentation du nouveau dispositif en rivière. Cela a permis dans un premier temps de comparer les résultats obtenus pour deux capteurs déployés sur le même site. Les ratios obtenus entre les résultats des duplicats se trouvent toujours entre 0,5 et 2 (1 étant obtenu pour des résultats identiques). Dans un deuxième temps, les résultats ont été comparés aux concentrations obtenues dans le cadre du programme de suivi des micropolluants du canton de Vaud. Les conclusions encourageantes de cette comparaison confirment que la méthode développée dans le cadre de cette thèse permet d'obtenir des concentrations aqueuses comparables à celle obtenues actuellement par échantillonnage actif pour le suivi des micropolluants hydrophiles.

Conclusion

Ainsi la méthode proposée, permettant l'échantillonnage quantitatif des micropolluants hydrophiles dans les eaux de surface, peut être déployée en parallèle (ou en remplacement) des dispositifs actuels pour étendre le suivi à des zones dans lesquels l'échantillonnage actif est impossible ou difficile (sites reculés ou petits cours d'eau par exemple). La méthode permet également d'investiguer les concentrations de micropolluants le long d'un cours d'eau et donc d'étendre la dimension spatiale du suivi actuel.

Finalement, la méthode d'échantillonnage passif développée pourrait aussi être testée pour une approche de suivi à plus large échelle (par exemple sur l'ensemble du bassin lémanique). En effet, il serait envisageable d'envoyer des échantillonneurs à différentes entités, qui s'occuperaient du déploiement des capteurs sur sites. Une fois la période d'échantillonnage terminée, les capteurs seraient renvoyés à un laboratoire spécialisé afin de déterminer les concentrations en polluants, en tenant compte des conditions d'expositions spécifiques à chaque site, réduisant ainsi l'impact de la variation inter-laboratoires. Cette approche à large échelle permettrait d'obtenir une vision plus globale du phénomène de la pollution des eaux par les micropolluants organiques.

Conclusion

PUBLICATIONS

PUBLICATIONS

1 Publication 1

Determining the Mass Transfer Coefficient of the Water Boundary Layer at the Surface of Aquatic Integrative Passive Samplers

Vick Glanzmann ^{a,*}, Kees Booij ^b, Naomi Reymond ^a, Céline Weyermann ^a, Nicolas Estoppey ^a

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, Batochime building, 1015 Lausanne, Switzerland

^b PaSOC, Greate Pierwei 25, 8821 LV Kimsword, The Netherlands

* Corresponding author: Tel.: +41 21 692 46 54; Fax: +41 21 692 46 05; E-mail address: vick.glanzmann@unil.ch

Abstract

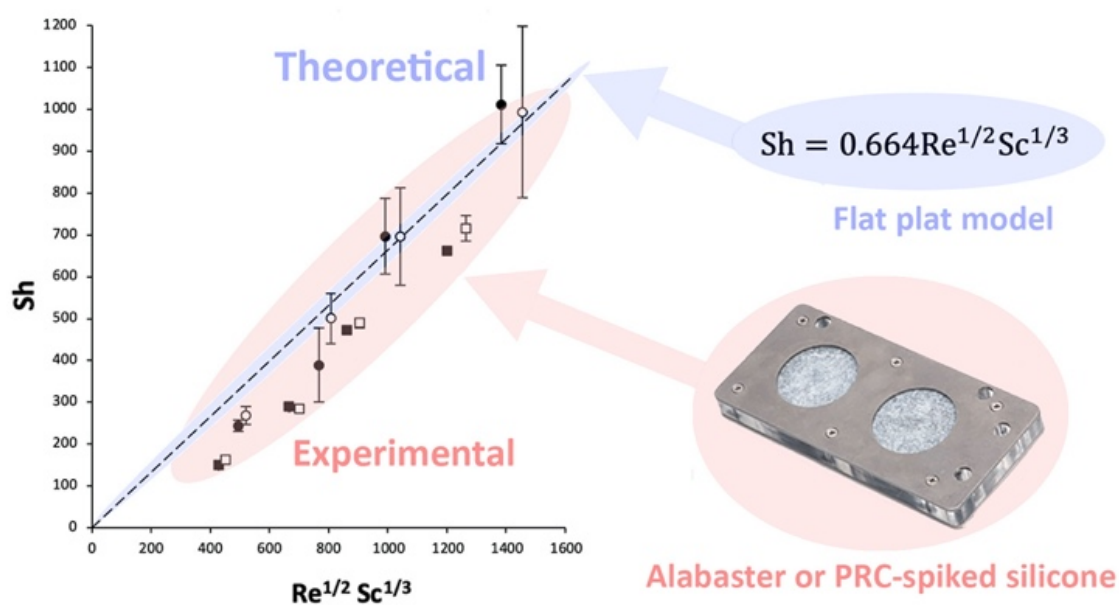
Passive sampling devices (PSDs) offer key benefits for monitoring of chemical water quality, but the uptake process of PSDs for hydrophilic compounds still needs to be better understood. Determining mass transfer coefficients of the water boundary layer (k_w) during calibration experiments and in-situ monitoring would contribute towards achieving this; it allows for combining calibration data obtained in different temperature and hydrodynamic conditions and facilitate the translation of laboratory-derived calibration data to field exposure. This study compared two k_w measurement methods applied to extraction disk housings (Chemcatcher), namely alabaster dissolution and dissipation of performance reference compounds (PRCs) from silicone. Alabaster- and PRC-based k_w were measured at four flow velocities (5-40 cm s^{-1}) and two temperatures (11 and 20 °C) in a channel system. Data were compared using a relationship based on Sherwood, Reynolds and Schmidt numbers. Good agreement was observed

between data obtained at both temperatures, and for the two methods. Data were well explained by a model for mass transfer to flat plate under laminar flow. It was slightly adapted to provide a semi-empirical model accounting for the effects of housing design on hydrodynamics. The use of PRC-spiked silicone to obtain in-situ integrative k_w for Chemcatcher-type PSDs is also discussed.

Keywords

hydrodynamics, temperature, Chemcatcher, alabaster, performance reference compounds, water quality monitoring, organic contaminants, passive sampling

TOC art



Synopsis

This study shows a good agreement between methods to characterize the hydrodynamics at the surface of Chemcatcher passive samplers.

1. Introduction

Global surface water is increasingly threatened by emerging organic pollutants (e.g. pesticides or pharmaceuticals) that can have adverse effects on organisms at very low levels (Schwarzenbach et al., 2010; Malaj et al., 2014; Szöcs et al., 2017; Fang et al., 2019). Monitoring data is essential for decision-makers to identify the most vulnerable water bodies, prioritize their surveillance, take actions against pollution sources and evaluate the effectiveness of those actions (Hirsch et al., 2006; Behmel et al., 2016). However, current monitoring programs mainly rely on the analysis of grab water samples and often suffer from lack of temporal representativeness, sensitivity and comparability (Xing et al., 2013; Moschet et al., 2014; Behmel et al., 2016).

Passive sampling – which is based on in-situ accumulation of analytes in a receiving phase – is an alternative to traditional sampling methods that offers key benefits for large-scale monitoring of chemical water quality. First, temporal representativeness is improved because passive sampling devices (PSD) operating in the kinetic sampling stage provide time-weighted average concentrations (Vrana et al., 2005a). Second, passive sampling allows reaching very low limits of quantification thanks to sampling rates (R_s) of several hundreds of millilitres per day (hydrophilic compounds) to several litres per day (hydrophobic compounds) (Harman et al., 2012; Smedes and Booij, 2012). Third, better comparability of data is achieved because PSDs can be deployed at a large scale, enabling the sorption of pollutants in the same sampling medium at all sampling sites (Lohmann et al., 2017).

A wide variety of PSD has been developed. For hydrophobic compounds ($\log K_{ow} > 3$), single-phase low-density polyethylene (LDPE) and silicone rubber (SR) strips have both become popular samplers (Mills et al., 2014; Taylor et al., 2019). The two most used samplers for hydrophilic compounds ($\log K_{ow} < 3$) are the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) - i.e. a particulate sorbent material sandwiched between two diffusion limiting membranes - and the polar version of the Chemcatcher® – i.e. a solid-phase extraction disk usually covered by a diffusion limiting membrane (Harman et al., 2012; Vermeirssen et al., 2013; Mills et al., 2014; Charriau et al., 2016).

Sampling rate (R_S) of time-integrative PSDs needs to be known to infer time-weighted average concentrations from the amount of analyte accumulated in the samplers. R_S of a specific compound depends on (i) PSD properties as well as on (ii) environmental factors (such as hydrodynamics, pH and temperature). Impacts due to PSD materials can be distinguished from impacts due to hydrodynamics (Fauvelle et al., 2017):

$$\frac{1}{R_S} = \frac{1}{R_{S,max}} + \frac{1}{Ak_w} \quad (1)$$

where $R_{S,max}$ is the limiting R_S at an infinite flow rate and k_w is the mass transfer coefficient of the water boundary layer (WBL). The uptake of PSDs for hydrophobic compounds is usually controlled by the WBL (Taylor et al., 2019), with a few exceptions when diffusion in polymer is slow (Narváez Valderrama et al., 2016). Partial or complete WBL-controlled kinetics may also occur for samplers of hydrophilic compounds (Vermeirssen et al., 2008; Endo et al., 2019; Mutzner et al., 2019b; Booij, 2021).

The k_w increases with temperature and flow velocity (Booij et al., 2007c; Salim and Górecki, 2019). Determining k_w during calibration and field studies provides a basis for comparing calibration data obtained in different exposure conditions (Booij et al., 2017), offering the possibility to better understand how R_S depends on water velocities and/or temperature (Booij and Chen, 2018). It can then help choosing the most accurate R_S for specific in-situ conditions. In addition, knowing the contribution of the WBL resistance ($1/k_w$) to the overall mass transfer resistance (A/R_S) facilitates the development of models describing the resistance in PSD materials ($1/R_{S,max}$); this is particularly important to improve the mechanistic understanding of the uptake of PSD for hydrophilic compounds (Endo et al., 2019; Booij, 2021).

Alabaster dissolution is a quick and reliable method to measure k_w , and therefore perfectly suitable for calibration studies in laboratory (Booij et al., 2017). It is however not adapted to field exposure because the whole alabaster dissipates after a few days. Dissipation of performance and reference compounds (PRCs) provides integrative k_w values over long periods of time. PRCs cannot be used directly with PSDs for hydrophilic compounds as uptake and release of chemicals are anisotropic in this case (Shaw

et al., 2009; Harman et al., 2011a; Vermeirssen et al., 2012; Booij and Chen, 2018). However, PRC-based k_w can be obtained from silicone PSDs deployed simultaneously to Chemcatcher-type PSDs, in a same housing (example of sampler holder given in Supporting Information Figure S1.1) (Booij and Smedes, 2010; Taylor et al., 2019; Urík and Vrana, 2019). When using PCBs as PRCs, kinetics are WBL-controlled because Biot numbers (ratio of internal/external transfer resistance) of PCB transport in silicone are typically smaller than 0.0001 (Booij, 2021).

The k_w is rarely measured during calibration experiments despite its relevance for identifying flow effects on R_s . Instead an equation for mass transfer to a flat plate under laminar flow was used in several studies (Stephens et al., 2005; Booij and Chen, 2018; Booij, 2021):

$$k_w = 0.664 \frac{D_w}{L} \left(\frac{UL}{\nu} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{D_w} \right)^{1/3} \quad (2)$$

where D_w is the diffusion coefficient in water ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), ν is the kinematic viscosity of water ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), U is the water velocity (m s^{-1}) and L is the length of the flow line along the sorbent-covered part of the membrane (m). Equation 2 can be expressed as a relationship between Sherwood number ($\text{Sh} = k_w L / D_w$), Reynolds number ($\text{Re} = UL / \nu$) and Schmidt number ($\text{Sc} = \nu / D_w$):

$$\text{Sh} = 0.664 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (3)$$

The goal of this study was to compare two methods – one based on alabaster dissolution and the other on PRC dissipation from silicone – to determine k_w in the case of extraction disk housings (Chemcatcher). Then, this study aimed at testing equation 3 and adapting it to describe as good as possible the experimental data. Finally, the feasibility of the PRC dissipation method to determine in-situ integrative k_w for Chemcatcher will be more particularly discussed.

2. Materials and Methods

Materials

Analytical grade hexane, ethyl acetate and methanol were obtained from Sigma-Aldrich (Switzerland). Standard solutions of PRCs (biphenyl-d10, PCBs 1, 2, 3, 10, 14, 21, 30, 50, 55, 78, 104, 145 and 204) were purchased from Dr Ehrenstorfer (Germany). ¹³C-labeled PCBs (¹³C-PCBs 1, 8, 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) from Cambridge Isotope Laboratories (UK) were used as internal standards. The alabaster disks were purchased from PaSOC (Netherlands). They were shaped into 42 mm diameter and 10 mm thick disks and fitted into a protective PVC housing (one side exposed) with an outer diameter of 51.8 mm. SSP-M823 silicone sheets with a thickness of 0.25 mm were purchased from Shielding Solutions Limited (UK).

Experimental setup

Channel system

Experiments were conducted in a 4-channel system running with lake water (pumped 70 m below the surface of Lake Geneva) inspired by Vermeirssen et al. (2008) (see Figure S1.2). The system was made up of a Plexiglass dispenser box (0.70 x 0.40 x 0.45 m), Plexiglass channels (2.00 m long, 0.09 m wide and 0.14 m high) and a plastic receiver tank (0.85 x 0.60 x 0.80 m). The dispenser box delivered the water to the channels through four steel vents (5 cm diameter) fitted with PVC screw caps drilled with holes of different diameters. Volumetric flowrates delivered to a channel were adjusted by varying the diameter of the hole. The water level was adjusted by changing the size of the opening at the end of each channel (plexiglass gates).

After arriving in the receiver box, water was re-circulated to the dispenser box with an external block pump (NM4 50/16, Brunner AG, Switzerland). The water in the system was continuously refreshed with lake water (dispensed in the receiver box) at a rate of approximately 0.4 L min⁻¹, leading to a renewing of all the water in the system (450 L) within 1 day. Total volume in the system remained constant thanks to an overflow installed on the receiver box.

Exposure conditions

To have a constant water velocity in the channels, the dispenser box was designed with an overflow. Thus, the water level in the box (0.36 m) and the volumetric flow through the vents remained constant. The water velocity in the 4 channels was set at 5, 12, 20 and 40 cm s⁻¹ by adjusting the volumetric flow rate (PVC caps) and the water level (gates) in the channels. The flow rates were measured at the beginning of the experiments with a magnetic-inductive flow meter (MF Pro, OTT HydroMet, Germany).

To maintain a constant water temperature, a copper coil (15 m, 18 mm diameter) was installed in the receiver box and connected to a cold water supply (7 °C). A solenoid valve controlled by a temperature regulation system (FOX-1004, Conrad, Switzerland) allowed cold water to run through the copper tube when the temperature exceeded the set value. A logger was used to monitor the temperature during the experiments (Multiline Multi 3620 IDS, WTW, USA).

Before starting the experiments, the system was run for some time allowing the pH to stabilize at 8.1±0.1. The system was placed in a dark environment.

Deployment of alabaster plates and silicone disks

Four main experiments have been conducted: alabaster-based k_w measurements at 11 °C (exp. 1) and 20 °C (exp. 2), and PRC-based k_w measurements at 11 °C (exp. 3) and 20 °C (exp. 4).

Alabaster plates and PRC-spiked silicone disks were mounted in housings that had one side closed and two 40 mm holes on the other side. They were sandwiched between two stainless steel plates (150 x 70 x 2 mm) assembled with 6 screws (drawings in SI, Figure S1.3). Alabaster plates had a thickness of 10 mm; therefore, a plastic block of equivalent thickness was used to hold them in place between the two stainless steel plates (Figure S1.4). Although silicone disks (0.25 mm thick) could be maintained using only the two stainless steel plates, the plastic block was also used in experiments 3 and 4 to keep the same total thickness (Figure S1.5).

The housings were suspended in the channels at mid-height, parallel to the flow, with the surface of the disks situated at 35 mm from the wall of the channel. The length of a channel (2 m) allowed deploying 6 housings (one behind the other) leading to a maximum of 12 disks per channel. These 12 positions were located from 0.85 m to 1.75 m from the beginning of the channel (Figure 1).

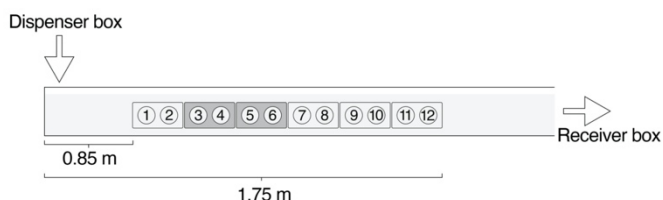


Figure 1: Arrangement of the six housings installed in each channel in experiment 1, leading to 12 usable positions for k_w measurements. In experiments 2, 3 and 4, only positions 3 to 6 were used for k_w determination; plastic disks (dummies) were installed in positions 1 and 2 (to keep the same hydrodynamical conditions) and the three last housings (positions 7 to 12) were not installed.

k_w measurements and calculations

Physicochemical properties

Dynamic viscosity of water (η) was taken from Kestin et al. (1978), and water density (ρ) from Jones and Harris (1992), which allowed to calculate kinematic viscosity ($\nu = \eta / \rho$).

$D_{w,CaSO_4}$ ($m^2 s^{-1}$) at experimental temperature (11 °C and 20 °C) were obtained from Li and Gregory (1974).

$$\log D_{w,CaSO_4} = -5.407 - \frac{1082}{T} \quad (4)$$

where T is the temperature in Kelvin.

$D_{w,org}$ at 25 °C was calculated from McGowan molar volume (V_{McG} in $cm^3 mol^{-1}$) as suggested by Schwarzenbach et al. (2016);

$$D_{w,org,25^\circ C} = \frac{1.52 \cdot 10^{-8}}{V_{McG}^{0.64}} \quad (5)$$

where $D_{w,org,25^{\circ}C}$ is given in $m^2 s^{-1}$. V_{McG} was used rather than molecular weight as it shows better correlation with D_w . Then, $D_{w,org}$ at experimental temperature was determined from $D_{w,org,25^{\circ}C}$ applying the temperature effect as predicted by Hayduk and Laudie (1974).

$$D_{w,org,exp} = D_{w,org,25^{\circ}C} \left(\frac{\eta_{t=25^{\circ}C}}{\eta_{t=exp}} \right)^{1.14} \quad (6)$$

where $\eta_{t=25^{\circ}C}$ and $\eta_{t=exp}$ are dynamic viscosity at 25 °C and experimental temperature, respectively.

Re, Sc, and Sh were calculated from η , ρ , U, D_w , and the characteristic length (L) of the exchange surface. The latter was taken to be equal to the area/diameter ratio (see SI, section S2).

Alabaster-based k_w (experiments 1 and 2)

Alabaster mass loss (Δm) in experiments 1 and 2 was determined by weighing (XS104, Mettler Toledo, Switzerland) the alabaster disks before and after exposure. Mass measurements were preceded by drying plates at 40 °C for 10 min and cooling at room temperature (30 min). To reduce measurement uncertainty, mass losses of approximately 200 mg were aimed for, by varying the exposure times depending on the velocity (5 hours at 5 $cm s^{-1}$, 3 hours at 12 $cm s^{-1}$, 2 hours at 20 $cm s^{-1}$, 1 hour at 40 $cm s^{-1}$).

In experiment 1 (11 °C), we measured k_w with 12 alabaster disks on positions 1 to 12 to verify homogeneity of flow conditions along the channels. In the following experiments (exp. 2 to 4), the disks were only deployed at positions 3, 4, 5 and 6 which were the most appropriate (see reasons in Results and Discussion section). To keep similar hydrodynamical conditions, positions 1 and 2 were occupied by a housing without any alabaster/silicone disk. In experiment 2 (20 °C), alabaster-based k_w were measured one time on positions 3 to 6 in each channel.

Alabaster-based k_w for $CaSO_4$ ($k_{w,CaSO_4}$) were measured using the method proposed by Booij et al. (2017), in the case of a very large water volume:

$$k_{w,CaSO_4} = \frac{\Delta m}{AtC_w^*} \quad (7)$$

where A is the surface area of the plate, t is time, Δm is the mass loss after dissolution of alabaster, and C_w^* is the alabaster solubility in water calculated as described by O'Brien et al. (2011c) using background concentrations of calcium and sulfate (obtained from the local environmental agency).

PRC-based k_w (experiments 3 and 4)

SSP silicone disks were cut with a round punch with a diameter of 42 mm. Before use, the silicone disks were Soxhlet-extracted with ethyl acetate for 100 h to remove oligomers that may interfere with the chemical analysis. The disks were spiked with PRC according to the procedure described in Smedes and Booij (2012). A total of 150 disks were put in a 1 L glass bottle with 0.3 L of methanol. The solution was spiked with 14 PRCs at an amount of 0.3 μg per disk for biphenyl-d10, PRC 1, 2, 3, 10, 14, 21 and 30; 0.15 μg per disk for PRC 50, 55 and 78; and 0.1 μg per disk for PRC 104, 145 and 204. The bottle was shaken under stepwise addition of Milli-Q water over 14 days, ending in 50% (v/v) methanol. Disks were stored at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in an amber bottle until deployment in the channel system. After 14 days of exposure, they were removed from the water, dried with lint-free wipes and stored at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in 10 mL amber glass vials (Infochroma, Switzerland) before extraction.

The silicone disks were solvent-extracted with 8 mL of hexane (24 h on a rotary shaker, 30 rpm). A subsample of 0.7 mL of the solvent fraction was spiked with 0.3 mL of the internal standard solution in clean vials. All samples were stored at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ until analysis. The 14 PRC and 10 internal standards were analysed by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MSMS, Agilent 7890A GC coupled to an Agilent 7000 Triple Quadrupole MS/MS). The GC-MSMS was equipped with an Agilent HP-5MS column ($20\text{ m} \times 0.2\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$). The injection volume was set to 4 μL and injections were performed in splitless mode at $280\text{ }^\circ\text{C}$. Helium was used as carrier gas at 1.2 ml min^{-1} . The temperature program started at $50\text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 min), increased to $170\text{ }^\circ\text{C}$ ($50\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), and then to $250\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) and finally to $320\text{ }^\circ\text{C}$ ($25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) and was held for 8.3 min. The transfer line and ion source temperatures were set at $290\text{ }^\circ\text{C}$ and $280\text{ }^\circ\text{C}$ respectively. The mass spectrometer was operated in electron impact at -70 eV in the multiple reaction monitoring (MRM) mode (nitrogen was used as collision gas). For each compound, two MRM specific transitions were used.

PRC-based k_w (surface area normalized sampling rate – R_s/A) were determined using a method adapted from Booij and Smedes (2010). All PRCs are used in fitting their retained fractions (f) as a function of their sorbent-water partition coefficients (K_{sw}) and $V_{McG}^{0.43}$ using non-linear least square (NLS) regression:

$$f = \frac{C_{PRC}}{C_0} = \exp\left(-\frac{\beta t}{m_s K_{sw} V_{McG}^{0.43}}\right) \quad (8)$$

where C_{PRC} is the PRC concentration at time t , C_0 is the initial concentration and β is a proportionality constant that depends on exposure conditions and which is estimated by NLS. In equation 8, V_{McG} is raised to the power 0.43 because k_w is considered proportional to $D_w^{2/3}$, according to hydrodynamical theory (Rusina et al., 2010b) and $D_w \sim V_{McG}^{-0.64}$ (see equation 5).

K_{sw} are usually determined at 20 °C in literature (Smedes et al., 2009; Smedes, 2019). As experiment 3 was conducted at 11 °C, it was necessary to correct those values using the enthalpies of phase transfer from Jonker et al. (2015) (see SI, section S3).

PRC-based k_w were calculated from eq. 8 by:

$$k_{w,org} = \frac{\beta}{A V_{McG}^{0.43}} \quad (9)$$

As k_w is compound specific, all PRC-based k_w were expressed for the same organic compound ($k_{w,org}$). PCB 14 was chosen because it showed intermediate dissipation ($f = 0.14$ to 0.88 , see Tables S5.1 to S5.3). Estimating $k_{w,org}$ from PCB 14 data only would be less accurate, because of the high retained fractions at low flow velocities. In addition, obtaining $k_{w,org}$ using eq. 9 makes optimal use of all PRC data, averaging out potential errors in $\log K_{sw}$ values of these compounds.

3. Results and discussion

All alabaster-based k_w , as well as PRC retained fractions obtained at 11 °C and 20°C are given in supporting information, sections S4 and S5.

Preliminary results: characterization of hydrodynamics along the channels

The alabaster-based k_w obtained at 5, 12, 20 and 40 cm s⁻¹ during experiment 1 (11 °C) are shown in Figure 2. Average k_w (n=12 at 5 cm s⁻¹, n=36 at 12, 20 and 40 cm s⁻¹) increased with increasing velocity (ANOVA, p= 0.05 and Tukey, α = 0.05). At each flow rate, a higher k_w was measured on position 1 compared to the 11 following positions (t-test, p=0.05), revealing that hydrodynamics were slightly different on the first position (higher turbulences due to entrance effects). In the following experiments, alabaster (exp. 2) and silicone (exp. 3 and 4) disks were only deployed on positions 3 to 6. It allowed working with four replicates presenting low variability while minimizing the number of deployed material. For each channel, the relative standard deviation of alabaster-based k_w measured at positions 3 to 6 was < 7 %. Those results show that sampler position may impact field-studies and should be further studied, for example by measuring k_w at different positions of sampler holders commonly used in monitoring campaigns.

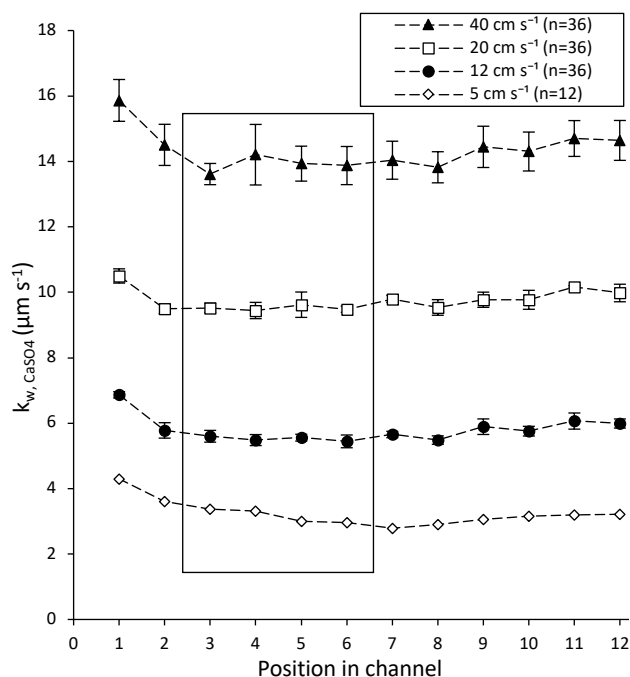


Figure 2: Alabaster-based k_{w, CaSO_4} measured on positions 1 to 12 in channels 1 (5 cm s^{-1}), 2 (12 cm s^{-1}), 3 (20 cm s^{-1}) and 4 (40 cm s^{-1}). 36 measurements (3 per position) were done in each of the channels 2, 3 and 4; 12 measurements (1 per position) were done in channel 1. Positions 3 to 6 (framed) were conserved for the following experiments (see reasons in the text).

Agreement between alabaster-based k_w , PRC-based k_w and calculated k_w

Values of k_w increased with flow velocity and temperature, and were overall higher for alabaster than for PRCs (Figure 3). These differences are related to WBL thickness (this parameter decreases with increasing flow velocity), viscosity (η decreases with increasing temperature), and diffusion in water ($D_{w, \text{CaSO}_4} > D_{w, \text{PCB}_{14}}$, and both D_w increase with increasing temperature).

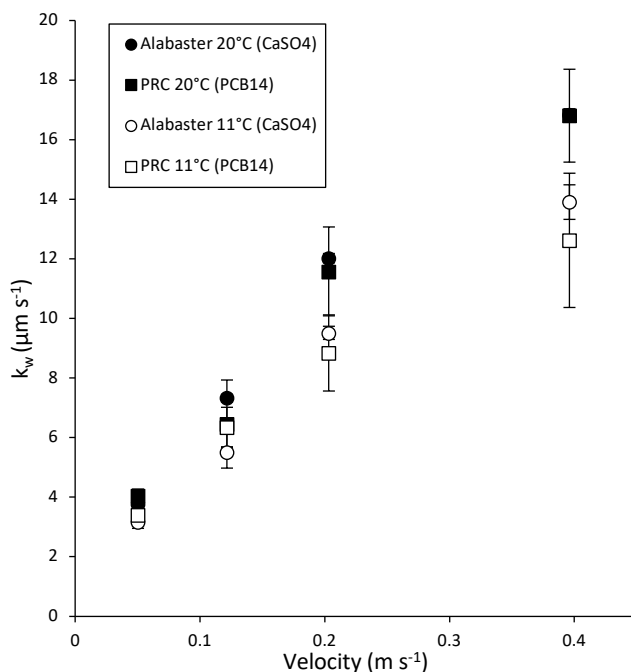


Figure 3: Alabaster-based k_w (circles) and PRC-based k_w (squares) measured at 11 °C (open) and 20 °C (filled) versus velocity.

Estimating D_{w,CaSO_4} , $D_{w,\text{PCB14}}$ and v at both temperatures (as described in Materials and Methods section) and plotting Sh versus $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ removed much of the differences caused by temperature (Figure 4). Indeed, the slopes of linear regressions (with origin forcing) obtained at 11 °C and 20 °C were not significantly different (t-test, $p=0.05$) both with alabaster (0.52 ± 0.06 vs 0.52 ± 0.03) and PRC (0.66 ± 0.08 vs. 0.67 ± 0.08). The slopes of linear regressions obtained by combining PRC data were slightly higher than the ones obtained with alabaster data, but this difference was not statistically different because of the higher scatter of PRC data. Average relative standard deviation of alabaster-based k_w was indeed lower than the one of PRC-based k_w (2.2 % vs. 10.6%), most probably because measurement of mass loss after dissolution of CaSO_4 is less prone to errors compared to determination of PRC retained fractions.

The proportionality constant between Sh and $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ given by equation 3 (0.664) was close to the experimental ones: the lowest slope obtained in this study (0.52, with alabaster) was only 22% smaller than the theoretical value (0.664). Thus, equation 3 gives a surprisingly good description of mass transfer, considering that present housing and flow conditions differed significantly from the idealized

surface (rectangular flat plate with zero thickness) and flow conditions (laminar flow) for which equation 3 is derived. Indeed, the flow in the channels of the present study was turbulent, but Opdyke et al. (1987) demonstrated that mass transfer equations for laminar flow also apply for turbulent flow in the short plate limit, i.e. when the diffusive sublayer is well embedded in the viscous sublayer. Further, the steel plate in present housings caused the flow to slow down before it reaches the area where mass transfer occurs, thereby reducing the advection parallel to the surface, and reducing mass transfer. In addition, the presence of the 2 mm rim around the exchange surface may also alter the mass transfer rates. In the case of a flat plate with zero thickness (equation 3), mass transfer already occurs at the edge of the plate, thus explaining why the use of a smaller proportionality constant would even make the description better for Chemcatcher housings. For this purpose, the constant obtained with alabaster data – less scattered than PRC data – was adopted to provide the following semi-empirical model:

$$k_w = \frac{Dw}{L} 0.52 \left(\frac{v}{D_w}\right)^{1/3} \left(\frac{UL}{v}\right)^{1/2} \quad (10)$$

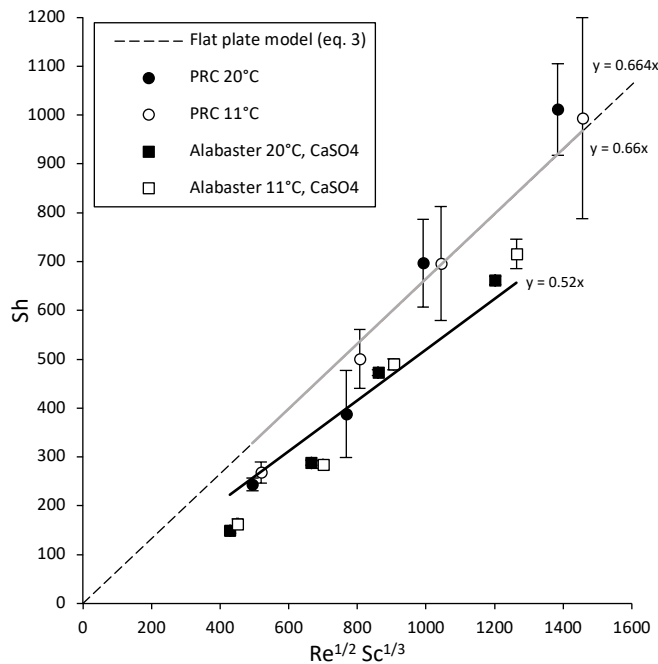


Figure 4: Sherwood number (Sh) for PRC dissipation (circles) and alabaster dissolution (squares) versus $Re^{1/2}Sc^{1/3}$ at 11 °C (open) and 20 °C (filled). Results of linear regression analysis with origin forcing are shown as solid lines (PRC in grey ; alabaster in black). Equation 3 (flat plate model) is shown as a dashed line.

Considerations about the semi-empirical model

Improving the understanding of the uptake of PSD necessitates development and testing (mechanistic) models using calibration data (Endo et al., 2019; Booij, 2021). Many calibration studies however did not measure k_w . Equation 10 provides k_w estimates in the case of extraction disk housings (Chemcatcher). Its use only requires knowing the experimental velocity (U), the diameter of the exposed sorbent/membrane (to determine L) and the experimental temperature (to determine D_w and ν as described in Materials and Methods section). The sampler design needs however to be carefully considered. The model is likely applicable to Chemcatcher designs that are similar to the housing of the present study, e.g. the commercial Chemcatcher 3M Empore (cavity depth of 2.5mm), the Chemcatcher Horizon Atlantic (cavity depth of 4 mm but with an exposed membrane surface that is flush with the outer edge of the housing) (Booij and Chen, 2018) or the housings used by Mutzner et al. (2019b) (cavity depth of 2 mm). Conversely, caution is required when one should want to use the semi-empirical model with initial designs of Chemcatcher that had a cavity depth of 20 mm (e.g. the cylindrical housing proposed by Kingston et al. (2000a) or the rectangular blocks used by Vermeirssen et al. (2012)). Indeed, literature is not unanimous regarding the impact of this change in cavity depth. While Booij and Chen (2018) showed that a difference of cavity from 20 mm to 3-7 mm (polycarbonate design) does not largely impact the uptake of atrazine, Lobpreis et al. (2008a), showed that this same difference can impact the uptake up to a factor of 2. The use of other housings designs (POCIS) and canisters was shown to lead to proportionality coefficients that are much lower (0.41 for POCIS and 0.21 for POCIS inside canisters), revealing that equation 10 would not be appropriate for these situations (Booij et al., 2020).

To refine the provided semi-empirical model, two aspects should be further studied. First, data obtained at the two lowest velocities (5 and 12 cm s^{-1}) were below the regression lines whereas data obtained at the two highest velocities (20 and 40 cm s^{-1}) were above the regression line (Figure 4). It suggests that the relationships between k_w and U could be slightly different at low and high flows. Such a difference could be due to the rim around the exchange surface. At low flow the surface may be partially shielded from the flow and at increasing flow wake shedding could occur near sharp edges. Second, it cannot be excluded that exponents other than 1/2 and 1/3 apply to the relationship between Sh , Re and Sc , but

present data does not allow an assessment of this possibility. When using this specific housing design, we suggest using equation 10 until additional data allow refining the model.

Practical aspects to measure k_w in the field

Measuring accurate in-situ k_w values is essential to correctly translate laboratory-derived calibration data to field exposure. The good agreement between PRC and alabaster data (Figure 4) demonstrate that the use of PRC-spiked silicone deployed in a Chemcatcher is adequate to measure time-integrative k_w over the exposure period. To provide the best possible k_w values, some aspects must however be considered carefully. First, good silicone clamping is essential. In the first experiments, a plastic block was placed between the two stainless steel plates of the housing and a Teflon disk was used to avoid contact between the silicone disk and the plastic block (see reasons in Materials and Methods section). It appeared that the silicone disks were not held completely flat (Figure S1.6). The experiment at 20 °C was repeated by sandwiching the silicone disks between the two stainless steel plates (no Teflon) and by placing the plastic block at the back of the plate without holes (Figure S1.5). The decrease of relative standard deviation between the two experiments (30% vs. 11%) and the better agreement of the proportionality coefficient (0.853 vs. 0.672, Figure S5.4) with the one obtained using alabaster (0.520) indicated that bad clamping can contribute to higher turbulences and more scattered data.

A sufficient portion of PRC-spiked silicone needs to be firmly clamped in the housing to avoid any movement and to hold the disks flat. However, it has to be considered that PRCs from the clamped part first need to diffuse laterally before dissipating. The time scale for lateral diffusion from the rim to the exposed area needs to be much shorter than the time scale of PRC dissipation. Time scale for lateral diffusion is given by the ratio length^2/D_p where the length is the lateral distance and D_p the diffusion coefficient in the polymer. Time scale for PRC dissipation is given by the ratio $K_{pw}m/k_wA$. In the present study, silicone disk and exposed area had a diameter of 42 mm and 40 mm, respectively. Adopting a D_p value of $10^{-10.26} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for PCB14 (Rusina et al., 2010a), it was determined that the time scale for lateral diffusion (approximately 5 h) was about 70 times shorter than the time scale for PRC dissipation at 40

cm s⁻¹ and 20 °C (and about 200 times shorter at 5 cm s⁻¹ and 20 °C). A uniform PRC distribution over the whole silicone volume can therefore be assumed.

K_{sw} values of PRCs should be selected based on the best available knowledge because K_{sw} values from different studies may differ up to 0.55 log units, which results in a 3 fold error in k_w (Lohmann et al., 2012). The choice of silicone can thus be guided by the availability of accurate K_{sw} in the literature. In this study, SSP-M823 was used because K_{sw} values for silicone were given by Smedes (2019). The good correspondence between plots of Sh vs. Re^{1/2}Sc^{1/3} for the PRC data at 20°C and 11°C also suggests that the applied temperature correction method for K_{sw} is appropriate. However, as this impact for a 9 °C difference is low (Table S5.5), further studies are needed to confirm the efficiency of the correction for higher differences of temperature.

Implications

During calibration and field experiments, k_w should be measured to provide a comparison basis between studies conducted at different exposure conditions (Booij et al., 2017). The results of this study show that both alabaster and PRC dissipation methods can be used to obtain accurate k_w measurements. The alabaster allows to measure k_w over a few hours but it will be completely dissolved after a few days. This method is thus suitable for laboratory experiments under stable conditions. On the other hand, the PRC dissipation method is more appropriate for field measurements where samplers are typically deployed over a few weeks. When none of these methods is – or has been – applied, Equation 10 should be used to estimate k_w based on water velocity and temperature measurements. Equation 10 is valid when using the specific sampler configuration used in this study. It may be extrapolated to similar housing designs (such as commercial Chemcatcher) but this requires further experimental confirmation.

Knowing k_w during calibration studies and field experiments helps choosing the most accurate R_s for specific in-situ conditions and thus provides more accurate TWA water concentrations from concentrations in the samplers.

Supporting Information

Detailed information on channel system and housing; Temperature correction for K_{sw} of PRCs; Additional data from experiments using alabaster dissolution and PRC-spiked silicone. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Author Information

Corresponding author :

Phone : +41 21 692 46 00; E-mail: vick.glanzmann@unil.ch, celine.weyermann@unil.ch

Notes :

Kees Booij produces and sells alabaster plates for application in passive sampling research.

Acknowledgements

The authors acknowledge Dr. Etiënne L.M. Vermeirssen (Oekotoxzentrum Eawag-EPFL) for his advice in designing the housing and Yves Morier (EPFL) for realizing the drawings and prototypes of the stainless steel plates.

2 Publication 2

An Improved Chemcatcher-based Method for the Integrative Passive Sampling of 44 Hydrophilic Micropollutants in Surface Water – Part A: Calibration under Four Controlled Hydrodynamic Conditions

Vick Glanzmann^{a,*}, Naomi Reymond^a, Céline Weyermann^a, Nicolas Estoppey^{a,b}

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, Batochime building, 1015 Lausanne, Switzerland

^b Norwegian Geotechnical Institute, Sandakerveien 140, 0484 Oslo, Norway

* Corresponding author : Tel. : +41 21 692 46 00 ; E-mail address : vick.glanzmann@unil.ch

Abstract

When monitoring water quality with hydrophilic integrative passive sampling devices, it is crucial to use accurate sampling rates (R_S). This study aimed to calibrate Chemcatcher-like passive samplers – styrenedivinylbenzene-reverse phase sulfonate (SDB-RPS) extraction disk covered by a polyethersulfone (PES) membrane – under four controlled hydrodynamic conditions in a channels system. Rather than water flow velocities, the mass transfer coefficient of the water boundary layer (k_w) was measured to characterize those exposure conditions. Fifty-six samplers were deployed in the channels and exposed for 7 different intervals varying from 1 to 21 days. Thus, R_S were determined at four different k_w for 44 hydrophilic compounds, ranging from 0.015 to 0.112 L/day. Relationships were then established between k_w and R_S using models for mixed rate control by the membrane and the water boundary layer. The estimated parameters of those relationships are suitable for the determination of accurate R_S when k_w is measured in situ, for example by co-deploying silicone disks spiked with performance and reference compounds (PRC) as implemented in Part B.

Keywords

Passive samplers, Environmental chemistry, Water quality monitoring, Organic contaminants, Liquid Chromatography

1. Introduction

Over the last decades, water pollution has become a great concern in our societies. Due to climate change and population increase, this problem may become one of the major challenges humanity will be facing in the future (Schwarzenbach et al., 2010; Fang et al., 2019). Thus, it is crucial to control water quality with appropriate monitoring programs in order to protect human health and wildlife. Data generated during survey campaigns are essential for decision-makers because they help to identify the most vulnerable water bodies, prioritize their surveillance, take actions against pollution sources and evaluate the effectiveness of those actions (Hirsch et al., 2006; Behmel et al., 2016).

Aquatic passive sampling, based on the free flow of contaminants from water to a receiving phase as a result of a difference in chemical potentials, is an attractive option to conduct representative monitoring campaigns (Alvarez et al., 2005; Salim and Górecki, 2019). When used in the integrative sampling phase (i.e. the period during which contaminants uptake into the sampler is predominant and release of a chemical from the sampler is negligible), passive sampling devices (PSDs) allow to determine time-weighted average (TWA) concentrations of contaminants from the amount of analytes accumulated in the PSDs using an appropriate sampling rate (R_S) (Vrana et al., 2005a; Vermeirssen et al., 2009). Depending on compounds properties (e.g., hydrophobicity) and environmental factors, such as hydrodynamic conditions and temperature, R_S can be influenced by the diffusion through different phases which are i) the water boundary layer (WBL), ii) biofilms, iii) membranes and iv) the sampler sorbent (Huckins et al., 2006; Booij et al., 2007c; Mutzner et al., 2019b). The resistance in WBL is influenced by hydrodynamics (i.e., WBL thickness decreases when water flow velocity increases), and many studies have shown that the accumulation rate increases with water flow velocity, with a maximum R_S ($R_{S,max}$) at high velocities (Vermeirssen et al., 2008; Vermeirssen et al., 2009; Li et al., 2010; Harman et al., 2012; Lissalde et al., 2016; Booij and Chen, 2018). Thus, it has been demonstrated that for hydrophilic compounds, the transfer of contaminants is at least partially under WBL control, because in situ conditions are often within the range of velocities where hydrodynamics effects on R_S persist (Harman et al., 2012; Fauvelle et al., 2017).

Because robust R_S are critical for reliable quantification of contaminants in water, it is essential to find a solution to account for the influence of hydrodynamics. For hydrophobic samplers (e.g., silicone or low density polyethylene sheets), the use of performance reference compounds (PRC) allows determining site-specific R_S that takes the environmental conditions into account (Booij and Smedes,

2010). For hydrophilic samplers (e.g., POCIS or Chemcatcher), the use of PRC does not seem to be reliable because uptake and release of chemicals are anisotropic with those PSDs (Shaw et al., 2009; Harman et al., 2011a; Mills et al., 2014). Currently, the common approach for hydrophilic samplers is to use R_S that have been previously determined during calibration studies where PSDs are exposed to contaminated water and the accumulation rate of the sampler is monitored (Li et al., 2010; Lissalde et al., 2011; Mutzner et al., 2019b; Mutzner et al., 2020). To determine accurate R_S , it is thus essential to calibrate the PSDs under controlled conditions that are as close as possible to environmental conditions (e.g., water flow velocity, temperature and pH). As flow conditions are difficult to estimate either in the field or in laboratories, Booij et al. (2017) suggested to use the mass transfer coefficient of the WBL (k_w) to provide a robust characterization of the effects of hydrodynamics on the uptake of polar compounds by PSDs. The use of controlled k_w conditions during calibration experiments as well as measuring in situ k_w in the field would help to choose the most accurate R_S that applies in a specific situation, leading to more accurate TWA concentration of contaminants. It also provides a better comparison basis between studies conducted at different exposure conditions (Booij et al., 2017).

In Glanzmann et al. (2022), two different methods have been proposed to measure k_w applied to Chemcatcher-type housings, the alabaster dissolution method and the PRC dissipation from silicone sheets. Both have proven to be reliable to obtain accurate k_w measurements. The former is more suitable for laboratory experiments under stable conditions and the latter is adequate for field measurements where samplers are typically deployed over a few weeks.

Thus, this study aimed to improve current passive sampling of hydrophilic contaminants by developing and evaluating a promising solution to determine exposure-specific R_S for Chemcatcher-like samplers. The method is based on a device that allows co-deployment of a SDB-RPS (styrene-divinylbenzene-reverse phase sulfonate) extraction disk to accumulate hydrophilic compounds, and a PRC-spiked silicone disk to measure in-situ k_w . In the first part of this paper (part A), the calibration of hydrophilic samplers, constituted of a SDB-RPS disk covered by a PES (polyethersulfone) membrane, has been conducted in a channel system to determine R_S of 44 compounds at 4 different k_w . Those R_S have been determined using two different models to describe the uptake of contaminant by PSDs, the sampling rate model (Huckins et al., 2006) and a model from the group of diffusion model (Booij, 2021). The two models have been compared. Then the effect of hydrodynamics on R_S have been investigated. Relationships have been established between R_S and k_w by applying a model for mixed rate control by

the membrane and the WBL that takes k_w into account (MRC model). Finally, this model has been adapted to better describe the obtained calibration data by introducing a fitting parameter.

In the second part of this article (part B), the method has been tested by co-deploying silicone disks with a hydrophilic sampler (figure in supplementary information S1.1) in a Swiss river to measure in-situ k_w and thus estimate site-specific R_s from the previously established relationships. The measured aqueous concentrations were compared with those obtained by the local environmental agency (Direction Générale de l'Environnement, canton de Vaud, Switzerland) using composite sampling over 14 days. The obtained results and potential for a practical implementation are discussed.

2. Materials and Methods

Materials

HPLC grade acetonitrile, acetone, methanol and water were obtained from Sigma-Aldrich (Switzerland). Standard solutions of analytes were purchased from Neochema (Germany) and deuterated internal standards from HPC Standard (Germany). Solid standards used to spike the water of the calibration channel system were provided by Sigma-Aldrich (Switzerland). The alabaster disks were purchased from PaSOC (Netherlands). The Chemcatcher-like samplers were constituted of a 47 mm diameter styrene-divinylbenzene (SDB-RPS) extraction disk (Affinisep, France) covered by a PES membrane (pore size 0.1 μm , 47 mm diameter; PALL Scientific, USA). The home-made designed sampler holders were laser-cut from 2 mm thick stainless steel (Techniques-Laser SA, Switzerland)

Analytes of interest

The contaminants were selected based on the following characteristics: i) mainly hydrophilic compounds ($\log K_{\text{OW}} < 5$; e.g., pesticides, pharmaceuticals), ii) frequently found in Swiss surface water (Schymanski et al., 2014; Doppler et al., 2017; Langer et al., 2017; Spycher et al., 2018), and iii) previously studied in passive sampling literature. The list of selected compounds can be found in Table 1.

Experimental setup

Calibration of the passive samplers was conducted in the 4-channel system running with water from Lake Geneva (Switzerland), as described in Glanzmann et al. (2022). The water was re-circulated in the system and continuously refreshed with lake water at a rate of approximately 0.4 L min^{-1} , leading to a complete renewing of the water (450 L) within 1 day. A logger was installed to monitor the pH and temperature during the experiment (Multiline Multi 3620 IDS, WTW, USA). Both parameters remained constant during the experiment (pH 8.1 ± 0.1 ; temperature $11 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Five days before starting the experiment (to equilibrate the system), target compounds dissolved in methanol were added to the system to bring the water concentration to the desired level ($1 \mu\text{g L}^{-1}$). As freshwater was continuously added to the system, a peristaltic pump was installed to spike the water with the target compounds (dissolved in methanol) and to maintain the desired concentration. To

monitor the water concentration during calibration, 100 mL of water were sampled every hour from the system using an automated refrigerated sampler (ISCO 6712FR). Samples were then combined to obtain one composite sample per 24 h. These composite water samples were prepared for direct injection by adding 100 μl of internal standards solution (in acetonitrile) and 100 μl of acetonitrile to 800 μl of the composite water sample (for a total volume of 1000 μl).

Water flow velocities were set constant in the 4 channels at approximately 5, 12, 20 and 40 cm s^{-1} . Alabaster-based k_w were previously measured to characterize hydrodynamics in the channels (4 measures per channel) (Glanzmann et al., 2022). Briefly, the mass loss of alabaster (Δm in g) was determined by weighing alabaster plates before and after exposure in the channels for 1 to 5 h, depending on the flow velocity. The mass transfer coefficient of the WBL for CaSO_4 (k_{w,CaSO_4} in dm d^{-1}) was then determined using the method proposed by Booij et al. (2017):

$$k_{w,\text{CaSO}_4} = \frac{\Delta m}{AtC_w^*} \quad (\text{Eq. 1})$$

Where A (dm^2) is the surface area of the plate, t (d) is time and C_w^* (g L^{-1}) is the alabaster solubility in water calculated from background concentrations of calcium and sulfate (O'Brien et al., 2011c). The k_w for organic compounds ($k_{w,\text{org}}$) were then calculated using the following equation:

$$k_{w,\text{org}} = k_{w,\text{CaSO}_4} \left(\frac{D_{w,\text{org}}}{D_{w,\text{CaSO}_4}} \right)^{2/3} \quad (\text{Eq. 2})$$

Where $D_{w,\text{org}}$ is the diffusion coefficient in water at experimental temperature for the organic compound ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) estimated from McGowan molar volumes as suggested by Schwarzenbach et al. (2016), and using the temperature effect as predicted by Hayduk and Laudie (1974). D_{w,CaSO_4} is the diffusion coefficient in water at experimental temperature for CaSO_4 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtained from Li and Gregory (1974).

Passive samplers calibration experiment

SDB-RPS disks and PES membranes were preconditioned by immersion in methanol for 30 min and then in Milli-Q water for at least 30 min (Vermeirssen et al., 2009; Estoppey et al., 2019a). They were mounted in duplicates between stainless steel plates with a one-sided exposed area of 12.6 cm^2 as presented on SI (Figure S1.2). A total of 56 passive samplers (extraction disks and PES membranes)

were prepared and kept in milli-Q water (4 °C) until deployment. They were then mounted on the stainless-steel holders and were deployed in duplicate in the 4 channels for 7 different exposure durations (1, 2, 4, 8, 12, 15 and 21 days). They were suspended in the channels at mid-height and parallel to the flow (SI, S1.3). After exposure, SDB-RPS disks and PES membranes were removed from the holder, dried with aluminum sheets, and put into individual 10 mL amber glass vials. Seven milliliters of acetone was added and the vials were kept in the freezer (-24 °C). Six additional control samplers were prepared following the same protocol, but instead of being immersed in water they were stored in the fridge (4 °C) as field controls.

Extraction

The vials were thawed for 30 min before starting the extraction. Then they were placed on a rotatory shaker for 30 min at 30 rpm. The acetone was transferred to clean 20 mL vials and membranes and disks were extracted a second time (30 min, 30 rpm) with 7 mL of methanol. Acetone and methanol from both extractions were combined in the 20 mL vials. The 14 mL extracts were kept in the freezer (-24 °C) until analysis. Passive sampler extracts were prepared with 800 µl of Milli-Q water, 100 µl of extract and 100 µl of internal standards solution (in acetonitrile).

Chemical analysis

Analytes were quantified by high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry using electrospray as an ionization source (HPLC-ESI-MS/MS, QTRAP 6500+, AB Sciex). Separation was carried out on a Phenomenex Luna Omega column (2.1 x 150 mm, 1.7 µm). Milli-Q water and acetonitrile, both acidified with 0.1% formic acid, were used as mobile phases for chromatographic separation. The analytical method parameters are detailed in SI, S2. Limits of detection and quantification have been determined empirically by analyzing samples prepared with decreasing concentrations of analytes (Armbruster and Pry, 2008).

Data analysis

The R_s (in $L d^{-1}$) were determined using the equivalent sampled volume (V_e , in L), which is the mass of analytes extracted from SDB disks (N_s in ng) divided by the average water concentration of the analyte (C_w in $ng L^{-1}$) during the sampling period ($V_e = N_s / C_w$). Two different models were fitted to these uptake data using the unweighted non-linear least-squares (NLS) method:

i) The widely used *sampling rate model* (Huckins et al., 2006). This first-order uptake model describes the contaminant uptake rate as linearly proportional to the concentration difference between the water and the sorbent:

$$V_e = m K_{SW} \left(1 - \exp \left(- \frac{R_S t}{m K_{SW}} \right) \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Where m is the mass of the passive sampler (kg), K_{SW} is the sampler-water partition coefficient (L kg⁻¹), and t is the time (d). For small t , (Eq. 3) approaches:

$$V_e = R_S t \quad (\text{Eq. 4})$$

ii) The *diffusion model*, recently proposed by Booij (2021) that offers a mechanistic understanding of the uptake. Diffusion models are based on the integration of Fick's second law and are needed when exchange kinetics are partly or completely controlled by transport in the sorbent. It has been applied with the parameters described in Supplementary Information S4.

Then, for each compound, the R_S obtained in the four channels have been plotted against the previously measured k_w . The following MRC model was fitted to these data by minimizing relative errors:

$$\frac{1}{R_S} = \frac{1}{A k_w} + \frac{1}{R_{S,\max}} \quad (\text{Eq. 5})$$

With A being the area of the sampler ($A = 0.126 \text{ dm}^2$). The fitting to the data was done with $R_{S,\max}$ as the adjustable parameter.

3. Results and Discussion

Analyte concentrations in water

Aqueous concentrations of compounds spiked into the recirculated water were measured between 0.25 and 1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ during the calibration experiment. Average concentrations and standard deviations (SD) are given in SI, S3. Most of those concentrations were much lower than the target concentration (1 μg

L⁻¹) and they tended to decrease with time. This could be caused by the adsorption or degradation of the compounds in the system. However, aqueous concentrations remained stable during the experiment (RSD < 15 %).

Accumulation in PES membrane and SDB-RPS sorbent

All the 44 compounds spiked in the water were detected in the exposed PSDs ranging in accumulated mass from 34 to 1660 ng sampler⁻¹ after 15 days exposure (extracted from SDB-RPS disks). These results confirm the potential of passive sampling for the qualitative assessment of hydrophilic micropollutants in surface water (Harman et al., 2012; Mills et al., 2014; Moschet et al., 2015).

Analysis of PES membranes showed that accumulation in PES is dependent on the compounds. After 21 days, 17 analytes had an $N_{s,PES}/N_{s,SDB}$ ratio higher than 1 meaning that these analytes were more significantly retained by the membrane in comparison to the retention in the SDB-RPS disk. As observed in several studies (Vermeirssen et al., 2012; Morin et al., 2018; Estoppey et al., 2019a), PES sorption tended to increase with hydrophobicity (Figure 1). However, hydrophobic interactions are not the only explanation for PES adsorption. It is likely that physicochemical characteristics also influence the accumulation on PES membrane, such as chlorine atoms substituted on the same phenyl group for diuron which accumulated strongly in the membrane (Morin et al., 2018; Estoppey et al., 2019a).

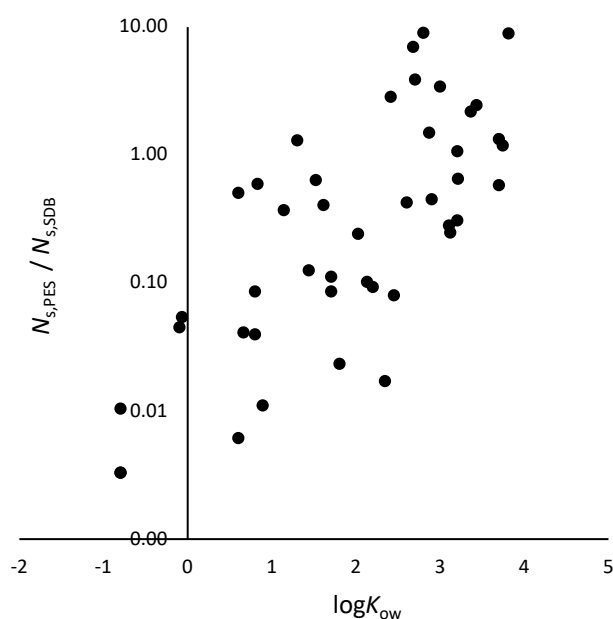


Figure 1: Sorption in PES membrane (logarithmic scale) after 21 days as a function of log K_{ow}

Four different uptake profiles are shown as examples in Figure 2. Hydrophilic compounds like caffeine ($\log K_{OW} = -0.1$) only slightly accumulated in the membrane (at 21 days, $N_{s,PES} / N_{s,SDB} < 0.1$) and were quickly transferred to the SDB-RPS disk. Compounds of medium hydrophobicity like 5-methylbenzotriazole ($\log K_{OW} = 1.6$) accumulated in the PES membrane at intermediate levels (at 21 days, $N_{s,PES} / N_{s,SDB} = 0.3$) but there was no lag in the transfer from water to SDB-RPS disk. For less hydrophilic compounds ($\log K_{OW} > 2.6$) such as Diuron or Terbutryn, which accumulated strongly in PES (at 21 days, $N_{s,PES} / N_{s,SDB} = 5.4$ and 0.9 , respectively), a lag time was visible but it did not appear to be longer than 2 days. In previous studies, significant accumulation in the PES membrane has also been reported as a source of delay in the diffusion of compounds from the water to the sorbent material. This lag phase occurs if steady state conditions across the WBL and the membrane are not rapidly established (Huckins et al., 1993; Booij et al., 2007c). As observed by Vermeirssen et al. (2012) and Estoppey et al. (2019a), the lag phase may approach one week for the less hydrophilic compounds. However, in the present study, even if there was appreciable sorption by PES for most compounds, no significant lag phases were observed in comparison to the literature. This could be explained by the changes in water concentration during calibration (Shaw and Mueller, 2009) but needs further investigation.

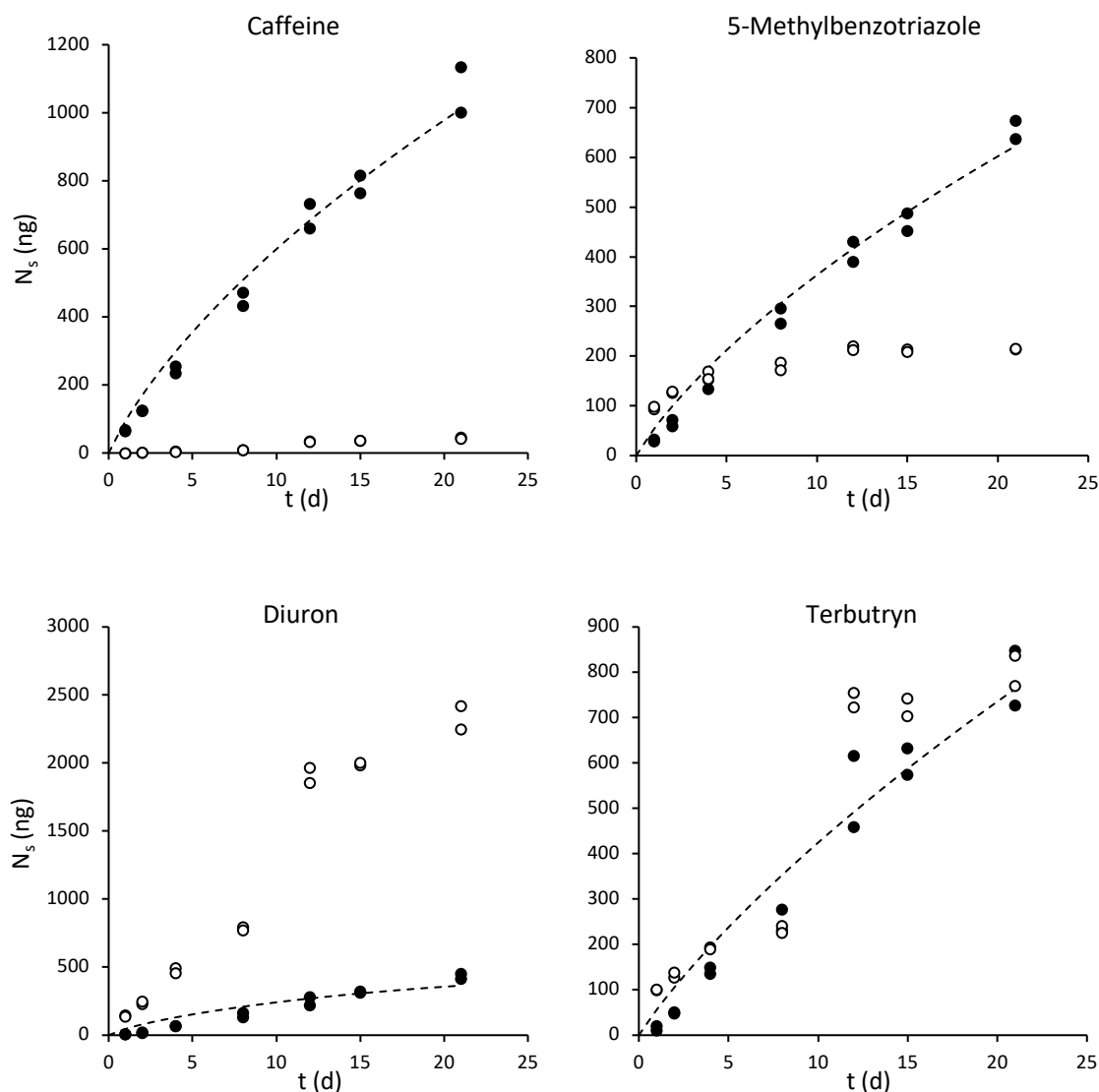


Figure 2: Extracted amount (ng) of diuron, terbutryn, 5-methylbenzotriazole and, caffeine (channel 2, velocity of approx. 12 cm s^{-1}) from SDB disks (filled circles) and PES membranes (open circles) versus time (days). Lines are fits of accumulation in SDB with the diffusion model.

Sampling rates (R_s)

For each compound, four different R_s – at four k_w conditions – were determined using two different models, the sampling rate model (Eq. 4) and the diffusion model (Booij, 2021). The lines in Figure 3 (and in SI S5.1 for the other compounds) represent the uptake curves into SDB disks and demonstrate that both models fit the data quite well. For some compounds ($n=9$), such as benzotriazole, the diffusion model permits to obtain lower residual errors (sum of squared relative errors for the diffusion model, $SSQ_{\text{Diff}} = 0.012$) than with the sampling rate model (sum of squared relative errors for sampling rate model, $SSQ_{\text{SR}} = 0.149$). For some other compounds ($n=22$), such as diclofenac, both models are fitting

the data similarly ($SSQ_{\text{Diff}} = 0.191$ and $SSQ_{\text{SR}} = 0.175$). Finally, in some cases ($n=13$), data are better fitted with the sampling rate model, e.g., diuron ($SSQ_{\text{Diff}} = 0.072$ and $SSQ_{\text{SR}} = 0.010$) (Figure 3).

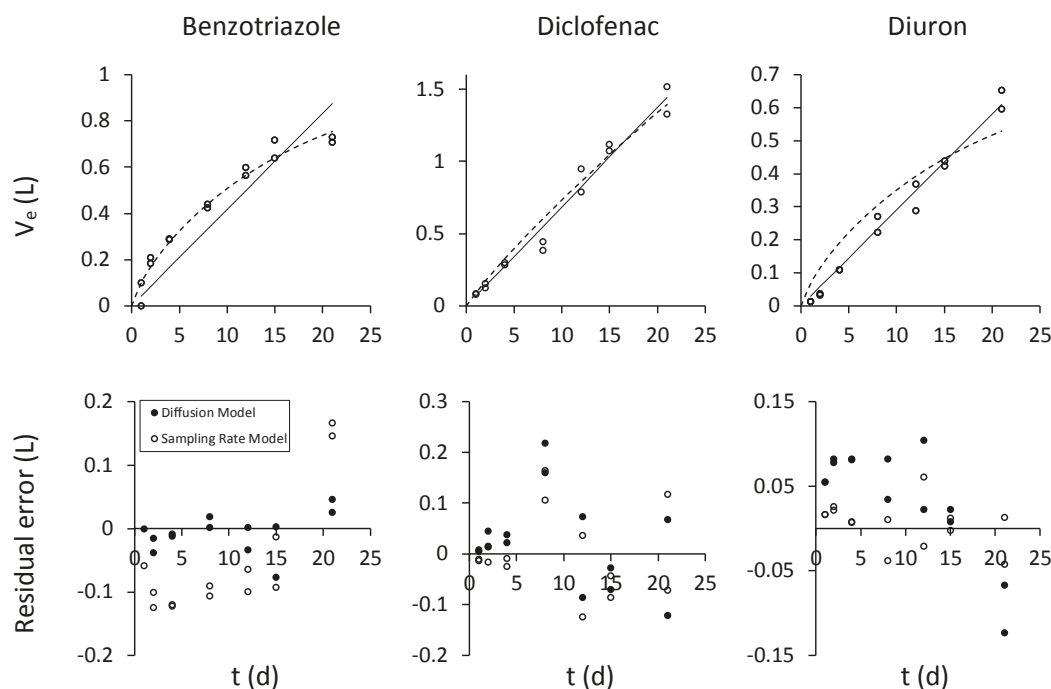


Figure 3: Equivalent sampled volume (V_e) of benzotriazole, diclofenac, and diuron in channel 2, and their respective residual errors. Dashed lines are fittings of the data using the diffusion model and solid lines are fittings using the sampling rate model. On the second row, filled circles are residual errors for the diffusion model and open circles for the sampling rate model.

These data indicate that the diffusion model is more adequate when the sorption in the PES is low. On the contrary, when there is important sorption in PES, the sampling rate model is more appropriate. For instance, in Figure 3 benzotriazole accumulates only slightly in PES (at 21 days, $N_{s,\text{PES}} / N_{s,\text{SDB}} = 0.1$) and presents a better fit with the diffusion model than with the sampling rate model. Conversely, diuron accumulates strongly in the membrane (at 21 days, $N_{s,\text{PES}} / N_{s,\text{SDB}} = 5.4$) and thus its uptake is better fitted using the sampling rate model. This trend is visible in Figure 4, where the highest $SSQ_{\text{Diff}} / SSQ_{\text{SR}}$ ratios are obtained for compounds with the lowest sorption in PES, indicating that the diffusion model performs better at describing the uptake for those compounds. This could be explained by the fact that the currently used diffusion model does not account for the resistance of the membrane separately, but rather for the resistance of the membrane and WBL together. Accounting for this accumulation step would probably allow for better fittings of the compounds that are more retained by the membrane.

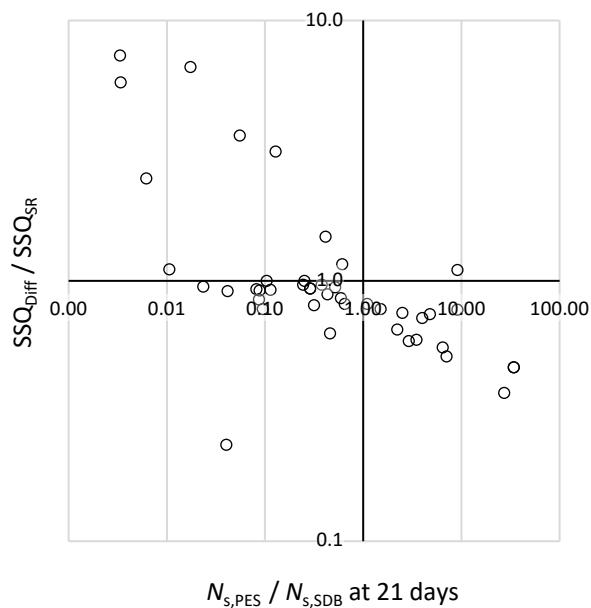


Figure 4: Sorption in PES membrane vs SSQ_{Diff} / SSQ_{SR} ratio for all 44 compounds.

The R_s at day 14 were determined using both models. The adjustable parameters (K'_{sw} for the diffusion model; R_s and K_{sw} for the sampling rate model) were firstly obtained by fitting the models to the calibration data using NLS method to minimize residual errors. The R_s of a given compound was calculated by dividing its modeled V_e at day 14 by the time (14 days). R_s determined with the two models were in good agreement with a coefficient of determination (R^2) of 0.99 (Figure 5).

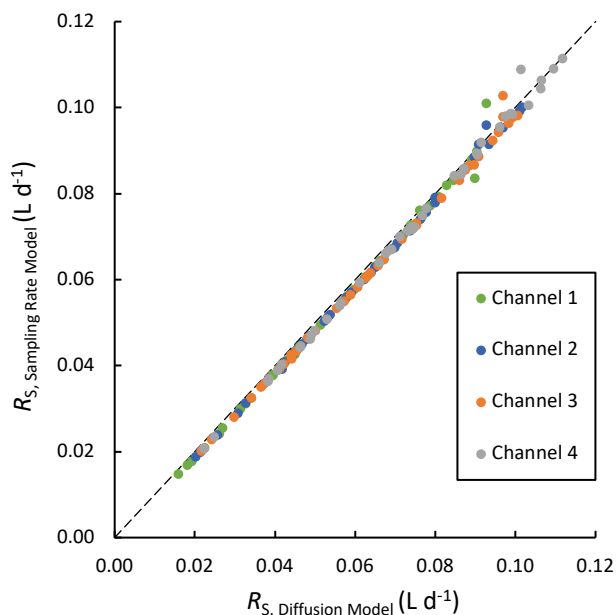


Figure 5: Sampling rates (R_s) obtained with diffusion model versus R_s obtained with sampling rate model for all compounds ($n=44$) in the 4 channels, $R^2 = 0.99$.

The R_S used in the following parts of this study have been selected by comparing the SSQ values of both fittings and selecting the one with the lowest SSQ (best fitting) for each compound and each channel (SI S6.1). Corresponding R_S are compiled in Table 1.

The determined R_S ranged from 0.015 L day⁻¹ (diazinon in channel 1) to 0.112 L day⁻¹ (chloridazon in channel 4) with a median value of 0.062 L day⁻¹. These values have been compared with R_S from six previous studies using the same sampler configuration (SDB-RPS disk and PES membrane) (Shaw et al., 2009; Shaw and Mueller, 2009; Vermeirssen et al., 2009; O'Brien et al., 2011a; Vermeirssen et al., 2012; Moschet et al., 2015). Overall, the R_S shared good agreement with less than a 2-fold factor for 24 out of the 28 compared compound (SI S7.1). For 2,4-D, diazinon, diuron, metolachlor, and sulfamethoxazole, larger differences have been observed. This could be explained by the different experimental setups, e.g. larger membrane pore size or exposure duration (Moschet et al., 2015).

Relationships between k_w and R_S

For most of the studied compounds, the MRC model (Eq. 5) gives a good prediction of the observed R_S . However, as also observed by Booij and Chen (2018), the R_S obtained at the highest velocities (and thus k_w) were above the $R_{S,max}$ for several compounds (e.g., atrazine and boscalid in Figure 6) indicating that this model is not always adequate. Thus, an adapted model was tested by adding a second adjustable parameter “ a ” in the following semi-empirical model (adapted MRC model):

$$\frac{1}{R_S} = \frac{a}{Ak_w} + \frac{1}{R_{S,max}} \quad (Eq. 6)$$

This model allowed for better fitting of the data (Figure 6 and SI S8.1), especially because $R_{S,max}$ is not exceeded at high k_w . The adjustable parameters estimated with the MRC model (i.e., $R_{S,max}$) and the adapted MRC model (i.e., a and $R_{S,max}$) are compiled in Table 1.

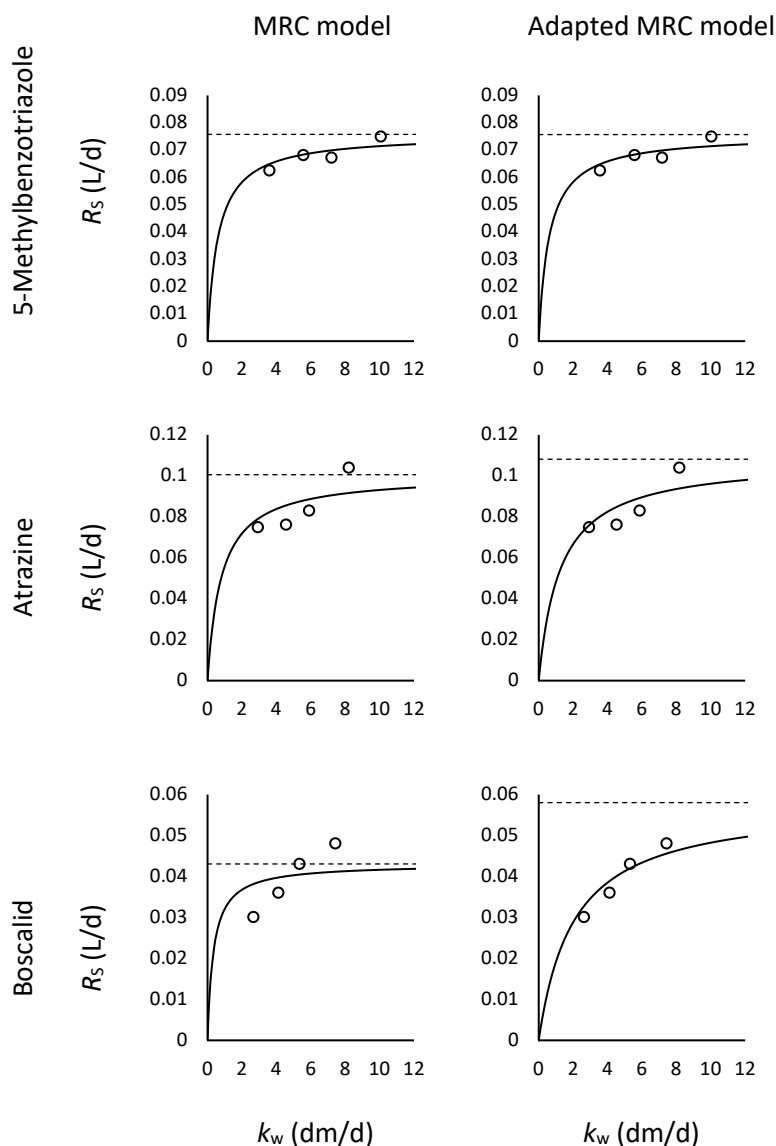


Figure 6: Sampling rates (R_s) of 5-methylbenzotriazole, atrazine, and boscalid as a function of mass transfer coefficient of the water boundary layer (k_w). The solid lines represent the fitting to the data using the MRC model and the adapted MRC model. Dashed lines are the estimated maximum sampling rates ($R_{s,max}$).

Moreover, Figure 7 shows that the compounds having more accumulation in the PES membrane than in the sorbent are less in agreement with the MRC model. Indeed, the residual standard errors (RSE) in R_s tend to increase when the ratio of $N_{s,PES} / N_{s,SDB}$ increases. For those compounds, that seem more influenced by hydrodynamics, data were better described the adapted model. When using this second model to fit the data, the errors are more randomly distributed (Figure 7). The RSE are also smaller in this case (median RSE = 0.005 L d⁻¹ for MRC model and 0.003 L d⁻¹ for adapted MRC model), indicating that the adapted model performs better at describing the data.

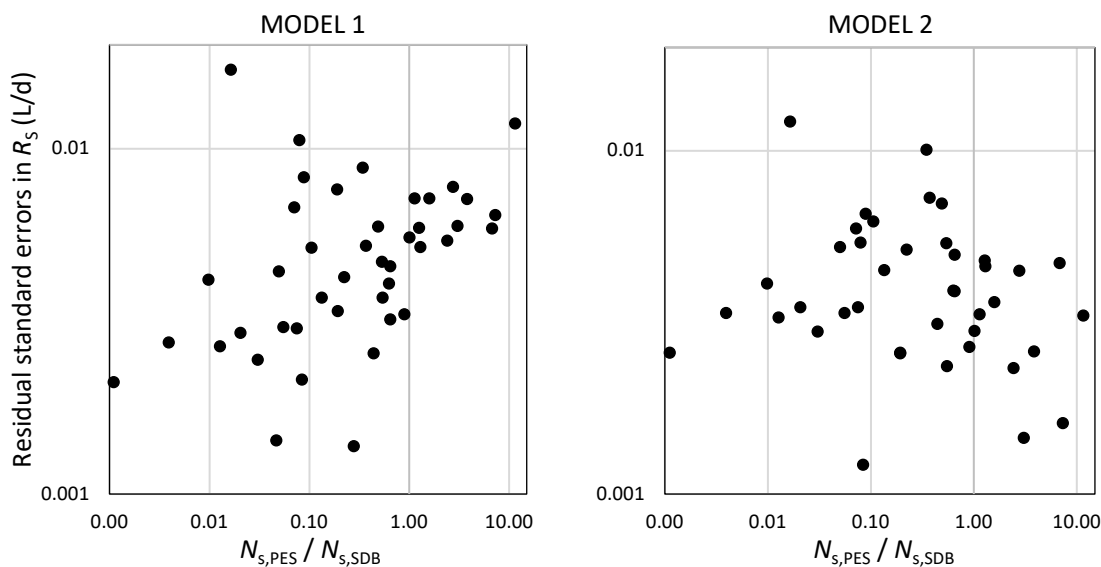


Figure 7: Residual standard errors in R_s (L/d) for the studied compounds ($n=44$) using fittings with the MRC model and the adapted MRC model.

The estimated value for the parameter “ a ” is bigger than 1 for most of the compounds ($n=26$) and between 0.3 and 1 for the rest of them ($n=18$), with a median value at 1.15, suggesting that the WBL resistance ($1/Ak_w$) is slightly higher than expected. Whereas a value smaller than 1 could be explained by a smaller WBL resistance due to the flow penetration into the PES membrane, we still have no explanation for an increase in WBL resistance. Further experiments, for example by testing the different models at low k_w (e.g., 1 to 2 dm/d), are needed to better understand this observation.

The R_s obtained in the four channels almost reached a plateau and did not increase much with k_w in the studied range (k_w approx. 3 – 9 dm d⁻¹) for 31 compounds (Figure 6). This is likely because the uptake is mostly controlled by the membrane at these hydrodynamic conditions. Water flow velocity should have more impact on R_s with smaller k_w (Vermeirssen et al., 2009; O’Brien et al., 2011a). This could be confirmed by calibrating PSDs at smaller k_w . For 13 compounds (boscalid, chlorotoluron, diazinon, diuron, ethofumesate, metalaxyl-M, napropamid, nicosulfuron, propamocarb, propyzamid, pyrimethanil, tebuconazol, terbutryn), R_s was more impacted by hydrodynamics (R_s increased with k_w). All these compounds have a value higher than 2 for the adjustable parameter a with the adapted MRC model.

Table 1: Sampling rates (R_S) determined in channels 1 to 4, modeled $R_{S,max}$ obtained with the MRC model and a values and $R_{S,max}$ obtained with the adapted MRC model, for 44 compounds. ^a Partition coefficients in brackets are normalized to the fraction of the neutral species at pH 8 using $D_{ow}(pH\ 8) = 1/(1+10^{(8-pK_a)})K_{ow}$.

| | CAS no. | $\log K_{ow}^a$ | R_S at day 14 ($L\ d^{-1}$) for channel: | | | | MRC model | adapted MRC model | |
|----------------------|-------------|-----------------|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | $R_{S,max}$ ($L\ d^{-1}$) | a | $R_{S,max}$ ($L\ d^{-1}$) |
| 2,4-D | 94-75-7 | -0.8 | 0.039 | 0.044 | 0.041 | 0.046 | 0.046 | 1.073 | 0.046 |
| 5MethylBenzotriazole | 136-85-6 | 1.61 | 0.062 | 0.068 | 0.067 | 0.075 | 0.076 | 0.990 | 0.076 |
| Atrazine | 1912-24-9 | 2.6 | 0.075 | 0.076 | 0.083 | 0.104 | 0.101 | 1.446 | 0.108 |
| Bentazon | 25057-89-0 | 2.34 | 0.045 | 0.048 | 0.045 | 0.053 | 0.052 | 0.768 | 0.051 |
| Benzotriazole | 95-14-7 | 1.44 | 0.045 | 0.039 | 0.044 | 0.049 | 0.047 | 0.729 | 0.046 |
| Boscalid | 188425-85-6 | 3 | 0.030 | 0.036 | 0.043 | 0.048 | 0.043 | 4.389 | 0.058 |
| Caffeine | 58-08-2 | -0.07 | 0.044 | 0.053 | 0.050 | 0.056 | 0.056 | 1.472 | 0.058 |
| Carbamazepine | 298-46-4 | 2.45 | 0.088 | 0.095 | 0.092 | 0.106 | 0.116 | 0.542 | 0.106 |
| Carbendazim | 10605-21-7 | 1.52 | 0.056 | 0.062 | 0.062 | 0.074 | 0.071 | 1.522 | 0.076 |
| Chloridazon | 1698-60-8 | 1.14 | 0.079 | 0.099 | 0.098 | 0.112 | 0.117 | 0.884 | 0.113 |
| Chlorotoluron | 15545-48-9 | 2.41 | 0.041 | 0.047 | 0.053 | 0.066 | 0.058 | 3.552 | 0.076 |
| Cyproconazol | 94361-06-5 | 3.1 | 0.064 | 0.070 | 0.072 | 0.085 | 0.086 | 1.093 | 0.087 |
| DEET | 134-62-3 | 2.02 | 0.090 | 0.098 | 0.098 | 0.097 | 0.115 | 0.303 | 0.102 |
| Diazinon | 333-41-5 | 3.81 | 0.015 | 0.020 | 0.037 | 0.042 | 0.031 | 14.193 | 0.102 |
| Diclofenac (acid) | 15307-86-5 | 4.51 (0.66) | 0.061 | 0.069 | 0.069 | 0.078 | 0.080 | 1.057 | 0.081 |
| Dimethenamid | 87674-68-8 | 2.2 | 0.101 | 0.096 | 0.103 | 0.109 | 0.126 | 0.217 | 0.107 |
| Dimethoate | 60-51-5 | 0.8 | 0.084 | 0.098 | 0.096 | 0.090 | 0.109 | 0.347 | 0.098 |
| Diuron | 330-54-1 | 2.68 | 0.021 | 0.029 | 0.033 | 0.039 | 0.033 | 7.657 | 0.050 |
| Ethofumesate | 26225-79-6 | 2.7 | 0.031 | 0.043 | 0.047 | 0.055 | 0.049 | 4.059 | 0.067 |
| Flufenacet | 142459-58-3 | 3.2 | 0.051 | 0.056 | 0.061 | 0.068 | 0.068 | 1.600 | 0.073 |
| Foramsulfuron | 173159-57-4 | -0.8 | 0.027 | 0.031 | 0.023 | 0.025 | 0.028 | -1.291 | 0.024 |
| Imidacloprid | 105827-78-9 | 0.6 | 0.070 | 0.092 | 0.087 | 0.099 | 0.104 | 1.198 | 0.107 |
| Iprovalicarb | 140923-17-7 | 3.2 | 0.063 | 0.067 | 0.072 | 0.074 | 0.080 | 0.792 | 0.078 |
| Isoproturon | 34123-59-6 | 2.87 | 0.055 | 0.060 | 0.065 | 0.077 | 0.074 | 1.807 | 0.082 |
| MCPA | 94-74-6 | -0.8 | 0.041 | 0.046 | 0.042 | 0.049 | 0.048 | 1.015 | 0.048 |
| Metalaxyl-M | 70630-17-0 | 1.8 | 0.039 | 0.078 | 0.087 | 0.090 | 0.088 | 2.709 | 0.113 |
| Metamitron | 41394-05-2 | 0.83 | 0.063 | 0.074 | 0.075 | 0.086 | 0.087 | 1.434 | 0.092 |
| Metazachlor | 67129-08-2 | 2.13 | 0.082 | 0.091 | 0.098 | 0.103 | 0.115 | 0.815 | 0.111 |
| Methoxyfenozid | 161050-58-4 | 3.7 | 0.056 | 0.063 | 0.057 | 0.068 | 0.069 | 0.648 | 0.066 |
| Metolachlor | 51218-45-2 | 3.12 | 0.076 | 0.080 | 0.086 | 0.091 | 0.100 | 0.689 | 0.095 |
| Metribuzin | 21087-64-9 | 1.7 | 0.083 | 0.100 | 0.096 | 0.109 | 0.118 | 0.797 | 0.113 |
| Napropamid | 15299-99-7 | 3.36 | 0.041 | 0.045 | 0.055 | 0.059 | 0.057 | 2.707 | 0.069 |
| Nicosulfuron | 111991-09-4 | 0.6 | 0.019 | 0.021 | 0.022 | 0.022 | 0.022 | 2.123 | 0.023 |
| Pirimicarb | 23103-98-2 | 1.7 | 0.077 | 0.086 | 0.089 | 0.099 | 0.105 | 0.888 | 0.103 |
| Propamocarb | 24579-73-5 | 0.8 | 0.017 | 0.019 | 0.021 | 0.021 | 0.020 | 4.552 | 0.023 |
| Propyzamid | 23950-58-5 | 3.43 | 0.044 | 0.050 | 0.058 | 0.069 | 0.063 | 3.007 | 0.080 |
| Pyrimethanil | 53112-28-0 | 2.8 | 0.024 | 0.024 | 0.028 | 0.038 | 0.030 | 6.663 | 0.042 |
| Spiroxamin | 118134-30-8 | 2.9 | 0.033 | 0.041 | 0.035 | 0.037 | 0.039 | 0.802 | 0.039 |
| Sulfamethoxazole | 723-46-6 | 0.89 | 0.039 | 0.046 | 0.041 | 0.046 | 0.047 | 0.950 | 0.047 |
| Tebuconazol | 107534-96-3 | 3.7 | 0.045 | 0.052 | 0.060 | 0.071 | 0.066 | 2.733 | 0.084 |
| Terbutylazine | 5915-41-3 | 3.21 | 0.063 | 0.072 | 0.079 | 0.087 | 0.088 | 1.514 | 0.095 |
| Terbutryn | 886-50-0 | 3.74 | 0.050 | 0.057 | 0.063 | 0.073 | 0.070 | 2.202 | 0.082 |
| Thiacloprid | 111988-49-9 | 1.3 | 0.058 | 0.071 | 0.073 | 0.086 | 0.085 | 1.753 | 0.095 |
| Thiamethoxam | 153719-23-4 | -0.1 | 0.074 | 0.089 | 0.085 | 0.096 | 0.103 | 0.874 | 0.101 |

Implications and Field Application

The established relationships between k_w and R_S allow determining site-specific sampling rates based on in-situ measurements of k_w and using the suggested semi-empirical MRC models with the reported model parameters. These parameters can be used for similar PSD and similar field conditions. Choosing the most accurate R_S regarding the exposure conditions will therefore help provide better TWA concentrations from amounts extracted from the samplers using $C_w = \frac{N_S}{R_S t}$. In rivers, this can be done by the co-deployment of PRC-spiked silicone disks in parallel to the hydrophilic passive samplers. The suggested method was tested in a Swiss river, and part B of this study presents the results and evaluates its field application.

As the R_S provided in this study – as well as the proposed models' parameters – have been determined for a sampling period of 14 days, and because uptake is not fully linear, it is better to stick to this duration when applying the proposed methodology. However, for most compounds, the linearity of uptake is good and thus a variation of a few days will not make a big difference in the R_S and so in the calculated TWA concentrations.

Author Information

Corresponding author:

Phone : +41 21 692 46 00; E-mail: vick.glanzmann@unil.ch

Acknowledgements

The authors acknowledge Dr Kees Booij (PaSOC) for his advice and thoughts on the implementation and results of this study.

3 Publication 3

An Improved Chemcatcher-based Method for the Integrative Passive Sampling of 44 Hydrophilic Micropollutants in Surface Water – Part B: Field Application, and Comparison with Automated Active Sampling

Naomi Reymond^{a,*}, Vick Glanzmann^a, Cécile Plagellat^b, Nicolas Estoppey^{a,c}, Céline Weyermann^a

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, Batochime building, 1015 Lausanne, Switzerland

^b Chimie des Eaux, Direction Générale de l'Environnement, 1003 Lausanne, Switzerland

^c Norwegian Geotechnical Institute, Sandakerveien 140, 0484 Oslo, Norway

* Corresponding author: Tel.: +41 21 692 46 00; E-mail address: naomi.reymond@unil.ch

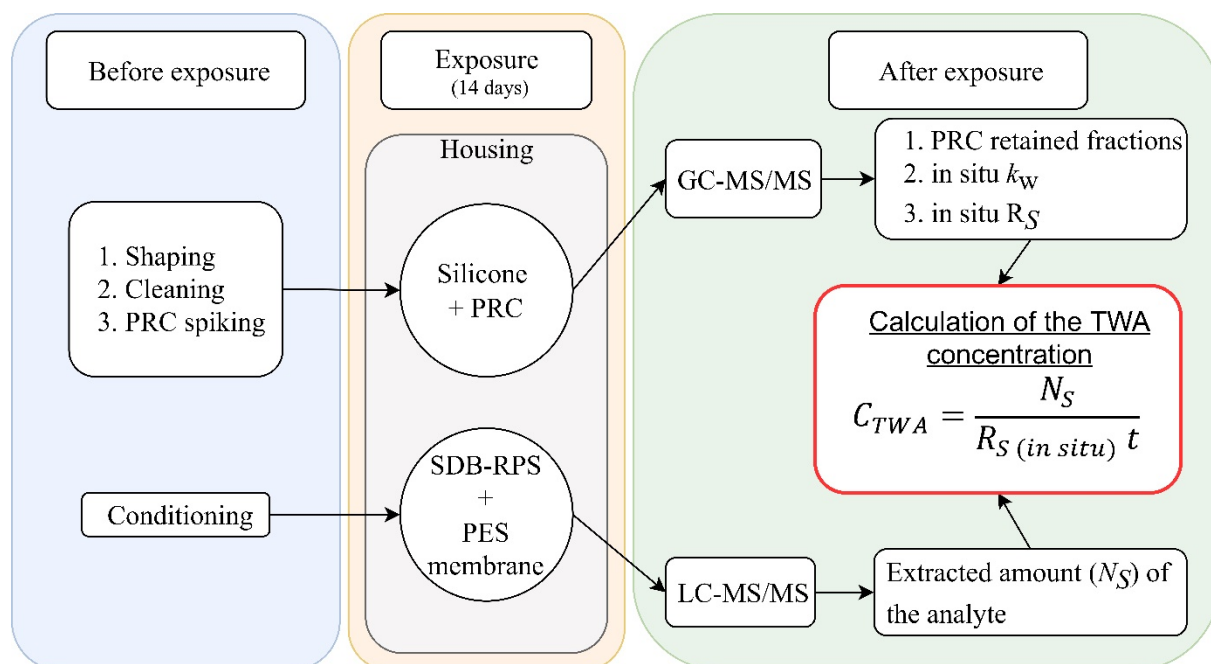
Abstract

Integrative passive sampling can be used to monitor hydrophilic contaminants in surface water. In part A of the study, Chemcatcher-type devices were calibrated to determine the sampling rates R_S of 44 hydrophilic contaminants as a function of the mass transfer coefficient of the water-boundary layer k_w , a parameter that characterizes the hydrodynamic conditions. In this part of the study, passive sampling devices comprised of both a hydrophilic sampler and a silicone disk were deployed in a Swiss river for 5 months (11 consecutive 14-day periods). The silicone disk allowed to measure k_w by the dissipation of spiked performance reference compounds, and thus the most appropriate in situ R_S could be chosen to calculate aqueous concentrations. These time-weighted average concentrations were robust, with less than a factor 2 difference between duplicates. Concentrations obtained with automated sampling (14-day composite samples) were comparable with 75 % of the values showing no major difference (< factor 2). Ratios between passive and automated sampling were between 0.11 and 7.21, indicating that passive sampling might be more representative of true aqueous concentrations. The implemented method was efficient with a fast and easy setup at the sampling location. It is thus adequate both for qualitative and quantitative monitoring of hydrophilic micropollutants.

Keywords

Passive samplers, Pesticides, Pharmaceuticals, Hydrodynamics, Mass transfer coefficient, In situ sampling rates, Liquid Chromatography, Performance Reference Compounds

TOC Art



1. Introduction

The number of industrial chemicals produced each year increases with the growth of anthropogenic activities, thus creating many opportunities for micropollutants such as pesticides and pharmaceuticals to be released in aquatic environments (Bataineh et al., 2021). As specified in Part A of this article, more knowledge about the presence of such compounds in water is needed, and this requires water quality monitoring (Bartram and Ballance, 1996; Behmel et al., 2016; Boyd, 2019). While active grab sampling, is used to obtain a snapshot of the water quality at a given time and location, it is not appropriate when contaminant loads fluctuate over time (Brack et al., 2016; Schreiner et al., 2020; Vermeirssen et al., 2008; Vrana et al., 2005). Thus, automated active sampling (AS) is often implemented in monitoring campaigns to increase the sampling frequency: multiple samples are collected during a given period (typically from a few hours to a couple of weeks) and then combined. AS allows a better temporal resolution (Spycher et al., 2018; Goumenou et al., 2021), but requires specific and to some extent costly material and infrastructure.

As discussed in Part A, integrative passive sampling (PS) can also be used as an alternative or to extend the monitoring where AS cannot be deployed. In Part A, a method was developed to take into account the hydrodynamic conditions when sampling hydrophilic compounds with Chemcatcher-type devices. The samplers were calibrated for 44 hydrophilic contaminants in a channel system to establish relationships between the sampling rate (R_s) of a contaminant and the mass transfer coefficient of the water boundary layer (WBL) (k_w). The k_w is a parameter that characterizes the hydrodynamics at the sampler's surface (Booij et al., 2017). It can be measured using different methods, including the alabaster dissolution or the dissipation of performance reference compounds (PRC) from silicone disks (Glanzmann et al., 2022).

In the second part of this study, the PS method developed in part A was implemented in the field in parallel to AS. In-house housings allowed the co-deployment of hydrophilic samplers (Chemcatcher-like, styrenedivinylbenzene-reverse phase sulfonate (SDB-RPS) extraction disk covered by a polyethersulfone (PES) membrane) and PRC-spiked silicone disks. The devices were deployed in the river *Boiron de Morges*, Switzerland (mean annual water flow $< 0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) for 5 months to monitor 44 hydrophilic contaminants (for a total of 11 consecutive 14-day sampling periods). The selected site was

also monitored for micropollutants by the local environmental agency (Direction Générale de l'Environnement (DGE), canton de Vaud, Switzerland) using an autosampler. Results obtained with the two methods are compared and the applicability of the novel PS method is discussed.

2. Materials and Methods

Materials

Analytical grade solvents (ethyl acetate, hexane, acetone, methanol, and acetonitrile) were obtained from Sigma-Aldrich (Switzerland). Ultrapure water was produced from a Millipore system (Merck Millipore, Germany). Standard solutions of PRC (biphenyl-d10, PCB 1, 2, 3, 10, 14, 21, 30, 50, 55, 78, 104, 145, and 204) are from Dr Ehrenstofer (Germany) and ¹³C-labeled PCB used as internal standards (ISTD) (¹³C-PCB 1, 8, 28, 52, 101, 118, 138, 153, and 180) from Cambridge Isotope Laboratories (United Kingdom). The analytical standards of the 44 selected compounds were purchased from Neochema (Germany) (Supplementary Information Table S1.1). Corresponding ISTD (⁴⁰ ¹³C-labeled isotopes) were obtained from HPC standards (Germany) (Table S1.2). Silicone sheets (SSP-M823, 0.25 mm thick) (Shielding Solutions Limited, UK) were shaped into 42 mm disks with a round punch. Solid-phase extraction (SPE) disks (47 mm) were used as hydrophilic samplers with SDB-RPS as a receiving phase (Affinisep, France), covered by a 47 mm PES membrane (132 μm thick, 0.1 μm pores) (PALL Science, USA). A specially designed housing for the samplers was laser-cut in stainless steel by Techniques-Laser SA (Switzerland). It consists of two plates, of which one has two holes of 40 mm diameter, bound together by screws.

Passive sampling

Sampler preparation and deployment

Silicone disks were pre-extracted with ethyl acetate in a Soxhlet for 100 h, and then with methanol for 48 h. Disks were then shaken for 24 h in a methanol solution spiked with the PRC. Water was gradually added until a 50 % v/v mix was reached (> 7 days). Additional details can be found in Glanzmann et al. (2022) and Smedes & Booij (2012).

The SDB-RPS disks and SPE membrane were cleaned in a methanol solution under gentle stirring for 30 min, and then for 30 min in a water bath (Vermeirssen et al., 2009).

The silicone disk and the hydrophilic sampler were sandwiched into the stainless steel housing using 6 screws. The device was transported from the lab to the sampling site in ultrapure water. On-site, each device was attached to an aluminium tube using cable ties (Figure 1). The tube could freely slide along and rotate around a steel rod vertically embedded in the riverbed; a stopper ensured the device did not touch sediments.

Two devices were deployed in parallel (once with the silicone on top, once on the bottom) for each exposure period of 14 days. A third device was also prepared: the silicone acted as a reference for PRC amount before exposure and the hydrophilic sampler as a field blank (exposed to the air to account for airborne pollution at the sampling site). Four more silicone disks from the same preparation batch were used as a reference for PRC amount before exposure (to have average amounts) but were not brought to the field. On-site water velocity was measured with a current meter (OTT MF Pro, HydroMet, Switzerland). The sampling started on March 2nd and finished on August 3rd, 2021 (11 deployments of 2 PS devices).

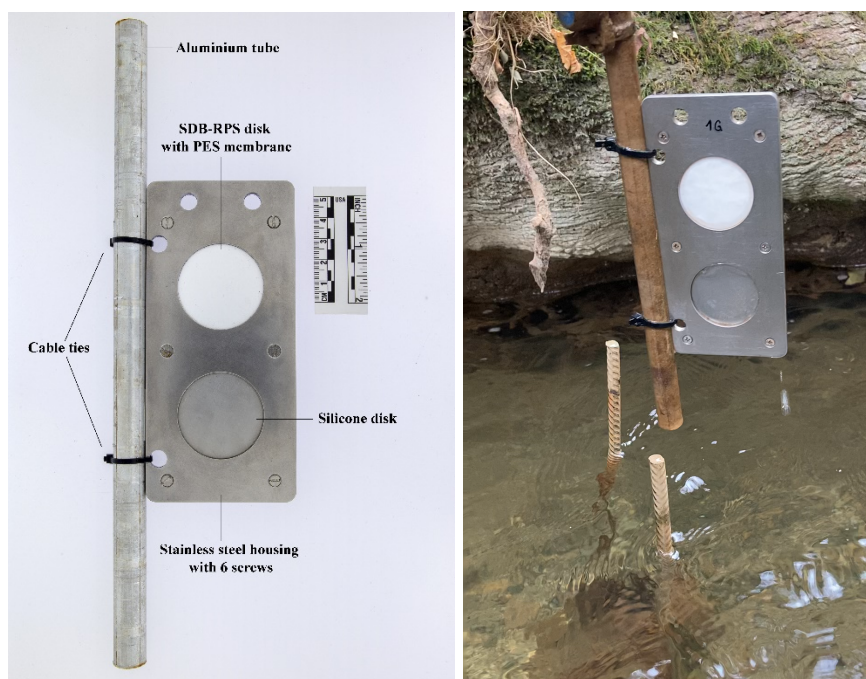


Figure 1: Left: housing device attached to an aluminium tube using cable ties. The top disk is a hydrophilic sampler (SDB-RPS disk + membrane), and the bottom one is a PRC-spiked silicone. Right: Sampling device deployed in a river. The aluminium tube is slid along the steel rod.

At the end of the exposure period, the devices were removed from the water and the housings were opened on-site. Silicone disks were dried with lint-free wipes and rolled individually in 10 mL amber vials. SDB extraction disks were also dried on-site with aluminium sheets before being rolled and placed

separately in 10 mL amber vials. In the lab, 7 mL of acetone was added to each SDB vial. Silicone and SDB samples were stored in a freezer at $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ until extraction.

Extraction and analysis

PRC were solvent-extracted (24 h on a rotary shaker at 30 rpm) with 8 mL hexane (Glanzmann et al., 2022). An aliquot of silicone-disk extract (650 μL) was spiked with the ISTD (100 μL of ^{13}C -labeled PCBs mix at 500 ng mL^{-1}). Separation and detection of the PRC were achieved by GC-MS/MS (Agilent 7890A GC coupled to an Agilent 7000 Triple Quad MS/MS) in MRM mode. The column was a 20 m x 0.2 mm x 0.33 μm Agilent HP-5MS column. 4 μL of the sample was injected in splitless mode with a temperature gradient. Additional details on the method can be found in Glanzmann et al. (2022).

SDB disks were kept for 30 min at room temperature and shaken for 30 min on a rotary shaker (30 rpm). The solvent (acetone) extract was transferred to a 20 mL amber vial. SDB disks were shaken again for 30 min on a rotary shaker (30 rpm) with 7 mL of methanol. The methanol extract was added to the acetone extract (Vermeirssen et al., 2008). Aliquots of the extracts (100 μL) were spiked with the ISTD (100 μL) and 800 μL of ultrapure water was added. Quantification levels ranging from 0.01 ng mL^{-1} to 10 ng mL^{-1} were prepared using analytical standards (Table S1.1). Separation of the analytes was achieved on a Phenomenex Luna Omega column (C18, 150 mm x 2.1 mm x 1.6 μm , 100 \AA) with a pre-column. MS/MS detection (AB Sciex QTRAP 6500+) was achieved in MRM mode using positive and negative electrospray ionization. Additional details on the method can be found in Part A and Tables S2.1 and S2.2. Samples with decreasing concentrations of analytes were prepared and analyzed to determine limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) empirically (Armbruster and Pry, 2008). The LOQ (Table S2.3) were adjusted to at least 10 times the area of the associated field blank.

TWA concentration

First, the retained fractions of PRC (f) were fitted as a function of their sorbent-water partition coefficients K_{SW} (L kg^{-1}) and the McGowan molar volume V_{McG} ($\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$) using non-linear least-square (NLS) regression (Glanzmann et al., 2022):

$$f = \frac{C_{\text{PRC}}}{C_0} = \exp\left(-\frac{\beta t}{m_s K_{\text{SW}} V_{\text{McG}}^{0.43}}\right) \quad (1)$$

where C_{PRC} is the PRC concentration after exposure, C_0 is the mean initial concentrations in the reference disks, β is a proportionality constant estimated by the NLS, t is the exposure time (days), and m_s is the mass of the sorbent (silicone disk) (kg).

PRC-based in situ $k_{w,PRC}$ (dm d^{-1}) were then calculated for an organic compounds (PCB 14) with eq. (2), using β obtained by NLS from eq. (1), and A the area of the silicone disk (dm^2) (Glanzmann et al., 2022):

$$k_{w,PRC} = \frac{\beta}{AV_{McG}^{0.43}} \quad (2)$$

As k_w is compound-specific, in-situ $k_{w,PRC}$ needs to be corrected to correspond to the desired analyte in-situ $k_{w,org}$ (dm d^{-1}) using eq. (3):

$$k_{w,org} = k_{w,PRC} \left(\frac{D_{w,org}}{D_{w,PRC}} \right)^{2/3} \quad (3)$$

where D_w is the diffusion coefficient in water ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) calculated from V_{McG} (Schwarzenbach et al., 2016) and adjusted to experimental temperature using the predicted temperature effect from Hayduk and Laudie (1974).

In Part A, $k_w - R_S$ relationships were established (Figure 2), and two parameters (a and $R_{S,max}$) were determined for each analyte. As the in-situ $k_{w,org}$ was calculated from PRC dissipation (eq. (1-3)), the in-situ R_S can be calculated with eq. (4):

$$\frac{1}{R_S} = \frac{a}{Ak_{w,org}} + \frac{1}{R_{S,max}} \quad (4)$$

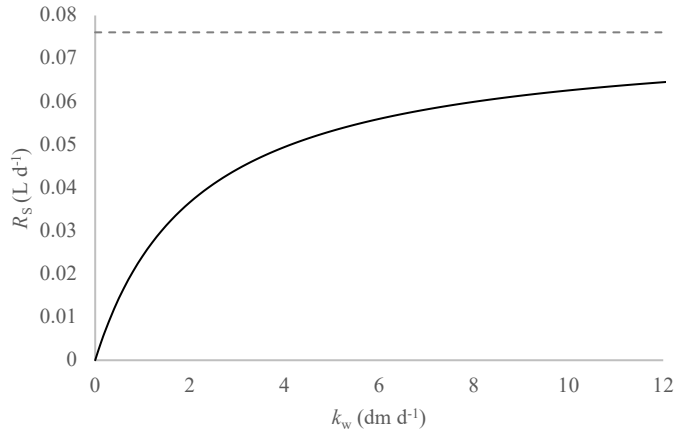


Figure 2: Example of an R_s - k_w relation as established in part A, here specifically is the one for chlorotoluron. Dashed line is $R_{s,max}$.

Finally, eq. (5) was used to calculate the TWA concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Ahrens et al., 2015):

$$C_{TWA} = \frac{N_s}{R_s t} \quad (5)$$

with N_s (μg) the amount measured in the SDB extraction disk after exposure.

Automated active sampling

Water was collected and analyzed by the local regional agency (DGE). Composite water samples were collected time-proportionally (45 mL every 2 hours) by an automatic sampling device for 14 days and were analyzed by direct injection in an LC-MS/MS. Out of the 44 contaminants calibrated in part A, data on the concentration of 41 of them was obtained (36 pesticides, 3 pharmaceuticals, and 2 industrial) (Table S1.1).

3. Results and Discussion

Qualitative Monitoring

From the 41 compounds analyzed with both AS and PS methods, 33 were detected at least once with AS and 35 with PS (Table S3.1). Detected substances were often, but not always, the same. Carbendazim was detected but not quantified (concentration < LOQ) during four sampling periods with the autosampler but never with the passive sampler. Diazinon, napropamid, tebuconazol, and terbuthylazine were detected more frequently in the water samples than in the passive samples. This could be because all of these compounds are more hydrophobic ($\log K_{ow} > 3.2$) and are more retained by the membrane than by the SPE disk, as shown in Part A, thus increasing LOQ. Perhaps an analysis of the membranes would give more information on the presence of these compounds in surface water.

On the other hand, carbamazepine (< LOQ), metribuzin, and thiamethoxam (< LOQ) were detected seven, eight, and ten times respectively in the SPE disk but never with the autosampler. Additionally, some contaminants had much higher detection frequencies with PS than AS (2,4-D, chloridazon, imidacloprid, metalaxyl-m, thiacloprid). As observed by Moschet et al. (2015), the detection frequency can be reduced in the water sample because of matrix effects. The different sampling and analytical sensitivities are further discussed (see Section 0)

These results are in agreement with previous studies that support the use of PS for the qualitative monitoring of hydrophilic micropollutants in surface waters (Harman et al., 2012; Mills et al., 2014; Moschet et al., 2015).

Quantitative Monitoring

Robustness of PS method

The TWA concentrations were obtained in duplicate (C_{PS1} et C_{PS2}) for 33 compounds. The C_{PS1}/C_{PS2} ratios were calculated. All obtained ratios ranged from 0.54 to 1.72, which showed that concentrations of the duplicates were comparable (Figure 3). The C_{PS1}/C_{PS2} ratio is around unity for 23 compounds. For six contaminants (dimethenamid, flufenacet, foramsulfuron, metolachlor, nicosulfuron, terbutryn), the targeted ratio of 1 is not within the interquartile range, and four compounds (diazinon, imidacloprid, propyzamid, tebuconazol) were only detected during one sampling period (see cross in Figure 3). The

concentration of the remaining 11 contaminants could not be compared between duplicates because they were either not detected at all, or not detected in both replicates. Indeed, while the amounts recovered by the duplicates were usually close (mean difference of 17 %), a few exceptions occurred when the peak area of one replicate was just less than 10 times the one of the field blank, which resulted in a non-quantification. For instance, isoproturon was quantified at 3 ng L^{-1} in the river for one replicate deployed on March 16th, but not quantified in the other sampler. A closer look at the raw data shows that peak areas are $8.29\text{E}04$ and $7.56\text{E}04$ for the two duplicates respectively, and $7.72\text{E}03$ for the field blank. With a slightly more tolerant exclusion criterion, the second sampler would have returned an aqueous concentration close to the other replicate's (2 ng L^{-1}).

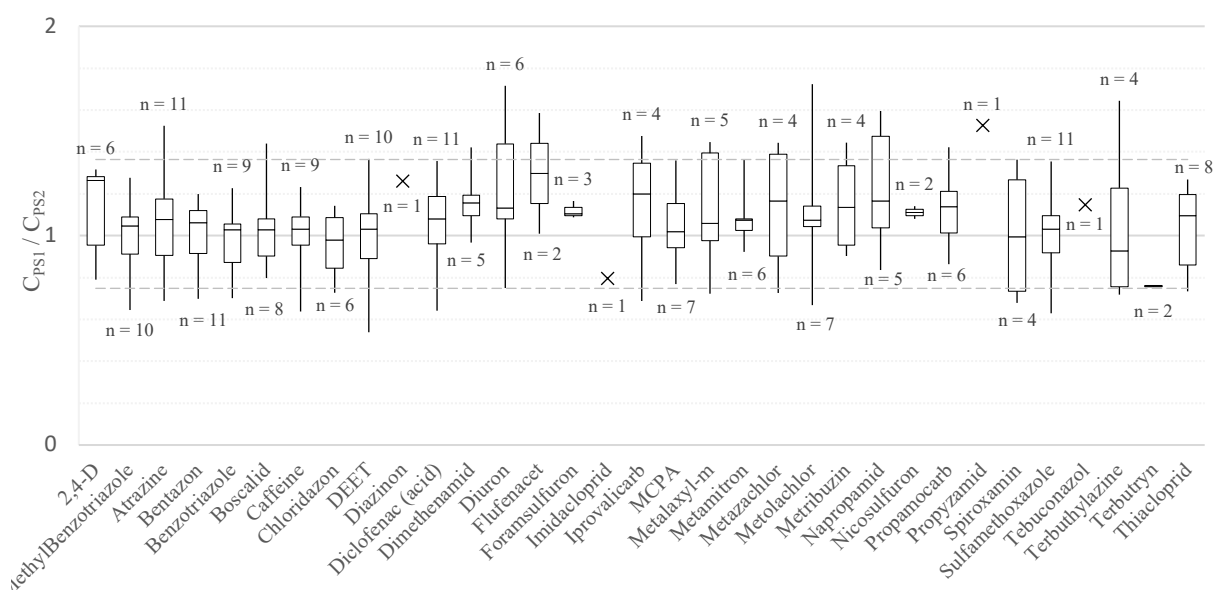


Figure 3: Ratio between PS TWA concentrations of replicate 1 and replicate 2 for the 33 detected hydrophilic micropollutants over the 11 sampling periods. Boxes show the 1st and 3rd quartiles (Q1 and Q3) with the horizontal line inside being the median. Whiskers show distance from min/max to Q1/Q3, dashed lines are 10th and 90th percentile. The number of sampling periods with detections in both replicates given by n.

On-site water velocity measures were often very different at the surface of the two duplicate samplers (up to a factor 2, mean velocity of 20 cm s^{-1} for deployment and retrieval days), even though the two housings were just a few cm apart. This observation also shows in the data with the measured $k_{w, \text{PRC}}$ (Table S3.2) varying up to a factor 2 for the same sampling period. However, a factor 2 in $k_{w, \text{PRC}}$ does not necessarily mean the same factor in the calculated TWA concentration. For instance, during one sampling period (April 14th to 27th), $k_{w, \text{PRC}}$ are 3.86 and 6.44 dm d^{-1} for the two duplicates (50 % difference), but the average percentage difference in the TWA concentration was only 11 % (maximum of 32 % for chloridazon, 0.83 and 1.14 ng L^{-1}). This is because the model (for mixed rate control by the WBL and the membrane) governing the relationship between k_w and R_s follows a hyperbolic curve

(Figure 2) and the in-situ R_S approached $R_{S,max}$ (mean in-situ R_S at 83 % of $R_{S,max}$ for this sampling period, and at 76 % for the whole campaign). Thus, a difference in water velocity at the sampling site only had a limited impact on calculated TWA concentrations for this study. This shows that the observed hydrodynamic conditions (Table S3.2) were usually not in the range where flow significantly impacts R_S , and therefore, that uptake is less controlled by the WBL and more by the membrane (Huckins et al., 2006). These results are in agreement with previous studies that showed a shift of resistance to analyte mass transfer from diffusion through the WBL to diffusion in the membrane at an increased water velocity for similar PS designs and analytes (O'Brien et al., 2011; Vermeirssen et al., 2009). Additionally, in the case where the water velocity is less than 5 cm s^{-1} , it would be useful to calibrate the compounds at smaller k_w , so that the calculated R_S is not extrapolated from the model.

Comparison between PS and AS

The number of contaminants quantified at least once over the whole sampling period was higher with PS (33) than with AS (22). This can be explained by the sensitivity of the PS method that achieved lower LOQs (except for methoxyfenozid), as analytes are pre-concentrated in the sorbent, while AS samples were directly injected into the LC-MS/MS. In all cases, the analytical sensitivity of both methods could still be improved with more sample preparation (for instance, with concentration steps).

Overall, measured concentrations with both methods shared good agreement (Figure 4). The regression curve between the two sampling methods (C_{PS} plotted versus C_{AS}) shows a slope of 1.0985, and 75 % of the measured concentrations show no major difference between the two methods (less than a factor 2, see Figure 4). Comparing PS and AS concentrations resulted in ratios between 0.11 and 7.21, showing some differences between the two methods.

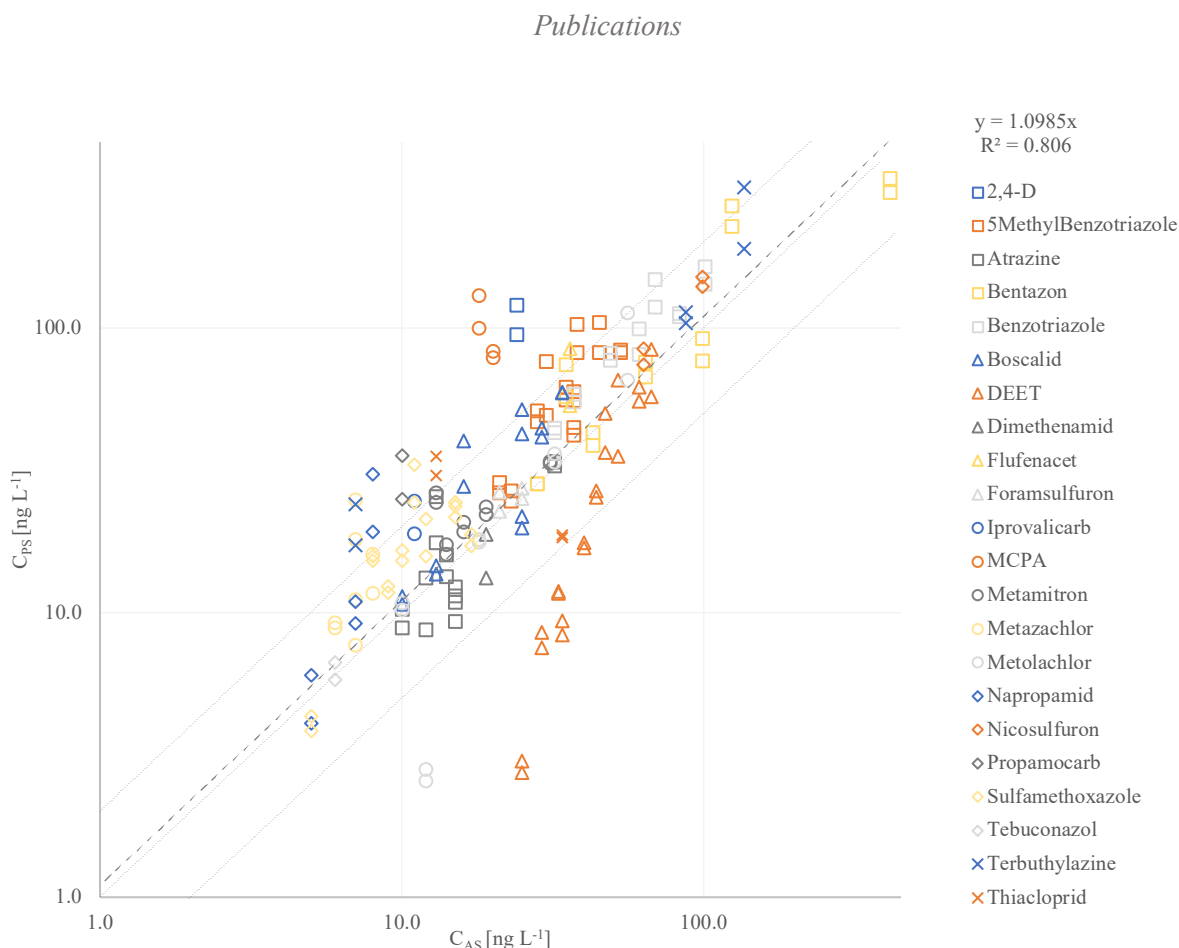


Figure 4: Concentration of composite samples obtained with AS on the x-axis (logarithmic scale) and TWA concentration with PS on the y-axis (logarithmic scale). The dashed line is a regression curve with a fixed intercept at the origin, dotted lines show both unity and a factor 2 off from unity.

More particularly, the comparison of PS and AS concentrations shared very good agreement for 12 analytes (5-methylbenzotriazole, atrazine, bentazone, benzotriazole, boscalid, dimethenamid, foramsulfuron, metamitron, metolachlor, nicosulfuron, sulfamethoxazole, tebuconazol) (interquartile range of the C_{PS}/C_{AS} ratio always between 0.5 and 2 (factor 2 difference), Figure 5). PS achieved slightly higher concentrations compared to AS for 6 micropollutants (flufenacet, iprovalicarb, metazachlor, napropamid, terbuthylazine, thiacloprid) (upper quartile of the C_{PS}/C_{AS} ratio above 2, Figure 5). These results are in agreement with previous studies where C_{PS}/C_{AS} ratio is within a factor 2, and PS tends to yield higher concentrations (Birch et al., 2013; Škodová et al., 2016; Mutzner et al., 2019b). Conversely, DEET was slightly underestimated with PS compared to AS (lower quartile of the C_{PS}/C_{AS} ratio below 0.5, Figure 5). Two scenarios could explain these differences. First, AS can be subject to errors. For instance, aqueous analyte degradation cannot be excluded in the autosampler. Moreover, AS samples were only collected every 2 hours, and this sampling frequency might be too low to estimate true average water concentration (Mutzner et al., 2019a). In this context, PS could allow for more integrative sampling, and therefore more accurate and representative TWA concentrations. Finally, there are

uncertainties in the in-situ R_S from the difference in temperatures between the calibration (11 °C, part A) and the field experiments (average temperature of 12 °C, Figure S4.1). This is because R_S increases with temperature, given that the diffusion in the WBL and the membrane, and the uptake rate in the sorbent, increase with higher temperatures (Harman et al., 2012; Kingston et al., 2000; Lissalde et al., 2016).

For 2,4-D, MCPA, and propamocarb, PS overestimated AS's concentrations (smallest C_{PS}/C_{AS} ratio above 2). All of the above explanations are still valid, but some other hypotheses can be added. These 3 analytes have the lowest $\log K_{OW}$ (part A) of the compounds detected with both AS and PS, and charged chemicals of low hydrophobicity transfer very rapidly to the sorbent (Vermeirssen et al., 2012). Next, in situ R_S for these compounds were low (0.01 – 0.05) because of their dominant ionic form at neutral pH (Tran et al., 2007). Also, it was previously observed that R_S can vary in different matrices, perhaps due to competition for adsorption with other contaminants and dissolved organic carbon (Mutzner et al., 2019a). Therefore, the ionic strength and the different parameters in the water matrices from calibration to field experiments might have affected the accumulation behavior of these compounds (Mutzner et al., 2019a; Schreiner et al., 2020).

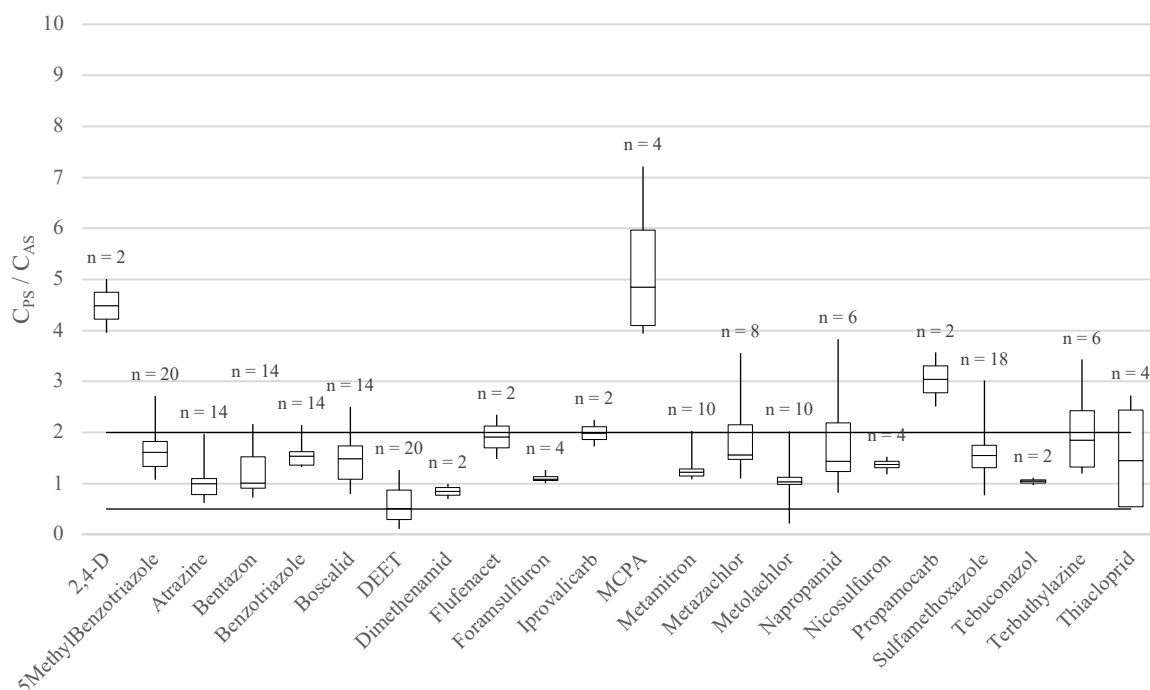


Figure 5: Ratio between PS TWA and AS concentrations for the detected hydrophilic micropollutants (22) with both methods over the 11 sampling periods. Boxes show the 1st and 3rd quartiles (Q1 and Q3) with the horizontal line inside being the median. Whiskers show distance from min/max to Q1/Q3, dashed lines are 10th and 90th percentile, and dark lines show a factor 2 off from unity. The number of sampling periods with detections in both replicates given by n.

Practical considerations

Overall, the method from sampler preparation to retrieval and analysis was fast and easy to set up. Sampler conditioning, mounting, retrieval, and extraction were kept to a minimum (total time < 5 min per sampler for one operator) and worked perfectly fine. The aluminium tube that could freely slide on the steel rod was a valuable asset to spending a minimum amount of time in the water (< 1 min). Vermeirssen et al. (2009) emphasized the need for a good fit between the sorbent and the membrane (or else the sampling area would be reduced and the data less reproducible). In this study, the PES membrane was easily fitted on the sorbent disk. Moreover, it is known that biofouling is a problem as it can affect the resistance to mass transfer (Vrana et al., 2005). It was suggested that PES membranes were less prone to fouling due to their hydrophilic nature (Aguilar-Martínez et al., 2008; Alvarez et al., 2004). This tended to be confirmed in our study as no to little fouling was observed on the membrane's surface during the sampling periods.

Some other aspects could be improved during the deployment of sampling devices. First, the disks (especially the silicone) were impractical to align well with the hole in the top plate of the housing, especially because the diameters of the disks (42 mm) and the holes (40 mm) are quite similar which leaves very little wiggle space. This is because the time scale for lateral diffusion from the rim to the exposed area needs to be negligible compared to the one of PRC dissipation (Glanzmann et al., 2022). An increased diameter of 2 mm for the silicone disks should not be an issue for uniform PRC distribution (SI, S5) and could ease the fitting of the disk into the housing. Secondly, special arrangements could be developed or installed to prevent solid items such as branches and leaves from being retained by the steel rods and thus possibly lessening accumulation on the sampler (e.g., protective iron bars upstream of the samplers).

Another point is that ideally k_w should be measured at the surface of the hydrophilic sampler. As this has not been achieved in previous studies, this work focused on measuring k_w as close as possible from the sampler (6 cm between the disks' centers). As water velocity can change with depth, a vertical deployment of the housing may not be ideal for every river profile, and care must be taken when deploying samplers in small streams. The best housing position for a given river site can be initially determined by installing PRC-spiked silicone disks in the two holes of housings deployed both vertically and horizontally; the best position being the one producing the smallest difference between the two k_w .

In deep water streams, relative differences in water velocity within the 6 cm water column are most probably negligible.

While taking into account water velocity for the uptake on the sampler is important, the implications of deploying both a hydrophilic sampler and a silicone disk are major, as they both require different analytical instruments. One of the main advantages often showcased is that PS incurs lower costs than AS (Endo and Matsuura, 2018; Goumenou et al., 2021; Vrana et al., 2005). However, with the proposed methodology, acquiring and maintaining two high-end instruments rather than one will not be cheaper and will require more manpower. Given that, the hydrophilic sampler could be deployed i) with or without the silicone disk in large water streams where the water velocity is high enough so that the resistance in the WBL is negligible compared to the one in the sampler, or ii) with the PRC spiked silicone in surface water with varying or unknown water velocities, or for small water streams where uptake is limited by the WBL. In both cases, the silicone disk has an additional valuable asset that could be taken advantage of; it can not only determine k_w but also be used as a passive sampler to monitor hydrophobic compounds (Estoppey et al., 2015; Mills et al., 2014; Rusina et al., 2010; Vrana et al., 2005).

Author Information

Corresponding author :

Phone : +41 21 692 46 00; E-mail: naomi.reymond@unil.ch, celine.weyermann@unil.ch

Acknowledgments

The authors would like to thank Sofie Huisman (University of Lausanne, CH) for her precious help during fieldwork

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

Aguilar-Martinez, R., Palacios-Corvillo, M.A., Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., Gómez-Gómez, M.M., 2008. Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica chimica acta* 618, 157-167.

Alvarez, D.A., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Missouri-Columbia, Columbia, p. 160 pp.

Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A., 2007. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Comprehensive analytical chemistry* 48, 171-197.

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1640-1648.

Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61, 610-622.

Armbruster, D.A., Pry, T., 2008. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *The clinical biochemist reviews* 29, S49.

Assemblée fédérale de la Confédération suisse, 1985. Loi fédérale sur la protection de l'environnement (LPE). RS 814.01, RO 1984 1122.

Assemblée fédérale de la Confédération suisse, 1992. Loi fédérale sur la protection des eaux (LEaux). RS 814.20, RO 1992 1860.

Bartram, J., Ballance, R., 1996. *Water quality monitoring: a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*. CRC Press.

Bataineh, M., Schymanski, E.L., Gallampois, C.M., 2021. Recent analytical methods for risk assessment of emerging contaminants in ecosystems. *Pollution Assessment for Sustainable Practices in Applied Sciences and Engineering*. Elsevier, pp. 739-778.

Becker, B., Kochleus, C., Spira, D., Möhlenkamp, C., Bachtin, J., Meinecke, S., Vermeirssen, E.L., 2021. Passive sampler phases for pesticides: evaluation of AttractSPE™ SDB-RPS and HLB versus Empore™ SDB-RPS. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 11697-11707.

Behmel, S., Damour, M., Ludwig, R., Rodriguez, M.J., 2016. Water quality monitoring strategies — A review and future perspectives. *Science of The Total Environment* 571, 1312-1329.

Belles, A., Pardon, P., Budzinski, H., 2014a. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 1099-1110.

Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014b. Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 1131-1140.

Birch, H., Sharma, A.K., Vezzaro, L., Lützhøft, H.-C.H., Mikkelsen, P.S., 2013. Velocity dependent passive sampling for monitoring of micropollutants in dynamic stormwater discharges. *Environmental science & technology* 47, 12958-12965.

Booij, K., 2021. Passive Sampler Exchange Kinetics in Large and Small Water Volumes Under Mixed Rate Control by Sorbent and Water Boundary Layer. *Environmental Toxicology and Chemistry* 40, 1241-1254.

Booij, K., Chen, S., 2018. Review of atrazine sampling by polar organic chemical integrative samplers and Chemcatcher. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 1786-1798.

Booij, K., Chen, S., Trask, J.R., 2020. POCIS Calibration for Organic Compound Sampling in Small Headwater Streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 39, 1334-1342.

Booij, K., Maarsen, N.L., Theeuwes, M., van Bommel, R., 2017. A method to account for the effect of hydrodynamics on polar organic compound uptake by passive samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36, 1517-1524.

Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 44, 6789-6794.

Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007a. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. in: Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B. (Eds.). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 141-169.

Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007b. Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. in: R. Greenwood, G.M., Vrana, B. (Eds.). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 141-169.

Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007c. Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. in: Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B. (Eds.). *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Elsevier, Amsterdam, pp. 141-169.

Boyd, C.E., 2019. *Water quality: an introduction*. Springer Nature.

Brack, W., Ait-Aissa, S., Burgess, R.M., Busch, W., Creusot, N., Di Paolo, C., Escher, B.I., Hewitt, L.M., Hilscherova, K., Hollender, J., 2016. Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments—an in-depth overview. *Science of the Total Environment* 544, 1073-1118.

Bueno, M.J.M., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC–MS/MS. *Talanta* 77, 1518-1527.

Carpinteiro, I., Schopfer, A., Estoppey, N., Fong, C., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., 2016. Evaluation of performance reference compounds (PRCs) to monitor emerging polar contaminants by polar organic chemical integrative samplers (POCIS) in rivers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408, 1067-1078.

Castle, G.D., Mills, G.A., Bakir, A., Gravell, A., Schumacher, M., Townsend, I., Jones, L., Greenwood, R., Knott, S., Fones, G.R., 2018. Calibration and field evaluation of the Chemcatcher(R) passive sampler for monitoring metaldehyde in surface water. *Talanta* 179, 57-63.

CE, 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. *Official journal of the European communities* 22, 2000.

CE, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official J Eur Union* 226, 1-17.

CE, 2015. Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union* 78, 20-30.

Champod, C., 2013. Overview and Meaning of Identification/Individualization. in: J.A., S., P.J., S., MA, W. (Eds.). *Encyclopedia of Forensic Sciences*, pp. 303-309.

Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* 148, 556-571.

Chen, C.-E., Zhang, H., Jones, K.C., 2012. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1523-1530.

Chèvre, N., Rossi, L., 2007. Micropolluants organiques dans l'environnement aquatique. *GWA* 9, 679-687.

Conseil fédéral suisse, 1999. Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux). RS 814.201, RO 1998 2863.

Doppler, T., Mangold, S., Wittmer, I., Spycher, S., Stamm, C., Singer, H., Junghans, M., Kunz, M., 2017. Hohe Pflanzenschutzmittelbelastung in Schweizer Bächen. *Aqua & Gas* 4/2017: 46 56.

Endo, S., Matsuura, Y., 2018. Characterizing Sorption and Permeation Properties of Membrane Filters Used for Aquatic Integrative Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 52, 2118-2125.

Endo, S., Matsuura, Y., Vermeirssen, E.L.M., 2019. Mechanistic Model Describing the Uptake of Chemicals by Aquatic Integrative Samplers: Comparison to Data and Implications for Improved Sampler Configurations. *Environmental Science & Technology* 53, 1482-1489.

Estoppey, N., 2017. Investigation des sources de pollution dans les rivières. Évaluation d'une approche forensique basée sur l'échantillonnage passif pour le cas des polychlorobiphényles. Université de Lausanne, Faculté de droit, des sciences criminelles et d

Estoppey, N., In press. Pollution de l'environnement : exploiter le potentiel informatif des traces de contaminants. in: Anne-Christine Favre A.-C., F.A.-C., Parein L (Ed.). Droit pénal de l'environnement. Helbing & Lichtenhahn, Lausanne.

Estoppey, N., Glanzmann, V., Pfeiffer, F., Lacour, W., Ribaux, O., Weyermann, C., 2022, en préparation. The role of forensic science in addressing security problems posed by water contamination. WIREs forensic science.

Estoppey, N., Mathieu, J., Gascon Diez, E., Sapin, E., Delémont, O., Esseiva, P., de Alencastro, L.F., Coudret, S., Folly, P., 2019a. Monitoring of explosive residues in lake-bottom water using Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) and chemcatcher: determination of transfer kinetics through Polyethersulfone (PES) membrane is crucial. *Environmental Pollution* 252, 767-776.

Estoppey, N., Medeiros Bozic, S., Pfeiffer, F., Benejam, T., Borel, C., 2019b. Surveillance des micropolluants dans les rivières du bassin lémanique à l'aide d'échantillonneurs passifs. Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut. Campagne 2018.

Estoppey, N., Schopfer, A., Omlin, J., Esseiva, P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont, O., De Alencastro, L.F., 2014. Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Science of The Total Environment* 499, 319-326.

Fang, W., Peng, Y., Muir, D., Lin, J., Zhang, X., 2019. A critical review of synthetic chemicals in surface waters of the US, the EU and China. *Environment International* 131, 104994.

Fauvelle, V., Kaserzon, S.L., Montero, N., Lissalde, S., Allan, I.J., Mills, G., Mazzella, N., Mueller, J.F., Booij, K., 2017. Dealing with Flow Effects on the Uptake of Polar Compounds by Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 51, 2536-2537.

Fernández, D., Vermeirssen, E.L.M., Bandow, N., Muñoz, K., Schäfer, R.B., 2014. Calibration and field application of passive sampling for episodic exposure to polar organic pesticides in streams. *Environmental Pollution* 194, 196-202.

Gälli, R., Ort, C., Schärer, M., 2009. Micropolluants dans les eaux. Evaluation et réduction de la charge polluante des eaux usées urbaines. *Connaissance de l'environnement* 0917, 108.

Glanzmann, V., Booij, K., Reymond, N., Weyermann, C., Estoppey, N., 2022. Determining the Mass Transfer Coefficient of the Water Boundary Layer at the Surface of Aquatic Integrative Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 56, 6391-6398.

Gong, X., Li, K., Wu, C., Wang, L., Sun, H., 2018. Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 17, 23-33.

- Goumenou, M., Renieri, E.A., Petrakis, D., Nathanail, A.V., Kokaraki, V., Tsatsakis, A., 2021. Methods for environmental monitoring of pesticide exposure. *Exposure and Risk Assessment of Pesticide Use in Agriculture*. Elsevier, pp. 347-387.
- Gunold, R., Schafer, R.B., Paschke, A., Schuurmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ Pollut* 155, 52-60.
- Harman, C., Allan, I.J., Bäuerlein, P.S., 2011a. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology* 45, 9120-9121.
- Harman, C., Allan, I.J., Bäuerlein, P.S., 2011b. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers □ The PRC and the POCIS. ACS Publications.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738.
- Harman, C., Reid, M., Thomas, K.V., 2011c. In situ calibration of a passive sampling device for selected illicit drugs and their metabolites in wastewater, and subsequent year-long assessment of community drug usage. *Environmental science & technology* 45, 5676-5682.
- Harman, C., Tollefsen, K.-E., Bøyum, O., Thomas, K., Grung, M., 2008. Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 72, 1510-1516.
- Hayduk, W., Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal* 20, 611-615.
- Hirsch, R.M., Hamilton, P.A., T.L., M., 2006. U.S. Geological Survey perspective on water-quality monitoring and assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 512-518.
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology* 27, 2489-2496.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K. (Eds.), 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*, New York.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 36, 85-91.
- Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.
- Hyne, R.V., Aistrope, M., 2008. Calibration and field application of a solvent-based cellulose membrane passive sampling device for the monitoring of polar herbicides. *Chemosphere* 71, 611-620.

Jones, F.E., Harris, G.L., 1992. ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration. *J Res Natl Inst Stand Technol* 97, 335-340.

Jonker, M.T.O., van der Heijden, S.A., Kotte, M., Smedes, F., 2015. Quantifying the Effects of Temperature and Salinity on Partitioning of Hydrophobic Organic Chemicals to Silicone Rubber Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 49, 6791-6799.

Kestin, J., Sokolov, M., Wakeham, W.A., 1978. Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150°C . *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 7, 941-948.

Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Bjorklund Persson, L., 2000a. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487-495.

Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Björklund Persson, L., 2000b. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487-495.

Kwan, Q.Y., 1977. Inference of identity of source. PhD thesis, University of California, Berkeley.

Kwon, J.-H., Kim, M.-J., Kim, S.-J., 2012. Development of a new time-integrative sampler using in situ solvent extraction. *Chemosphere* 86, 190-197.

Langer, M., Junghans, M., Spycher, S., Koster, M., Baumgartner, C., Vermeissen, E., Werner, I., 2017. Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. *Aqua Gas* 97, 58-68.

Li, H., Vermeirssen, E.L.M., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 2461-2469.

Li, Y.-H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 703-714.

Lissalde, S., Charriau, A., Poulhier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects. *Talanta* 148, 572-582.

Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A* 1218, 1492-1502.

Lobpreis, T., Vrana, B., Dominiak, E., Dercová, K., Mills, G.A., Greenwood, R., 2008a. Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ Pollut* 153, 706-710.

- Lobpreis, T., Vrana, B., Dominiak, E., Dercová, K., Mills, G.A., Greenwood, R., 2008b. Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 153, 706-710.
- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1885-1895.
- Lohmann, R., Muir, D., Zeng, E.Y., Bao, L.-J., Allan, I.J., Arinaitwe, K., Booij, K., Helm, P., Kaserzon, S., Mueller, J.F., Shibata, Y., Smedes, F., Tsapakis, M., Wong, C.S., You, J., 2017. Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1060-1067.
- MacLeod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ Toxicol Chem* 26, 2517-2529.
- Malaj, E., von der Ohe, P.C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C.P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., Schäfer, R.B., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 9549-9554.
- Margot, P., 2014. Traçologie: la trace, vecteur fondamental de la police scientifique. *Rev. Int. Criminol. Police Tech. Sci.* 1, 72-97.
- Mayer, P., Tolls, J., Hermens, J.L., Mackay, D., 2003. Equilibrium sampling devices. *Environ Sci Technol* 37, 184A-191A.
- Mazzella, N., Coquery, M., Miege, C., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, J.L., Tixier, C., Lardy Fontan, S., 2011. Potential of passive samplers in compliance with the WFD, Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. *irstea*, p. 80.
- Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., 2008. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-550.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A* 1154, 42-51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F.o., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environmental science & technology* 44, 1713-1719.
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20-26.

Mills, G.A., Gravell, A., Vrana, B., Harman, C., Budzinski, H., Mazzella, N., Ocelka, T., 2014. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - an updated commentary on the current state of the art. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 369-373.

Morin, N.A.O., Mazzella, N., Arp, H.P.H., Randon, J., Camilleri, J., Wiest, L., Coquery, M., Miège, C., 2018. Kinetic accumulation processes and models for 43 micropollutants in “pharmaceutical” POCIS. *Science of The Total Environment* 615, 197-207.

Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Seiz, R., Pfefferli, H., Hollender, J., 2014. Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Research* 66, 411-422.

Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Research* 71, 306-317.

Mutzner, L., Bohren, C., Mangold, S., Bloem, S., Ort, C., 2020. Spatial Differences among Micropollutants in Sewer Overflows: A Multisite Analysis Using Passive Samplers. *Environmental Science & Technology* 54, 6584-6593.

Mutzner, L., Vermeirssen, E.L., Ort, C., 2019a. Passive samplers in sewers and rivers with highly fluctuating micropollutant concentrations—better than we thought. *Journal of hazardous materials* 361, 312-320.

Mutzner, L., Vermeirssen, E.L.M., Mangold, S., Maurer, M., Scheidegger, A., Singer, H., Booij, K., Ort, C., 2019b. Passive samplers to quantify micropollutants in sewer overflows: accumulation behaviour and field validation for short pollution events. *Water Research* 160, 350-360.

Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., Wasik, A., 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry* 381, 279-301.

Narváez Valderrama, J.F., Baek, K., Molina, F.J., Allan, I.J., 2016. Implications of observed PBDE diffusion coefficients in low density polyethylene and silicone rubber. *Environmental Science: Processes & Impacts* 18, 87-94.

Nyoni, H., Chimuka, L., Vrana, B., Cukrowska, E., 2011. Membrane assisted passive sampler for triazine compounds in water bodies—Characterization of environmental conditions and field performance. *Analytica Chimica Acta* 694, 75-82.

O'Brien, D.S., Chiswell, B., Mueller, J.F., 2009. A novel method for the in situ calibration of flow effects on a phosphate passive sampler. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 212-219.

O'Brien, D., Bartkow, M., Mueller, J.F., 2011a. Determination of deployment specific chemical uptake rates for SDB-RPD Empore disk using a passive flow monitor (PFM). *Chemosphere* 83, 1290-1295.

O'Brien, D., Hawker, D., Shaw, M., Mueller, J.F., 2011b. The performance of passive flow monitors and phosphate accumulating passive samplers when exposed to pulses in external water flow rate and/or external phosphate concentrations. *Environmental pollution* 159, 1435-1441.

Bibliographie

- O'Brien, D.S., Booij, K., Hawker, D.W., Mueller, J.F., 2011c. Method for the in Situ Calibration of a Passive Phosphate Sampler in Estuarine and Marine Waters. *Environmental Science & Technology* 45, 2871-2877.
- OFEV, O.f.d.l.e., 2013. *Le droit de l'environnement en bref, aperçu du droit fédéral de l'environnement*. Berne, p. 36.
- Opdyke, B.N., Gust, G., Ledwell, J.R., 1987. Mass transfer from smooth alabaster surfaces in turbulent flows. *Geophysical Research Letters* 14, 1131-1134.
- Petrie, B., Gravell, A., Mills, G.A., Youdan, J., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2016. In Situ Calibration of a New Chemcatcher Configuration for the Determination of Polar Organic Micropollutants in Wastewater Effluent. *Environ Sci Technol* 50, 9469-9478.
- Ribaux, O. (Ed.), 2014. *Police scientifique : Le renseignement par la trace*. PPUR, Lausanne.
- Ribaux, O., Margot, P., Julian, R., Kelty, S.F., 2013. Forensic Intelligence. in: Siegel, J.A., Saukko, P.J., Houck, M.M. (Eds.). *Encyclopedia of Forensic Sciences* (2e éd.). Academic Press, Waltham, pp. 298-302.
- Rossy, Q., Ioset, S., Dessimoz, D., Ribaux, O., 2013. Integrating forensic information in a crime intelligence database. *Forensic Sci Int* 230, 137-146.
- Roux, C., Bucht, R., Crispino, F., De Forest, P., Lennard, C., Margot, P., Miranda, M.D., NicDaeid, N., Ribaux, O., Ross, A., 2022. The Sydney declaration—Revisiting the essence of forensic science through its fundamental principles. *Forensic Science International*, 111182.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010a. Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803-1810.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010b. Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology* 44, 362-367.
- Salim, F., Górecki, T., 2019. Theory and modelling approaches to passive sampling. *Environmental Science: Processes & Impacts* 21, 1618-1641.
- Santschi, P.H., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Bowles, W., 1991. Measurements of diffusive sublayer thicknesses in the ocean by alabaster dissolution, and their implications for the measurements of benthic fluxes. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 96, 10641-10657.
- Santschi, P.H., Bower, P., Nyffeler, U.P., Azevedo, A., Broecker, W.S., 1983. Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer 1, 2. *Limnology and Oceanography* 28, 899-912.

Schreiner, V.C., Bakanov, N., Kattwinkel, M., Könemann, S., Kunz, S., Vermeirssen, E.L.M., Schäfer, R.B., 2020. Sampling rates for passive samplers exposed to a field-relevant peak of 42 organic pesticides. *Science of The Total Environment* 740, 140376.

Schwarzenbach, R., Egli, T., T.B., H., von Gunten, U., Wehrli, B., 2010. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources* 35, 109-136.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2016. *Environmental Organic Chemistry*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.

Schymanski, E.L., Singer, H.P., Longrée, P., Loos, M., Ruff, M., Stravs, M.A., Ripollés Vidal, C., Hollender, J., 2014. Strategies to Characterize Polar Organic Contamination in Wastewater: Exploring the Capability of High Resolution Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 48, 1811-1818.

Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2009. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* 75, 1-7.

Shaw, M., Mueller, J.F., 2009. Time Integrative Passive Sampling: How Well Do Chemcatchers Integrate Fluctuating Pollutant Concentrations? *Environmental Science & Technology* 43, 1443-1448.

Škodová, A., Prokeš, R., Šimek, Z., Vrana, B., 2016. In situ calibration of three passive samplers for the monitoring of steroid hormones in wastewater. *Talanta* 161, 405-412.

Smedes, F., 2019. SSP silicone-, lipid- and SPMD-water partition coefficients of seventy hydrophobic organic contaminants and evaluation of the water concentration calculator for SPMD. *Chemosphere* 223, 748-757.

Smedes, F., Booij, K., 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marines Environmental Sciences* 52.

Smedes, F., Geertsma, R.W., Zande, T.v.d., Booij, K., 2009. Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environmental Science & Technology* 43, 7047-7054.

Sobotka, J., Smedes, F., Vrana, B., 2022. Performance comparison of silicone and low-density polyethylene as passive samplers in a global monitoring network for aquatic organic contaminants. *Environmental Pollution* 302, 119050.

Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623-630.

Soedergren, A., 1987. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental science & technology* 21, 855-859.

Spycher, S., Mangold, S., Doppler, T., Junghans, M., Wittmer, I., Stamm, C., Singer, H., 2018. Pesticide Risks in Small Streams—How to Get as Close as Possible to the Stress Imposed on Aquatic Organisms. *Environmental Science & Technology* 52, 4526-4535.

Stephens, B.S., Kapernick, A., Eaglesham, G., Mueller, J., 2005. Aquatic Passive Sampling of Herbicides on Naked Particle Loaded Membranes: Accelerated Measurement and Empirical Estimation of Kinetic Parameters. *Environmental Science & Technology* 39, 8891-8897.

Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution* 136, 503-524.

Szöcs, E., Brinke, M., Karaoglan, B., Schäfer, R.B., 2017. Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. *Environmental Science & Technology* 51, 7378-7385.

Taylor, A.C., Fones, G.R., Vrana, B., Mills, G.A., 2019. Applications for Passive Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Water—A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-35.

Tcaciuc, A.P., Apell, J.N., Gschwend, P.M., 2015. Modeling the transport of organic chemicals between polyethylene passive samplers and water in finite and infinite bath conditions. *Environmental toxicology and chemistry* 34, 2739-2749.

Tran, A.T.K., Hyne, R.V., Doble, P., 2007. Calibration of a passive sampling device for time-integrated sampling of hydrophilic herbicides in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 435-443.

Urík, J., Vrana, B., 2019. An improved design of a passive sampler for polar organic compounds based on diffusion in agarose hydrogel. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 15273-15284.

Vermeirssen, E.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.-H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore™ SDB-RPS disks. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 119-128.

Vermeirssen, E.L.M., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H., Escher, B.I., 2009. Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research* 43, 903-914.

Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher. *Environmental Science & Technology* 46, 6759-6766.

Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2013. Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 5225-5236.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005a. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.

Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G., 2005b. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 612-620.

Bibliographie

Xing, Z., Chow, L., Rees, H., Meng, F., Li, S., Ernst, B., Benoy, G., Zha, T., Hewitt, L.M., 2013. Influences of Sampling Methodologies on Pesticide-Residue Detection in Stream Water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 64, 208-218.

Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Urbanowicz, M., Namieśnik, J., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 273-296.

ANNEXES

ANNEXES

Publication 1 : Supplementary information

Determining the mass transfer coefficient of the water boundary layer at the surface of aquatic integrative passive samplers

Vick Glanzmann^{a,*}, Kees Booij^b, Naomi Reymond^a, Céline Weyermann^a, Nicolas Estoppey^a

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, Batochime building, 1015 Lausanne, Switzerland

^b PaSOC, Greate Pierwei 25, 8821 LV Kimswerd, The Netherlands

* Corresponding author: Tel.: +41 21 692 46 54 ; Fax: +41 21 692 46 05 ; E-mail address: vick.glanzmann@unil.ch

Supporting Information

- S1: Additional information on channel system and housing
- S2: Choice of characteristic length in the Sh-Re-Sc relationship
- S3: Temperature correction for K_{sw} of PRCs
- S4: Data from experiments using alabaster dissolution at 11 and 20°C (experiments 1 and 2)
- S5: Data from experiments with PRC-spiked silicone at 11 and 20°C (experiments 3 and 4)

P1 S1: Additional information on channel system and housing

Figure S1.1: Example of sampler holder (extraction disk and PRC-spiked silicone)

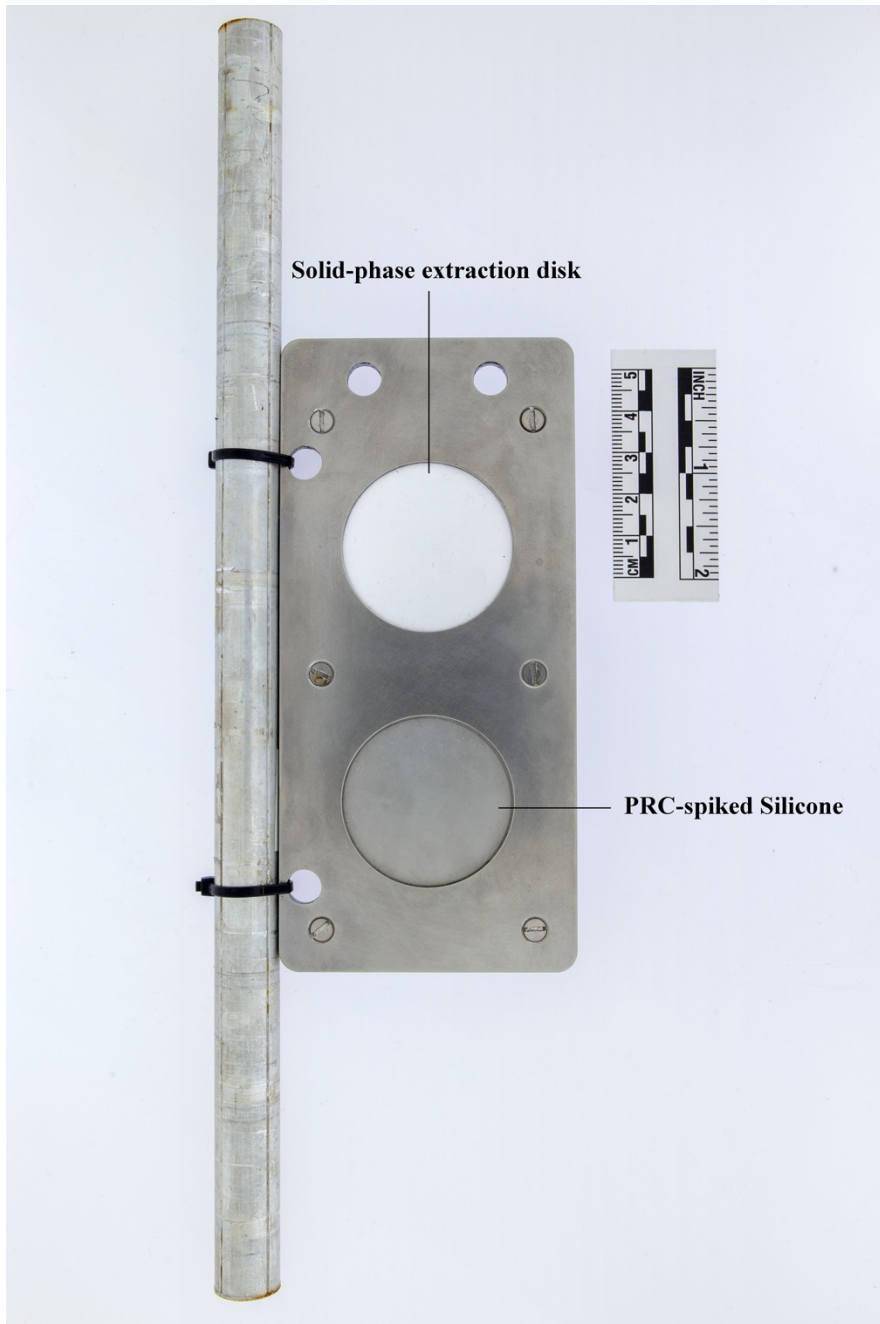


Figure S1.2: Channel system



Figure S1.3: Drawings of the housing

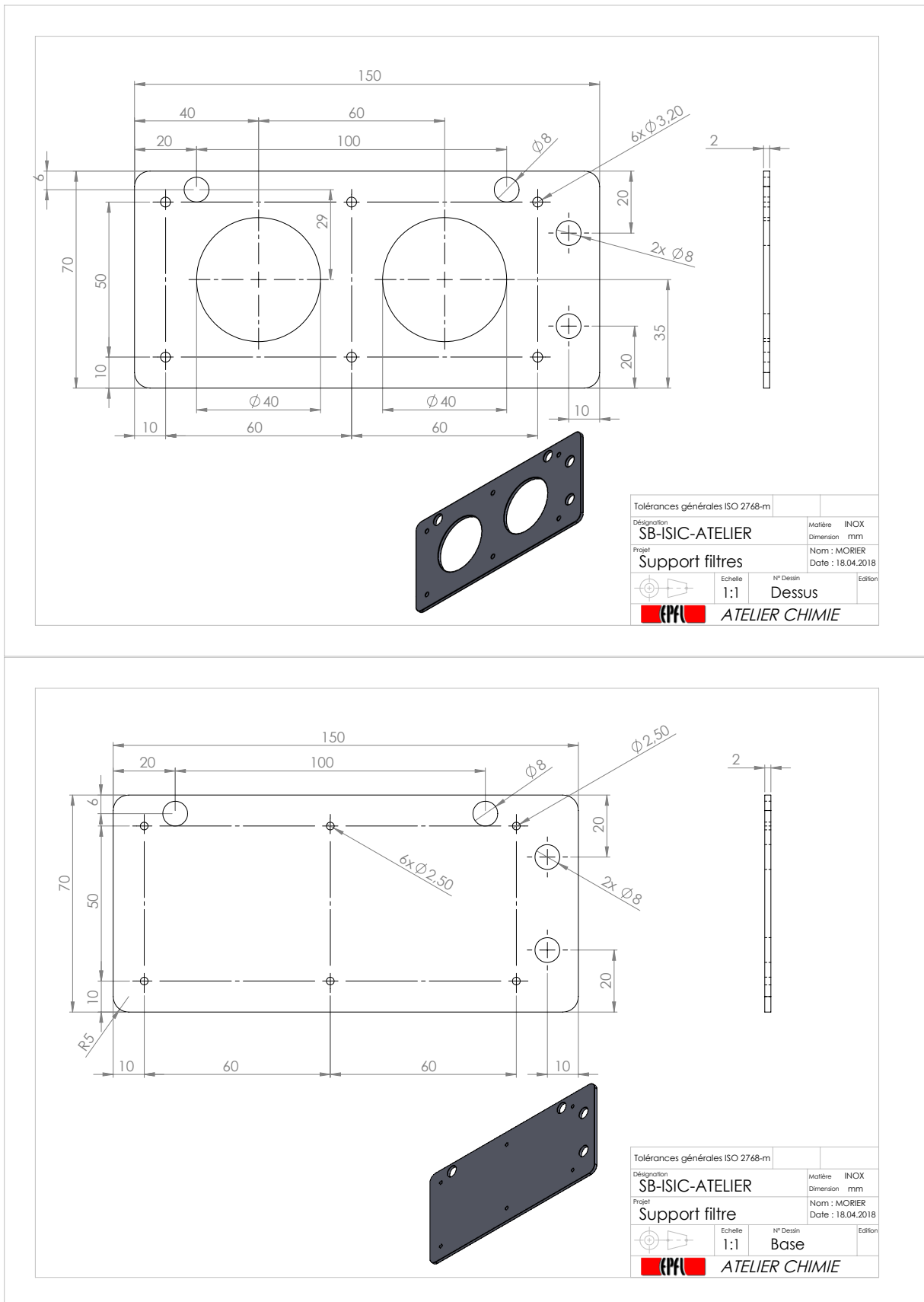


Figure S1.4: Alabaster housing

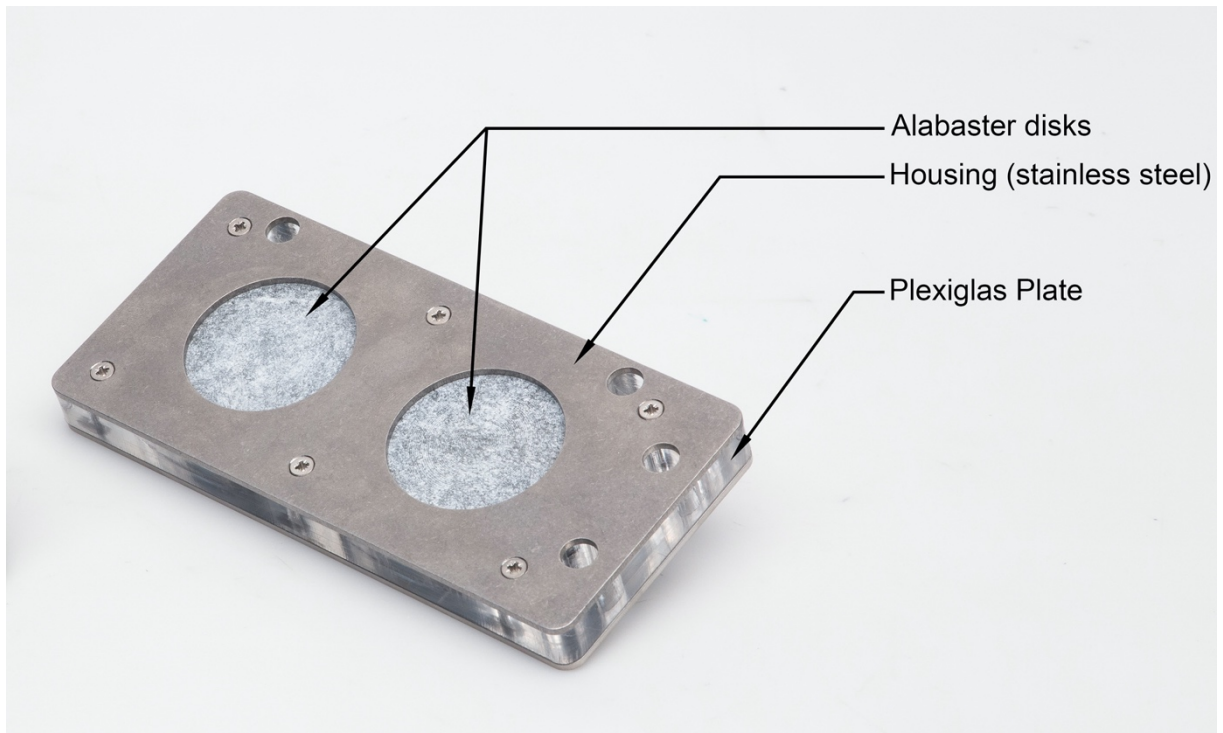


Figure S1.5: Silicone housings

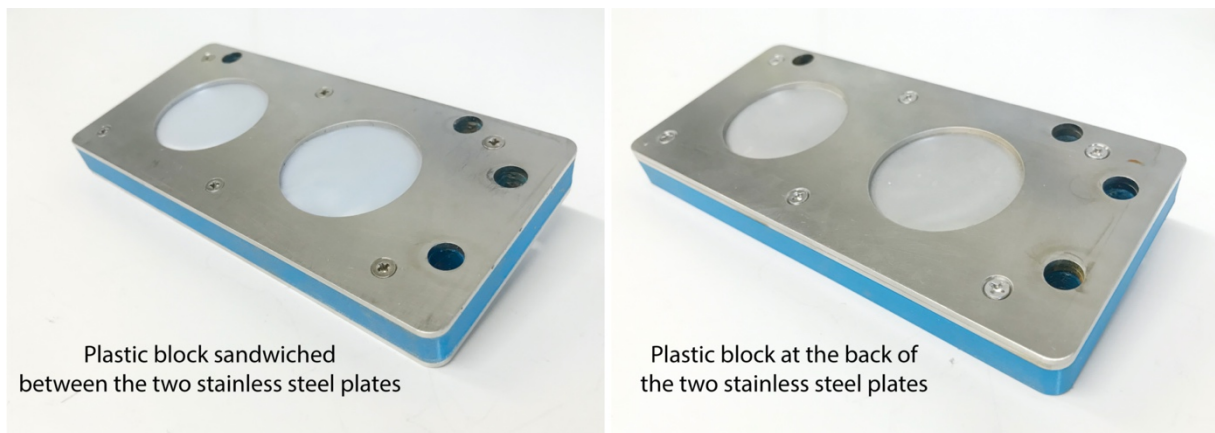
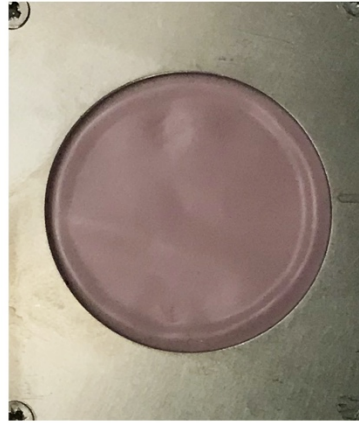


Figure S1.6: Silicone clamping



Silicone disk sandwiched between two stainless steel plates



Silicone disk sandwiched between one stainless steel plate and one plastic piece (with a teflon disk between silicone and plastic)



Silicone disk sandwiched between one stainless steel plate and one plastic piece (with a teflon disk between silicone and plastic)

P1 S2: Choice of characteristic length in the Sh-Re-Sc relationship

The relationship between Sh-Re-Sc (main text eq. 3) is an analytical solution for mass or heat transfer between a fluid under laminar flow and a rectangular surface of zero thickness and infinite width (Lienhard and Lienhard, 2020). The length parameter L in this relationship (see equation 2 in which it explicitly appears) is the exact distance downstream of the edge of the plate.

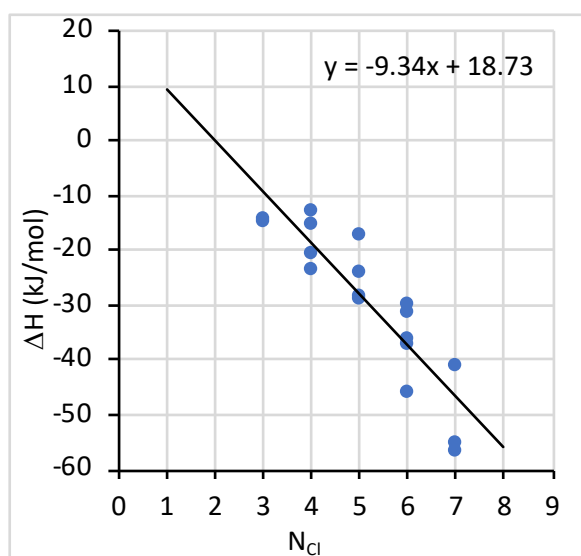
Two main issues must be considered when applying this equation to circular surfaces. First, the length of a circular surface in present study is not exactly defined, because it is largest in the middle (equal to the diameter) and smaller toward the sides. The effective length of the flow lines over the plate is therefore somewhere between zero and the plate diameter. Second, concentration gradients parallel to the surface may develop because the concentration boundary layer in the middle has a greater thickness than at the sides. Rather than finding an analytical solution for circular surfaces, we set out to see if a minor adaptation of main text eq. 3 can give an adequate description of mass transfer.

To apply main text eq. 3 to circular surfaces the concept of characteristic length is used. This concept is often applied in engineering problems when the actual geometry of a system differs from the geometry for which an exact solution is derived. A common approach for three-dimensional geometries is to define characteristic length as the ratio between volume and surface area (Hahn and Özişik, 2012; Bird et al., 2002). Various choices are possible for two-dimensional geometries: area divided by diameter (d), area divided by perimeter, or square root of surface area. For circular surfaces $\text{area/diameter} = \pi d/4 \approx 0.79d$, $\text{area/perimeter} = d/4 = 0.25 d$, and $\text{square root of surface area} = d \sqrt{(\pi/4)} \approx 0.89 d$. For either choice the characteristic length is proportional to (but smaller than) the diameter, which makes sense. The best choice depends on the extent to which the adopted characteristic length agrees with the experimental data. For present study it does not really matter because main text eq. 3 is fitted to the experimental data, using the proportionality constant as an adjustable parameter. For further information on the characteristic length concept we suggest an internet search on this keyword.

P1 S3: Temperature correction for K_{sw} of PRCs

K_{sw} are usually determined at 20 °C in the literature (Smedes et al., 2009; Smedes, 2019). As experiment 3 was conducted at 11 °C, it was necessary to apply temperature correction on K_{sw} . Jonker et al. (2015) reported K_{sw} at different temperatures for PCBs 18, 28, 52, 72, 103, 66, 155, 101, 77, 118, 153, 138, 126, 187, 156, 180, 169 and 170, using Altesil translucent silicone.

To apply this correction method to PRCs with SSP-M823 silicone, it was assumed that enthalpies of phase transfer (ΔH_{sw}) for Altesil silicone and SSP-M823 are the same. Enthalpies of phase transfer were fitted as a linear function of the degree of chlorination (see graph below). The regression equation was used to calculate ΔH_{sw} of the PRCs.



The resulting ΔH_{sw} was used to calculate K_{sw2} at temperature T_2 (11°C) from K_{sw1} at temperature T_1 (20°C) using the Van 't Hoff equation.

$$\log K_{sw2} = \log K_{sw1} - \frac{\Delta H_{sw}}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

P1 S4: Data from experiments using alabaster dissolution at 11 and 20°C

Table S4.1 Experiment 1, alabaster dissolution at 11°C

| <u>Channel</u> | <u>Position</u> | <u>k_w CaSO₄ 1 (μm/s)</u> | <u>k_w CaSO₄ 2 (μm/s)</u> | <u>k_w CaSO₄ 3 (μm/s)</u> | <u>Mean (μm/s)</u> |
|------------------|-----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
| Channel 1 | 1_1 | 4.30 | | | 4.30 |
| | 1_2 | 3.61 | | | 3.61 |
| | 1_3 | 3.38 | | | 3.38 |
| | 1_4 | 3.31 | | | 3.31 |
| | 1_5 | 3.00 | | | 3.00 |
| | 1_6 | 2.97 | | | 2.97 |
| | 1_7 | 2.79 | | | 2.79 |
| | 1_8 | 2.91 | | | 2.91 |
| | 1_9 | 3.06 | | | 3.06 |
| | 1_10 | 3.16 | | | 3.16 |
| | 1_11 | 3.20 | | | 3.20 |
| | 1_12 | 3.22 | | | 3.22 |
| Channel 2 | 2_1 | 6.90 | 6.76 | 6.94 | 6.87 |
| | 2_2 | 5.95 | 5.51 | 5.87 | 5.78 |
| | 2_3 | 5.71 | 5.39 | 5.70 | 5.60 |
| | 2_4 | 5.53 | 5.30 | 5.62 | 5.48 |
| | 2_5 | 5.60 | 5.44 | 5.63 | 5.56 |
| | 2_6 | 5.54 | 5.22 | 5.57 | 5.44 |
| | 2_7 | 5.76 | 5.58 | 5.61 | 5.65 |
| | 2_8 | 5.60 | 5.35 | 5.50 | 5.48 |
| | 2_9 | 5.81 | 5.71 | 6.16 | 5.89 |
| | 2_10 | 5.82 | 5.59 | 5.86 | 5.76 |
| | 2_11 | 6.09 | 5.80 | 6.30 | 6.06 |
| | 2_12 | 6.03 | 5.83 | 6.10 | 5.99 |
| Channel 3 | 3_1 | 10.4 | 10.7 | 10.4 | 10.5 |
| | 3_2 | 9.33 | 9.60 | 9.54 | 9.49 |
| | 3_3 | 9.53 | 9.67 | 9.38 | 9.53 |
| | 3_4 | 9.22 | 9.40 | 9.71 | 9.44 |
| | 3_5 | 10.1 | 9.46 | 9.33 | 9.62 |
| | 3_6 | 9.55 | 9.52 | 9.38 | 9.48 |
| | 3_7 | 9.85 | 9.88 | 9.67 | 9.80 |
| | 3_8 | 9.81 | 9.45 | 9.35 | 9.54 |
| | 3_9 | 9.97 | 9.83 | 9.52 | 9.77 |
| | 3_10 | 9.73 | 10.1 | 9.50 | 9.77 |
| | 3_11 | 10.2 | 10.2 | 10.1 | 10.2 |
| | 3_12 | 10.3 | 9.83 | 9.82 | 9.98 |
| Channel 4 | 4_1 | 15.2 | 16.4 | 16.0 | 15.9 |
| | 4_2 | 13.8 | 14.7 | 15.0 | 14.5 |
| | 4_3 | 13.2 | 13.9 | 13.7 | 13.6 |
| | 4_4 | 13.1 | 14.6 | 14.9 | 14.2 |
| | 4_5 | 13.4 | 14.5 | 13.9 | 13.9 |
| | 4_6 | 13.3 | 14.4 | 13.9 | 13.9 |
| | 4_7 | 13.5 | 14.7 | 14.0 | 14.0 |
| | 4_8 | 13.3 | 14.1 | 14.1 | 13.8 |
| | 4_9 | 13.8 | 15.0 | 14.6 | 14.4 |
| | 4_10 | 13.8 | 15.0 | 14.1 | 14.3 |
| | 4_11 | 14.2 | 15.3 | 14.6 | 14.7 |
| | 4_12 | 14.0 | 15.3 | 14.6 | 14.6 |

Table S4.2 Experiment 2, alabaster dissolution at 20°C

| Channel | Position | k_w CaSO₄ (μm/s) |
|------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| Channel 1 | 1_3 | 3.90 |
| | 1_4 | 3.81 |
| | 1_5 | 3.70 |
| | 1_6 | 3.68 |
| Channel 2 | 2_1 | 7.46 |
| | 2_2 | 7.17 |
| | 2_3 | 7.29 |
| | 2_4 | 7.39 |
| Channel 3 | 3_1 | 12.2 |
| | 3_2 | 11.8 |
| | 3_3 | 12.1 |
| | 3_4 | 12.0 |
| Channel 4 | 4_1 | 16.8 |
| | 4_2 | 17.0 |
| | 4_3 | 17.0 |
| | 4_4 | 16.5 |

P1 S5: Data from experiments with PRC-spiked silicone at 11 and 20°C

Table S5.1 Retained fractions at 11°C (experiment 3)

| Data File | | | BIPH-d10 | PRC-CB1 | PRC-CB2 | PRC-CB3 | PRC-CB10 | PRC-CB14 | PRC-CB2 | PRC-CB30 | PRC-CB50 | PRC-CB55 | PRC-CB78 | PRC-CB104 | PRC-CB145 | PRC-CB204 |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Retained fractions | 1_01_01 | Channel 1, position 1 | 0.009 | 0.237 | 0.338 | 0.331 | 0.617 | 0.876 | 0.962 | 0.942 | 1.003 | 1.025 | 1.075 | 1.061 | 1.020 | 1.023 |
| | 1_02_01 | Channel 1, position 2 | 0.009 | 0.241 | 0.321 | 0.337 | 0.615 | 0.849 | 0.911 | 0.905 | 0.953 | 0.988 | 1.015 | 0.982 | 1.006 | 0.986 |
| | 1_03_01 | Channel 1, position 3 | 0.008 | 0.245 | 0.312 | 0.336 | 0.606 | 0.825 | 0.896 | 0.862 | 0.941 | 0.969 | 1.018 | 0.962 | 0.959 | 0.947 |
| | 1_04_01 | Channel 1, position 4 | 0.007 | 0.232 | 0.331 | 0.322 | 0.598 | 0.817 | 0.884 | 0.859 | 0.927 | 0.961 | 1.019 | 0.964 | 0.942 | 0.919 |
| | 1_05_01 | Channel 1, position 5 | 0.008 | 0.223 | 0.309 | 0.313 | 0.590 | 0.794 | 0.850 | 0.853 | 0.884 | 0.941 | 0.980 | 0.920 | 0.919 | 0.927 |
| | 1_06_01 | Channel 1, position 6 | 0.013 | 0.298 | 0.339 | 0.387 | 0.663 | 0.866 | 0.920 | 0.917 | 0.962 | 1.003 | 1.040 | 0.987 | 0.983 | 0.976 |
| | 2_01_01 | Channel 2, position 1 | 0.004 | 0.099 | 0.143 | 0.204 | 0.407 | 0.813 | 0.917 | 0.869 | 0.999 | 1.116 | 1.144 | 1.171 | 1.086 | 1.098 |
| | 2_02_01 | Channel 2, position 2 | 0.004 | 0.098 | 0.040 | 0.183 | 0.429 | 0.762 | 0.798 | 0.779 | 0.841 | 1.056 | 1.017 | 1.004 | 0.986 | 0.941 |
| | 2_03_01 | Channel 2, position 3 | 0.003 | 0.057 | 0.056 | 0.107 | 0.358 | 0.708 | 0.745 | 0.746 | 0.840 | 0.981 | 1.019 | 1.032 | 0.961 | 0.933 |
| | 2_04_01 | Channel 2, position 4 | 0.004 | 0.119 | 0.054 | 0.207 | 0.465 | 0.774 | 0.804 | 0.785 | 0.878 | 1.035 | 1.084 | 1.031 | 0.985 | 0.971 |
| | 2_05_01 | Channel 2, position 5 | 0.003 | 0.066 | 0.038 | 0.122 | 0.404 | 0.712 | 0.766 | 0.741 | 0.883 | 0.949 | 1.013 | 0.942 | 0.927 | 0.943 |
| | 2_06_01 | Channel 2, position 6 | 0.004 | 0.110 | 0.055 | 0.189 | 0.443 | 0.743 | 0.820 | 0.776 | 0.885 | 0.962 | 0.995 | 0.964 | 0.977 | 0.963 |
| | 3_01_01 | Channel 3, position 1 | 0.002 | 0.018 | 0.043 | 0.049 | 0.168 | 0.517 | 0.664 | 0.591 | 0.793 | 0.898 | 0.951 | 1.004 | 0.937 | 0.923 |
| | 3_01_02 | Channel 3, position 1 | 0.002 | 0.029 | 0.078 | 0.069 | 0.213 | 0.568 | 0.746 | 0.691 | 0.852 | 0.907 | 0.979 | 0.928 | 0.933 | 0.922 |
| | 3_02_01 | Channel 3, position 2 | 0.003 | 0.032 | 0.067 | 0.086 | 0.239 | 0.639 | 0.780 | 0.690 | 0.875 | 0.967 | 0.987 | 1.099 | 0.989 | 0.986 |
| | 3_02_02 | Channel 3, position 2 | 0.003 | 0.071 | 0.149 | 0.144 | 0.345 | 0.702 | 0.850 | 0.804 | 0.920 | 0.992 | 1.053 | 0.998 | 0.968 | 0.990 |
| | 3_03_01 | Channel 3, position 3 | 0.003 | 0.031 | 0.066 | 0.080 | 0.241 | 0.626 | 0.752 | 0.692 | 0.859 | 0.973 | 1.009 | 0.936 | 1.010 | 0.968 |
| | 3_03_02 | Channel 3, position 3 | 0.002 | 0.014 | 0.020 | 0.030 | 0.267 | 0.619 | 0.791 | 0.730 | 0.870 | 0.958 | 1.029 | 0.948 | 0.946 | 0.960 |
| | 3_04_01 | Channel 3, position 4 | 0.002 | 0.030 | 0.065 | 0.078 | 0.223 | 0.595 | 0.686 | 0.636 | 0.791 | 0.920 | 0.945 | 0.913 | 0.943 | 0.939 |
| | 3_04_02 | Channel 3, position 4 | 0.002 | 0.054 | 0.126 | 0.116 | 0.296 | 0.635 | 0.789 | 0.745 | 0.864 | 0.936 | 1.017 | 0.940 | 0.941 | 0.929 |
| | 3_05_01 | Channel 3, position 5 | 0.003 | 0.020 | 0.043 | 0.057 | 0.199 | 0.569 | 0.741 | 0.648 | 0.868 | 0.928 | 0.971 | 0.943 | 0.981 | 0.990 |
| | 3_05_02 | Channel 3, position 5 | 0.002 | 0.043 | 0.110 | 0.096 | 0.283 | 0.647 | 0.803 | 0.757 | 0.873 | 0.984 | 1.075 | 0.963 | 0.955 | 0.948 |
| | 3_06_01 | Channel 3, position 6 | 0.003 | 0.032 | 0.053 | 0.078 | 0.235 | 0.591 | 0.767 | 0.683 | 0.897 | 0.926 | 0.975 | 1.011 | 0.964 | 0.941 |
| | 3_06_02 | Channel 3, position 6 | 0.003 | 0.051 | 0.128 | 0.113 | 0.280 | 0.636 | 0.789 | 0.735 | 0.857 | 0.970 | 1.055 | 0.891 | 0.929 | 0.942 |
| 4_01_01 | Channel 4, position 1 | 0.002 | 0.009 | 0.016 | 0.026 | 0.116 | 0.490 | 0.691 | 0.596 | 0.908 | 0.942 | 0.972 | 1.012 | 0.975 | 0.989 | |
| 4_01_02 | Channel 4, position 1 | 0.001 | 0.006 | 0.011 | 0.015 | 0.063 | 0.343 | 0.578 | 0.496 | 0.784 | 0.874 | 0.967 | 0.928 | 0.978 | 0.991 | |
| 4_02_01 | Channel 4, position 2 | 0.002 | 0.009 | 0.013 | 0.022 | 0.144 | 0.516 | 0.714 | 0.599 | 0.864 | 0.899 | 0.955 | 0.918 | 0.955 | 0.962 | |
| 4_02_02 | Channel 4, position 2 | 0.001 | 0.005 | 0.008 | 0.013 | 0.054 | 0.319 | 0.552 | 0.465 | 0.739 | 0.824 | 0.898 | 0.898 | 0.898 | 0.839 | |
| 4_03_01 | Channel 4, position 3 | 0.002 | 0.008 | 0.010 | 0.016 | 0.091 | 0.399 | 0.658 | 0.509 | 0.820 | 0.850 | 0.936 | 0.887 | 0.957 | 0.927 | |
| 4_03_02 | Channel 4, position 3 | 0.002 | 0.015 | 0.026 | 0.040 | 0.155 | 0.497 | 0.693 | 0.628 | 0.816 | 0.876 | 0.942 | 0.911 | 0.911 | 0.979 | |
| 4_04_01 | Channel 4, position 4 | 0.002 | 0.008 | 0.013 | 0.020 | 0.145 | 0.515 | 0.747 | 0.603 | 0.895 | 0.920 | 0.982 | 0.938 | 0.983 | 0.984 | |
| 4_04_02 | Channel 4, position 4 | 0.002 | 0.022 | 0.054 | 0.064 | 0.186 | 0.536 | 0.725 | 0.663 | 0.847 | 0.901 | 0.955 | 0.920 | 0.863 | 0.863 | |
| 4_05_01 | Channel 4, position 5 | 0.002 | 0.009 | 0.015 | 0.023 | 0.117 | 0.470 | 0.671 | 0.545 | 0.837 | 0.890 | 0.960 | 0.888 | 0.928 | 0.949 | |
| 4_05_02 | Channel 4, position 5 | 0.001 | 0.020 | 0.048 | 0.060 | 0.183 | 0.544 | 0.756 | 0.680 | 0.873 | 0.944 | 1.000 | 0.961 | 0.961 | 1.033 | |
| 4_06_01 | Channel 4, position 6 | 0.002 | 0.014 | 0.021 | 0.033 | 0.157 | 0.535 | 0.757 | 0.609 | 0.923 | 0.899 | 0.957 | 0.904 | 0.935 | 0.931 | |
| 4_06_02 | Channel 4, position 6 | 0.001 | 0.019 | 0.050 | 0.057 | 0.178 | 0.522 | 0.721 | 0.660 | 0.842 | 0.902 | 0.966 | 0.914 | 0.914 | 0.848 | |

Table S5.2 Retained fractions at 20°C (experiment 4a)

| Data File | | | BIPH-d10 | PRC-CB1 | PRC-CB2 | PRC-CB3 | PRC-CB10 | PRC-CB14 | PRC-CB21 | PRC-CB30 | PRC-CB50 | PRC-CB55 | PRC-CB78 | PRC-CB104 | PRC-CB145 | PRC-CB204 |
|--------------------|------|-----------------------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Retained fractions | 1_01 | Channel 1, position 1 | 0.003 | 0.084 | 0.090 | 0.148 | 0.476 | 0.790 | 0.920 | 0.923 | 1.029 | 1.063 | 1.126 | 1.069 | 1.089 | 1.040 |
| | 1_02 | Channel 1, position 2 | 0.002 | 0.037 | 0.026 | 0.050 | 0.416 | 0.722 | 0.834 | 0.847 | 0.929 | 0.923 | 0.947 | 0.959 | 0.945 | 0.949 |
| | 1_03 | Channel 1, position 3 | 0.002 | 0.039 | 0.023 | 0.049 | 0.425 | 0.751 | 0.844 | 0.869 | 0.935 | 0.918 | 0.977 | 0.944 | 0.933 | 0.937 |
| | 1_04 | Channel 1, position 4 | 0.003 | 0.109 | 0.097 | 0.162 | 0.517 | 0.804 | 0.880 | 0.914 | 0.966 | 0.973 | 1.013 | 1.011 | 1.029 | 1.010 |
| | 2_01 | Channel 2, position 1 | 0.002 | 0.030 | 0.045 | 0.068 | 0.275 | 0.650 | 0.774 | 0.800 | 0.928 | 0.937 | 0.988 | 0.978 | 0.971 | 0.994 |
| | 2_02 | Channel 2, position 2 | 0.001 | 0.025 | 0.048 | 0.060 | 0.285 | 0.610 | 0.745 | 0.754 | 0.866 | 0.922 | 1.017 | 0.907 | 0.916 | 0.907 |
| | 2_03 | Channel 2, position 3 | 0.002 | 0.026 | 0.041 | 0.060 | 0.257 | 0.636 | 0.808 | 0.811 | 0.957 | 0.931 | 0.999 | 0.968 | 0.975 | 0.950 |
| | 2_04 | Channel 2, position 4 | 0.002 | 0.016 | 0.030 | 0.043 | 0.272 | 0.650 | 0.818 | 0.823 | 0.966 | 0.958 | 1.040 | 0.986 | 0.972 | 0.953 |
| | 3_01 | Channel 3, position 1 | 0.001 | 0.007 | 0.014 | 0.020 | 0.087 | 0.381 | 0.596 | 0.568 | 0.815 | 0.866 | 0.969 | 0.932 | 0.959 | 0.974 |
| | 3_02 | Channel 3, position 2 | 0.001 | 0.010 | 0.020 | 0.028 | 0.119 | 0.496 | 0.726 | 0.688 | 0.913 | 0.936 | 1.010 | 0.979 | 1.013 | 1.012 |
| | 3_03 | Channel 3, position 3 | 0.001 | 0.006 | 0.010 | 0.014 | 0.078 | 0.405 | 0.617 | 0.608 | 0.825 | 0.849 | 0.906 | 0.942 | 0.977 | 0.990 |
| | 3_04 | Channel 3, position 4 | 0.001 | 0.008 | 0.016 | 0.023 | 0.101 | 0.462 | 0.662 | 0.644 | 0.841 | 0.857 | 0.915 | 0.937 | 0.966 | 0.938 |
| | 4_01 | Channel 4, position 1 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.012 | 0.136 | 0.355 | 0.291 | 0.631 | 0.716 | 0.843 | 0.806 | 0.902 | 0.911 |
| | 4_02 | Channel 4, position 2 | 0.001 | 0.003 | 0.006 | 0.009 | 0.031 | 0.298 | 0.528 | 0.494 | 0.780 | 0.792 | 0.870 | 0.897 | 0.946 | 0.950 |
| | 4_03 | Channel 4, position 3 | 0.001 | 0.003 | 0.007 | 0.010 | 0.037 | 0.321 | 0.568 | 0.522 | 0.824 | 0.811 | 0.869 | 0.952 | 1.009 | 1.001 |
| | 4_04 | Channel 4, position 4 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.005 | 0.023 | 0.248 | 0.485 | 0.432 | 0.735 | 0.767 | 0.824 | 0.876 | 0.932 | 0.937 |

Table S5.3 Retained fractions at 20°C (experiment 4b)

| | | | BIPH-d10 | PRC-CB1 | PRC-CB2 | PRC-CB3 | PRC-CB10 | PRC-CB14 | PRC-CB21 | PRC-CB30 | PRC-CB50 | PRC-CB55 | PRC-CB78 | PRC-CB104 | PRC-CB145 | PRC-CB204 |
|--------------------|------|-----------------------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Retained fractions | 1_01 | Channel 1, position 1 | 0.005 | 0.153 | 0.246 | 0.230 | 0.486 | 0.840 | 0.878 | 0.979 | 0.962 | 1.009 | 1.025 | 1.004 | 1.006 | 0.997 |
| | 1_02 | Channel 1, position 2 | 0.005 | 0.158 | 0.288 | 0.255 | 0.472 | 0.759 | 0.867 | 0.858 | 0.942 | 0.980 | 1.006 | 0.982 | 0.979 | 0.971 |
| | 1_03 | Channel 1, position 3 | 0.006 | 0.166 | 0.271 | 0.251 | 0.491 | 0.765 | 0.845 | 0.883 | 0.926 | 0.940 | 0.960 | 0.958 | 0.953 | 0.951 |
| | 1_04 | Channel 1, position 4 | 0.007 | 0.192 | 0.299 | 0.284 | 0.541 | 0.827 | 0.910 | 0.944 | 0.986 | 1.013 | 1.009 | 1.013 | 1.024 | 1.029 |
| | 2_01 | Channel 2, position 1 | 0.003 | 0.048 | 0.126 | 0.119 | 0.274 | 0.648 | 0.834 | 0.734 | 0.960 | 0.991 | 1.025 | 0.981 | 0.989 | 1.007 |
| | 2_02 | Channel 2, position 2 | 0.003 | 0.069 | 0.152 | 0.135 | 0.337 | 0.720 | 0.823 | 0.886 | 0.936 | 0.954 | 0.964 | 0.974 | 0.984 | 1.013 |
| | 2_03 | Channel 2, position 3 | 0.003 | 0.055 | 0.142 | 0.127 | 0.262 | 0.624 | 0.784 | 0.697 | 0.891 | 0.922 | 0.969 | 0.918 | 0.916 | 0.924 |
| | 2_04 | Channel 2, position 4 | 0.003 | 0.071 | 0.161 | 0.144 | 0.336 | 0.687 | 0.821 | 0.822 | 0.930 | 0.963 | 0.996 | 0.963 | 0.969 | 0.979 |
| | 3_01 | Channel 3, position 1 | 0.002 | 0.013 | 0.046 | 0.038 | 0.120 | 0.460 | 0.695 | 0.624 | 0.887 | 0.921 | 0.970 | 0.958 | 0.964 | 0.983 |
| | 3_02 | Channel 3, position 2 | 0.002 | 0.011 | 0.040 | 0.032 | 0.109 | 0.452 | 0.631 | 0.631 | 0.811 | 0.861 | 0.915 | 0.898 | 0.908 | 0.918 |
| | 3_03 | Channel 3, position 3 | 0.002 | 0.012 | 0.037 | 0.031 | 0.121 | 0.497 | 0.654 | 0.704 | 0.829 | 0.858 | 0.877 | 0.917 | 0.937 | 0.967 |
| | 3_04 | Channel 3, position 4 | 0.002 | 0.012 | 0.034 | 0.028 | 0.125 | 0.494 | 0.661 | 0.708 | 0.855 | 0.855 | 0.879 | 0.934 | 0.974 | 0.967 |
| | 4_01 | Channel 4, position 1 | 0.001 | 0.004 | 0.013 | 0.012 | 0.057 | 0.351 | 0.579 | 0.562 | 0.812 | 0.837 | 0.887 | 0.908 | 0.946 | 0.978 |
| | 4_02 | Channel 4, position 2 | 0.001 | 0.005 | 0.015 | 0.013 | 0.058 | 0.365 | 0.593 | 0.575 | 0.835 | 0.871 | 0.918 | 0.938 | 0.975 | 1.001 |
| | 4_03 | Channel 4, position 3 | 0.001 | 0.004 | 0.009 | 0.009 | 0.044 | 0.339 | 0.558 | 0.578 | 0.806 | 0.845 | 0.882 | 0.939 | 0.983 | 0.995 |
| | 4_04 | Channel 4, position 4 | 0.001 | 0.004 | 0.012 | 0.010 | 0.043 | 0.300 | 0.525 | 0.491 | 0.756 | 0.787 | 0.844 | 0.850 | 0.902 | 0.918 |

Figure S5.4 Sh versus $Re^{1/2} Sc^{1/3}$

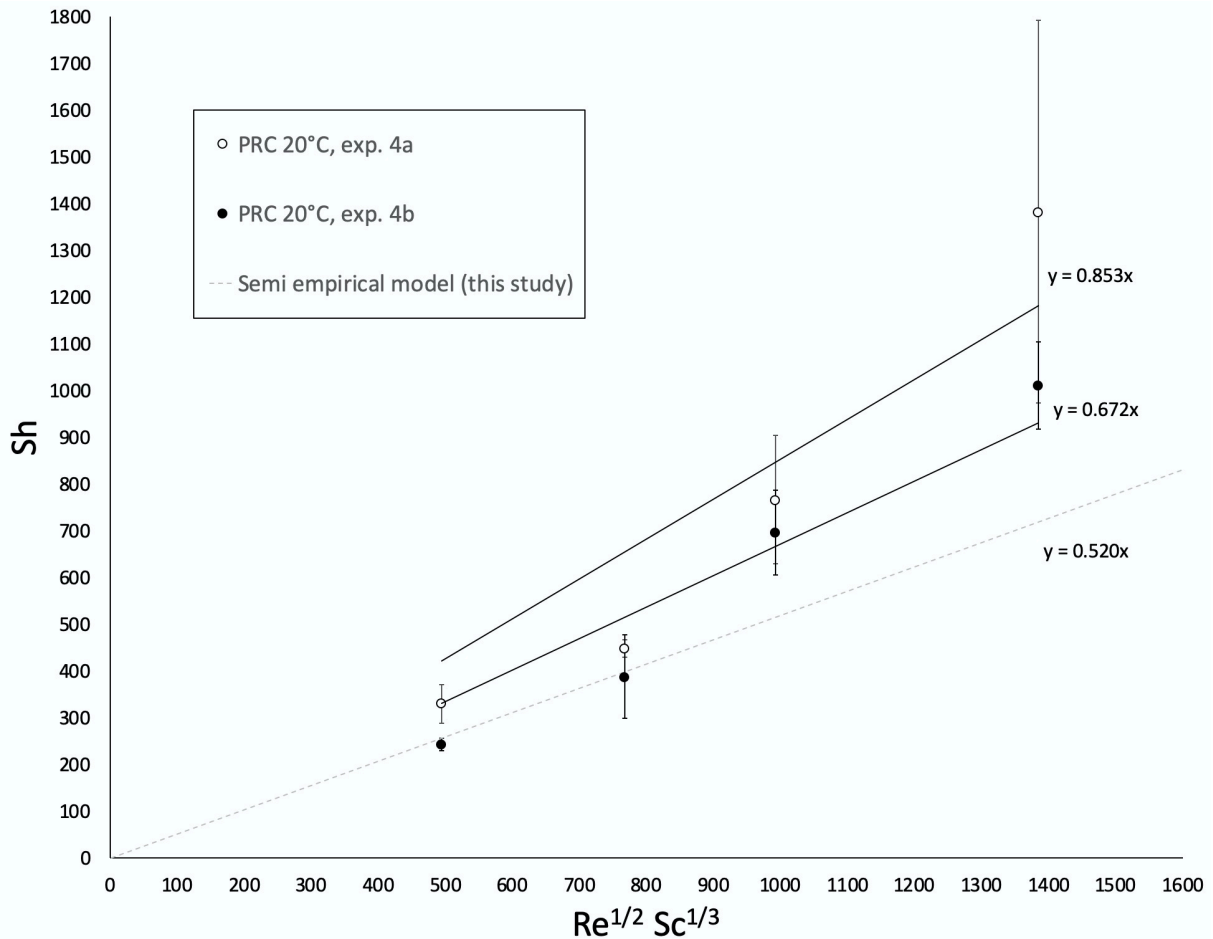


Table S5.5 Used K_{sw}

K_{sw} values at 20 °C are from Smedes (2019). Values at 11 °C are temperature corrected, as outlined in section S3.

| PRC | Number of Cl | 20 °C | 11 °C |
|----------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| | | $\log K_{sw}$ (L/kg) | $\log K_{sw}$ (L/kg) |
| Biph D10 | 0 | 3.45 | 3.34 |
| PCB1 | 1 | 4.04 | 3.99 |
| PCB2 | 1 | 4.18 | 4.13 |
| PCB3 | 1 | 4.15 | 4.10 |
| PCB10 | 2 | 4.35 | 4.35 |
| PCB14 | 2 | 4.81 | 4.81 |
| PCB21 | 3 | 5.14 | 5.19 |
| PCB30 | 3 | 5.01 | 5.06 |
| PCB50 | 4 | 5.43 | 5.54 |
| PCB55 | 4 | 5.73 | 5.84 |
| PCB78 | 4 | 5.69 | 5.80 |
| PCB104 | 5 | 5.88 | 6.04 |
| PCB145 | 6 | 6.44 | 6.65 |
| PCB204 | 8 | 7.43 | 7.75 |

Publication 2 : Supplementary information

An Improved Chemcatcher-based Method for the Integrative Passive Sampling of 44 Hydrophilic Micropollutants in Surface Water – Part A: Calibration under Four Controlled Hydrodynamic Conditions

Vick Glanzmann ^{a,*}, Naomi Reymond ^a, Céline Weyermann ^a, Nicolas Estoppey ^{a,b}

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, Batochime building, 1015 Lausanne, Switzerland

^b Norwegian Geotechnical Institute, Sandakerveien 140, 0484 Oslo, Norway

* Corresponding author : Tel. : +41 21 692 46 00 ; E-mail address : vick.glanzmann@unil.ch

Supporting Information

S1: Additional information on sampler holder and deployment in the channel system

S2: LC-MS/MS Method parameters, MRM transitions, and LOQ

S3: Concentrations in the channel system during calibration experiment

S4: Diffusion model parameters

S5: Uptake by SDB-RPS disks during the calibration experiment

S6: Determined sampling rates

S7: Comparison of sampling rates with literature data

S8: $k_w - R_S$ relationships

P2 S1: Additional information on sampler holder and deployment in the channel system

Figure S1.1: Example of sampler holder deployed in the rivers (extraction disk and PRC-spiked silicone).

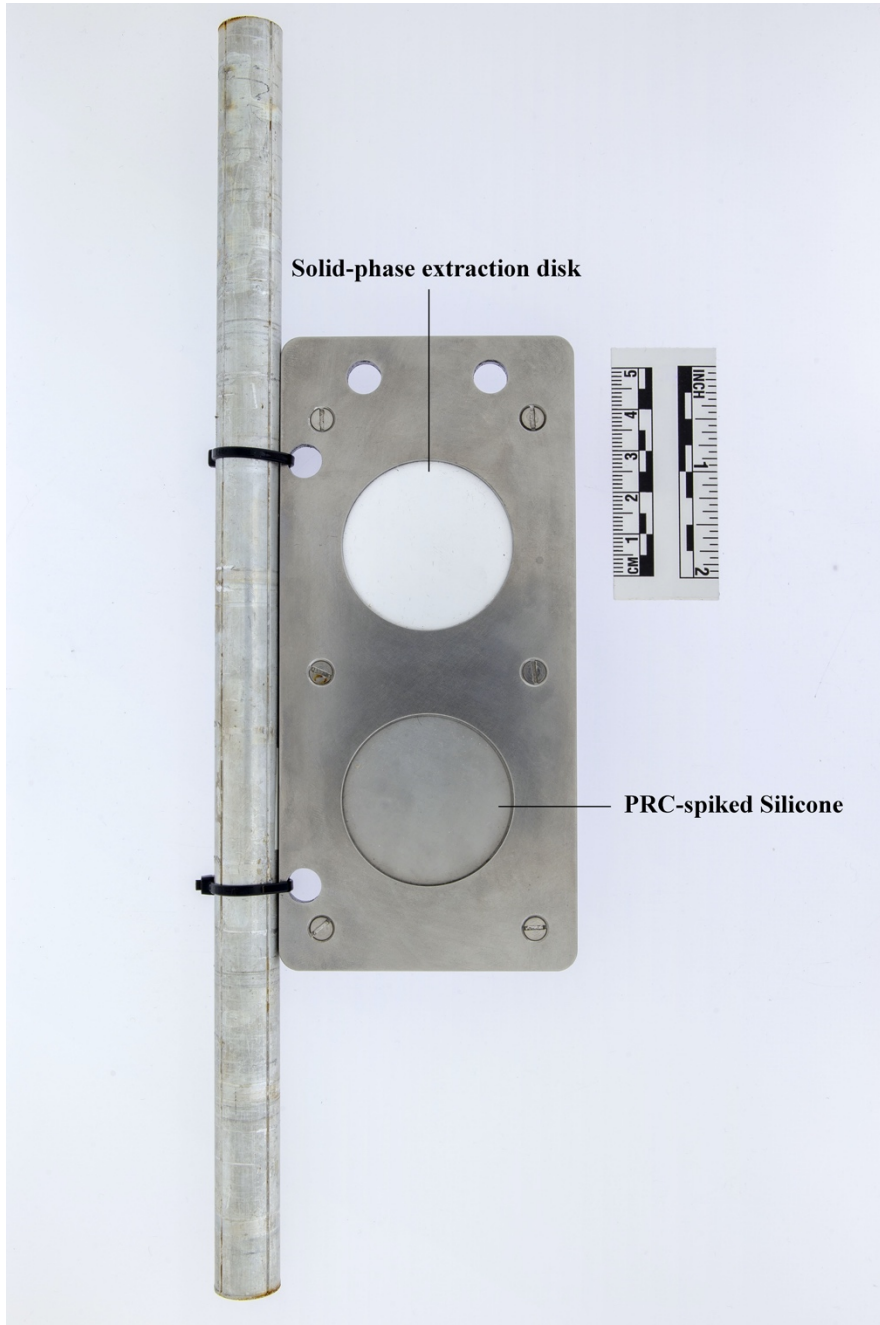


Figure S1.2: Sampler holder deployed in the channel system during the calibration experiment (with 2 SDB-RPS disks covered by PES membranes).

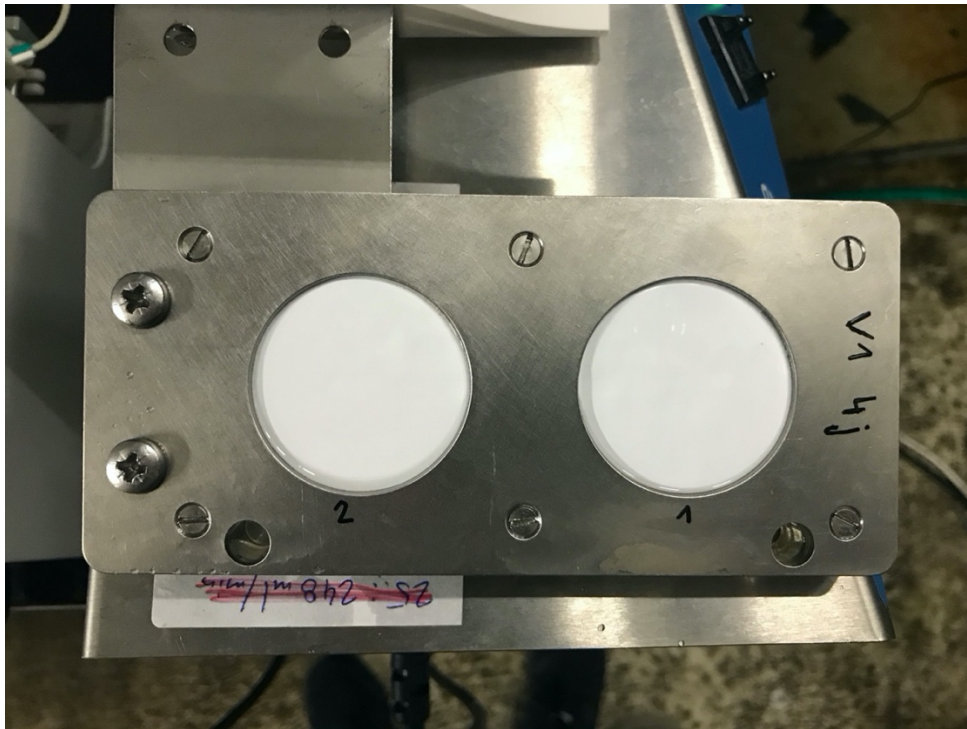
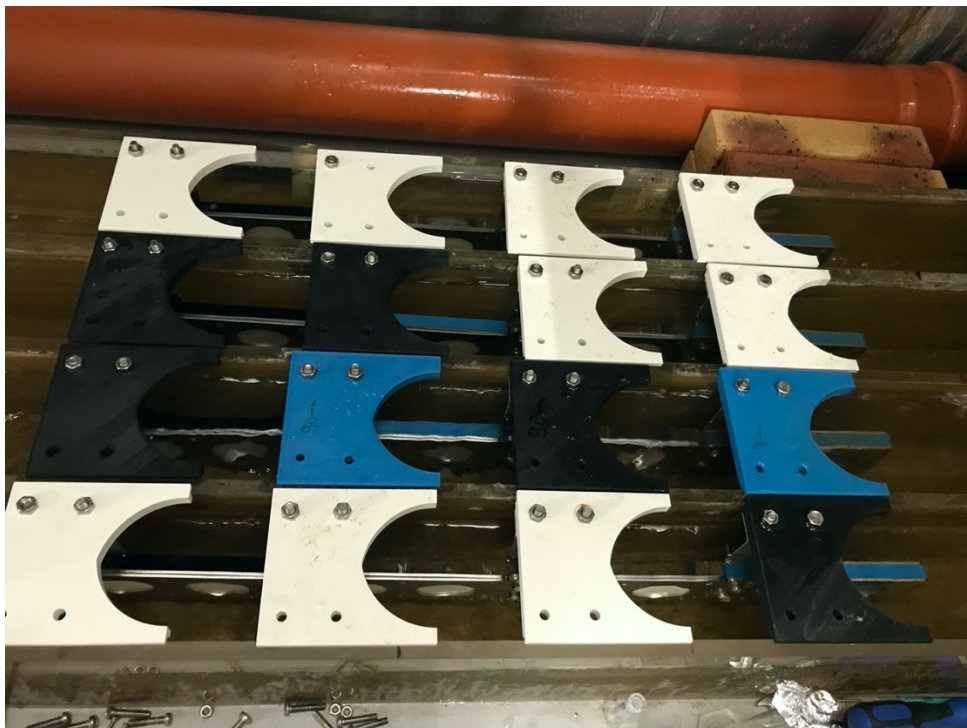


Figure S1.3: Deployment in the channels during the calibration experiment.



P2 S2: LC-MS/MS Method parameters, MRM transitions, and LOQ

Table S2.1 : LC-MS/MS Parameters

| Liquid Chromatography | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------|-------|-----|----|------|----|---|----|----|-----|----|-----|------|----|----|----|
| Autosampler | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Injection Volume | 10 μ L | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Injection Speed | 4 μ L s^{-1} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Injection Temperature | 8 $^{\circ}$ C | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Column | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Type | Omega Luna (150 mm x 2.1 mm x 1.6 μ m) C18, 100 A | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Temperature | 40 $^{\circ}$ C | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pump | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Flow | 0.4 mL min^{-1} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mobile phase | A : water + 0.1 % formic acid (FA) | B : acetonitrile + 0.1 % FA | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gradient | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time [min]</th> <th>B [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.5</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>0.51</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>13.1</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>25</td> </tr> </tbody> </table> | | Time [min] | B [%] | 0.5 | 25 | 0.51 | 25 | 4 | 60 | 11 | 100 | 13 | 100 | 13.1 | 25 | 14 | 25 |
| | Time [min] | B [%] | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0.5 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0.51 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 60 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 11 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 13 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 13.1 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mass Spectrometer | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Source | ESI (Turbo Spray IonDrive) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Scan type | Scheduled MRM (Basic) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Polarity | Positive et negative (polarity switching) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MRM detection window | 45 s | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Target scan time | 0.750 s | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MS Source | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Curtain gas (CUR) | 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Collision gas (CAD) | Medium | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IonSpray voltage (TEM) | 600 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ion source gas 1 (GS1) | 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ion source gas 2 (GS2) | 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Entrance potential (EP) | - 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Table S2.2: MRM Transitions

| Composé | Q1 | Q3 | DP | CE | CXP |
|---------------------------|---------|-------|-----|-----|-----|
| 2,4-D 1 | 219 | 160,9 | -21 | -14 | -15 |
| 2,4-D 2 | 219 | 124,9 | -21 | -34 | -15 |
| 2,4-D d3 | 221,98 | 163,9 | -21 | -13 | -15 |
| 5MethylBenzotriazole 1 | 134,027 | 77 | 46 | 33 | 10 |
| 5MethylBenzotriazole 2 | 134,027 | 79 | 46 | 25 | 10 |
| 5MethylBenzotriazole-d6 1 | 140,08 | 85,1 | 41 | 27 | 10 |
| Atrazine 1 | 216,033 | 174 | 61 | 23 | 18 |
| Atrazine 2 | 216,033 | 96 | 61 | 31 | 10 |
| Atrazine-d5 1 | 221,128 | 179,1 | 51 | 25 | 10 |
| bentazon 1 | 239,1 | 132 | -51 | -32 | -15 |
| bentazon 2 | 239,1 | 197 | -51 | -24 | -15 |
| bentazon d6 | 245,08 | 131,8 | -51 | -29 | -15 |
| Benzotriazole 1 | 120,006 | 65 | 36 | 29 | 8 |
| Benzotriazole 2 | 120,006 | 92 | 36 | 23 | 10 |
| Benzotriazole-d4 1 | 124,059 | 95,8 | 51 | 35 | 8 |
| boscalid 1 | 343 | 307 | 71 | 27 | 15 |
| boscalid 2 | 343 | 139,9 | 71 | 27 | 15 |
| boscalid d4 | 347,07 | 311,1 | 71 | 21 | 15 |
| Caffein-13C3 1 | 198,059 | 140 | 61 | 27 | 14 |
| Caffeine 1 | 194,978 | 138 | 65 | 27 | 16 |
| Caffeine 2 | 194,978 | 109,9 | 65 | 21 | 12 |
| Carbamazepine 1 | 237,043 | 194,1 | 56 | 53 | 22 |
| Carbamazepine 2 | 237,043 | 193,6 | 56 | 45 | 22 |
| Carbamazepine-d10 1 | 247,112 | 204,2 | 71 | 29 | 12 |
| Carbendazim 1 | 192,02 | 160 | 41 | 23 | 18 |
| Carbendazim 2 | 192,02 | 132 | 41 | 41 | 14 |
| Carbendazim-d3 1 | 195,059 | 160 | 21 | 25 | 16 |
| Chloridazon 1 | 221,976 | 103,9 | 101 | 31 | 12 |
| Chloridazon 2 | 221,976 | 91,9 | 101 | 33 | 10 |
| Chloridazon-d5 1 | 226,963 | 81,1 | 41 | 41 | 10 |
| chlorotoluron 1 | 213,1 | 72 | 36 | 33 | 15 |
| chlorotoluron 2 | 213,1 | 140 | 36 | 33 | 15 |
| chlortoluron d6 | 219,12 | 78 | 36 | 21 | 15 |
| cyproconazol 1 | 292,1 | 70,2 | 16 | 35 | 15 |
| cyproconazol 2 | 292,1 | 125,1 | 16 | 35 | 15 |
| DEET 1 | 192,068 | 119 | 46 | 25 | 14 |
| DEET 2 | 192,068 | 91 | 46 | 39 | 10 |
| DEET-d7 | 199,096 | 126 | 61 | 25 | 14 |
| Diazinon 1 | 304,979 | 169 | 65 | 27 | 20 |
| Diazinon 2 | 304,979 | 153 | 65 | 27 | 18 |
| Diazinon-d10 1 | 315,131 | 170 | 31 | 29 | 20 |
| Diclofenac (acid) 1 | 295,953 | 215 | 16 | 27 | 12 |
| Diclofenac (acid) 2 | 295,953 | 214,1 | 16 | 43 | 12 |
| Diclofenac-d4 1 | 300,006 | 219,1 | 81 | 27 | 12 |
| dimethenamid 1 | 276,1 | 244,1 | 11 | 19 | 15 |
| dimethenamid 2 | 276,1 | 168,1 | 11 | 33 | 15 |

Annexes

| Composé | Q1 | Q3 | DP | CE | CXP |
|--------------------|---------|---------|-----|-----|-----|
| dimethoate 1 | 230 | 125 | 11 | 29 | 15 |
| dimethoate 2 | 230 | 198,8 | 11 | 13 | 15 |
| dimethoate d6 | 236,05 | 131 | 11 | 21 | 15 |
| Diuron 1 | 232,955 | 72 | 51 | 21 | 18 |
| Diuron 2 | 232,955 | 159,9 | 51 | 35 | 20 |
| Diuron-d6 1 | 239,09 | 78,1 | 61 | 23 | 10 |
| ethofumesate 1 | 287,008 | 121,044 | 36 | 21 | 14 |
| ethofumesate 2 | 304,1 | 161,2 | 36 | 31 | 15 |
| ethofumsate d5 | 292,028 | 122,054 | 41 | 23 | 14 |
| flufenacet 1 | 364,1 | 194,2 | 11 | 17 | 15 |
| flufenacet 2 | 364,1 | 152,1 | 11 | 27 | 15 |
| flufenacet d4 | 368,009 | 156,057 | 26 | 25 | 18 |
| foramsulfuron 1 | 453,1 | 182,2 | 51 | 27 | 15 |
| foramsulfuron 2 | 453,1 | 139,2 | 51 | 63 | 15 |
| imidacloprid 1 | 256,1 | 175 | 46 | 25 | 15 |
| imidacloprid 2 | 256,1 | 208,9 | 46 | 21 | 15 |
| imidacloprid d4 | 260,09 | 179,1 | 46 | 21 | 15 |
| iprovalicarb 1 | 321,2 | 119 | 46 | 23 | 15 |
| iprovalicarb 2 | 321,2 | 202,9 | 46 | 13 | 15 |
| Isoproturon 1 | 207,082 | 72,1 | 41 | 23 | 8 |
| Isoproturon 2 | 207,082 | 165,1 | 41 | 19 | 16 |
| Isoproturon-d6 1 | 213,171 | 78 | 41 | 23 | 10 |
| MCPA 1 | 199 | 140,8 | -46 | -18 | -15 |
| MCPA 2 | 201,01 | 143 | -46 | -15 | -15 |
| MCPA d3 | 201,947 | 144,031 | -20 | -20 | -9 |
| mecoprop-P 1 | 213 | 140,7 | -51 | -14 | -15 |
| mecoprop-P 2 | 215,03 | 143 | -51 | -20 | -15 |
| mecoprop-P d3 | 216,05 | 144 | -51 | -20 | -15 |
| metalaxyl-M 1 | 280,1 | 220 | 46 | 19 | 15 |
| metalaxyl-M 2 | 280,1 | 159,9 | 46 | 31 | 15 |
| metalaxyl-M d6 | 286,107 | 226,162 | 36 | 19 | 14 |
| metamitron 1 | 203,1 | 175 | 46 | 29 | 15 |
| metamitron 2 | 203,1 | 104,1 | 46 | 29 | 15 |
| metamitron d5 | 208,13 | 42,1 | 46 | 49 | 15 |
| metazachlor 1 | 278,1 | 210,1 | 1 | 15 | 15 |
| metazachlor 2 | 278,1 | 134,2 | 1 | 29 | 15 |
| metazachlor d6 | 284,15 | 140,2 | 1 | 25 | 15 |
| methoxyfenozyd 1 | 369,2 | 149,1 | 36 | 23 | 15 |
| methoxyfenozyd 2 | 369,2 | 133 | 36 | 31 | 15 |
| methoxyfenozyde d9 | 378,28 | 149,1 | 36 | 17 | 15 |
| Metolachlor 1 | 284,091 | 252,1 | 26 | 19 | 14 |
| Metolachlor 2 | 284,091 | 176,1 | 26 | 33 | 20 |
| Metolachlor-d6 1 | 290,14 | 258,2 | 21 | 23 | 16 |
| metribuzin 1 | 215,1 | 187,2 | 31 | 25 | 15 |
| metribuzin 2 | 215,1 | 84 | 31 | 29 | 15 |
| metribuzin d3 | 218,04 | 190,093 | 51 | 25 | 22 |
| napropamid 1 | 272,1 | 129,3 | 31 | 21 | 15 |
| napropamid 2 | 272,1 | 171,1 | 31 | 23 | 15 |

Annexes

| Composé | Q1 | Q3 | DP | CE | CXP |
|-----------------------|---------|---------|----|----|-----|
| napropamid d10 | 282,2 | 171,1 | 31 | 16 | 15 |
| nicosulfuron 1 | 411,1 | 182,1 | 61 | 25 | 15 |
| nicosulfuron 2 | 411,1 | 213 | 61 | 23 | 15 |
| nicosulfuron d6 | 417,15 | 188 | 61 | 28 | 15 |
| pirimicarb 1 | 239,1 | 72,1 | 16 | 31 | 15 |
| pirimicarb 2 | 239,1 | 181,9 | 16 | 21 | 15 |
| pirimicarb d6 | 245,19 | 78,2 | 16 | 33 | 15 |
| propamocarb 1 | 189,2 | 102 | 16 | 23 | 15 |
| propamocarb 2 | 189,2 | 144 | 16 | 17 | 15 |
| propamocarb d7 | 196,21 | 103 | 16 | 17 | 15 |
| propyzamid 1 | 256 | 173,1 | 36 | 31 | 15 |
| propyzamid 2 | 256 | 190 | 36 | 19 | 15 |
| propyzamid d3 | 258,955 | 193,017 | 36 | 19 | 12 |
| pyrimethanil 1 | 200,1 | 82 | 51 | 35 | 15 |
| pyrimethanil 2 | 200,1 | 106,9 | 51 | 33 | 15 |
| pyrimethanil d5 | 205,15 | 108 | 51 | 19 | 15 |
| spiroxamin 1 | 298,3 | 144,2 | 41 | 27 | 15 |
| spiroxamin 2 | 298,3 | 100,1 | 41 | 41 | 15 |
| Sulfamethoxazole 1 | 253,987 | 155,9 | 26 | 21 | 16 |
| Sulfamethoxazole 2 | 253,987 | 92,1 | 26 | 33 | 10 |
| Sulfamethoxazole-d4 1 | 258,03 | 160 | 41 | 23 | 18 |
| tebuconazol 2 | 308,1 | 124,9 | 21 | 47 | 15 |
| tebuconazol 1 | 308,1 | 70 | 21 | 39 | 15 |
| tebuconazol d6 | 314,19 | 72,1 | 21 | 29 | 15 |
| Terbuthylazine 1 | 230,058 | 174,1 | 36 | 23 | 20 |
| Terbuthylazine 2 | 230,058 | 96 | 36 | 35 | 10 |
| Terbuthylazine-d5 1 | 235,116 | 179,1 | 31 | 23 | 16 |
| Terbutryn 1 | 242,082 | 186 | 61 | 25 | 20 |
| Terbutryn 2 | 242,082 | 91 | 61 | 35 | 10 |
| Terbutryn-d5 1 | 247,138 | 191,1 | 30 | 25 | 16 |
| thiacloprid 1 | 253 | 126 | 81 | 29 | 15 |
| thiacloprid 2 | 253 | 186 | 81 | 19 | 15 |
| thiacloprid d4 | 257,06 | 126 | 81 | 25 | 15 |
| thiamethoxam 1 | 292 | 211 | 51 | 17 | 15 |
| thiamethoxam 2 | 292 | 181 | 51 | 31 | 15 |
| thiamethoxam d3 | 294,97 | 214,074 | 31 | 17 | 12 |

Table S2.3: Limits of Quantification LOQ

| Compound | LOQ (ng/L) |
|----------------------|------------|
| 2,4-D | 25 |
| 5MethylBenzotriazole | 5 |
| Atrazine | 5 |
| Bentazon | 1 |
| Benzotriazole | 25 |
| Boscalid | 10 |
| Carbamazepine | 25 |
| Carbendazim | 10 |
| Chloridazon | 5 |
| Chlorotoluron | 10 |
| Cyproconazol | 10 |
| DEET | 5 |
| Diazinon | 1 |
| Diclofenac (acid) | 10 |
| Dimethenamid | 1 |
| Dimethoate | 10 |
| Diuron | 10 |
| Flufenacet | 5 |
| Foramsulfuron | 5 |
| Imidacloprid | 25 |
| Iprovalicarb | 10 |
| Isoproturon | 5 |
| MCPA | 25 |
| Metalaxyl-m | 10 |
| Metamitron | 25 |
| Metazachlor | 5 |
| Methoxyfenozid | 50 |
| Metolachlor | 5 |
| Metribuzin | 10 |
| Napropamid | 5 |
| Nicosulfuron | 5 |
| Pirimicarb | 5 |
| Propamocarb | 1 |
| Propyzamid | 25 |
| Spiroxamin | 5 |
| Sulfamethoxazole | 10 |
| Tebuconazol | 5 |
| Terbutylazine | 10 |
| Terbutryn | 10 |
| Thiacloprid | 5 |
| Thiamethoxam | 25 |

P2 S3: Concentrations in the channel system during calibration experiment*Table S3.1: Water concentration (ng L⁻¹) and SD of compounds in the channel system during the calibration experiment.*

| <u>Compounds</u> | <u>Average concentration</u> <u>(ng L⁻¹)</u> | <u>SD (ng L⁻¹)</u> |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,4-D | 950 | 64 |
| 5MethylBenzotriazole | 477 | 48 |
| Atrazine | 769 | 39 |
| Bentazon | 917 | 54 |
| Benzotriazole | 602 | 42 |
| Boscalid | 697 | 64 |
| Caffeine | 1024 | 92 |
| Carbamazepine | 777 | 74 |
| Carbendazim | 761 | 75 |
| Chloridazon | 812 | 66 |
| Chlorotoluron | 759 | 78 |
| Cyproconazol | 918 | 44 |
| DEET | 895 | 64 |
| Diazinon | 342 | 76 |
| Diclofenac (acid) | 819 | 55 |
| Dimethenamid | 787 | 43 |
| Dimethoate | 713 | 48 |
| Diuron | 688 | 103 |
| Ethofumesate | 731 | 103 |
| Flufenacet | 719 | 70 |
| Foramsulfuron | 909 | 82 |
| Imidacloprid | 997 | 84 |
| Iprovalicarb | 643 | 53 |
| Isoproturon | 781 | 62 |
| MCPA | 920 | 51 |
| Metalaxyl-M | 812 | 52 |
| Metamitron | 858 | 64 |
| Metazachlor | 781 | 57 |
| Methoxyfenozyd | 713 | 197 |
| Metolachlor | 669 | 39 |
| Metribuzin | 848 | 58 |
| Napropamid | 761 | 78 |
| Nicosulfuron | 1015 | 119 |
| Pirimicarb | 829 | 50 |
| Propamocarb | 853 | 54 |
| Propyzamid | 756 | 58 |
| Pyrimethanil | 654 | 156 |
| Spiroxamin | 189 | 67 |
| Sulfamethoxazole | 778 | 71 |
| Tebuconazol | 689 | 56 |
| Terbutylazine | 722 | 42 |
| Terbutryn | 674 | 37 |
| Thiacloprid | 689 | 34 |
| Thiamethoxam | 748 | 61 |

P2 S4: Diffusion model parameters

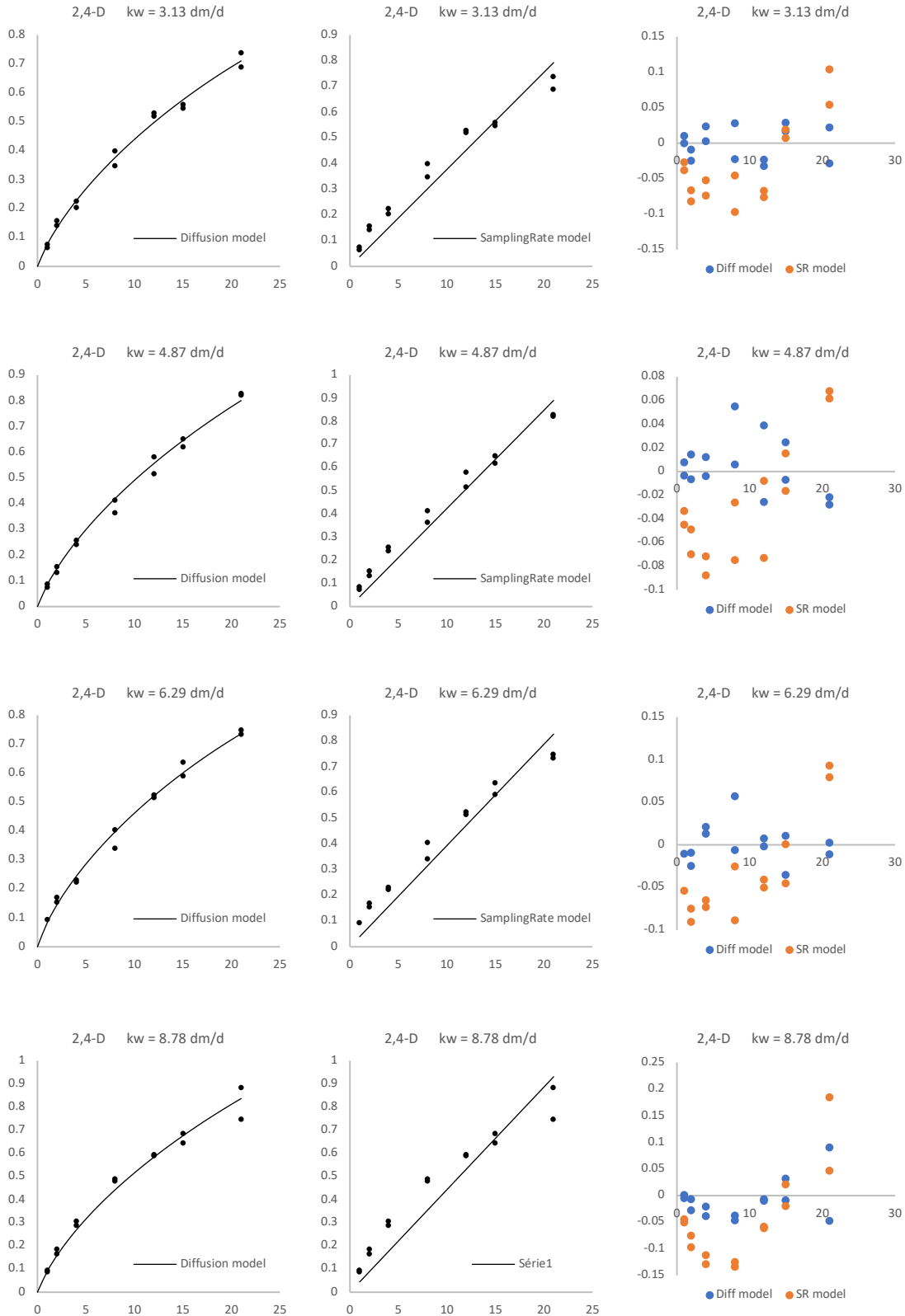
Estimation of K'_{sw} by nonlinear least-squares was done using following parameters:

Table S4.1: Diffusion model parameters:

| Parameters | Value | Comments |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| t | 11 °C | Water temperature in the channel system |
| η 25°C (mPa s) | 0.890 | Dynamic viscosity at 25 °C (Kestlin et al., 1978) |
| η 11 °C (mPa s) | 1.270 | Dynamic viscosity at experimental temperature (11 °C) (Kestin et al., 1978) |
| Membrane thickness | 130 μm | Thickness of PES membrane |
| Membrane porosity | 0.7 | (Endo et al., 2019) |
| Membrane tortuosity | 1.3 | (Endo et al., 2019) |
| L | 3.14 cm | L= area / diameter |
| SDB-RPS disk mass | 325 mg | Mass of an (SDB-RPS) extraction disk from Affinisep |
| SDB-RPS disk thickness | 500 μm | Thickness of an (SDB-RPS) extraction disk from Affinisep |
| Disk Volume | 0.628 cm ³ | Calculated from area and thickness |
| Bulk density in air | 0.4242 kg/L | |
| SDB-RPS Disk porosity | 0.5 | Sorbent porosity (Endo et al., 2019) |
| SDB-RPS Disk tortuosity | 1.3 | Sorbent tortuosity (Endo et al., 2019) |
| k_w | Exact value | Measured with alabaster dissolution method (Glanzmann et al., 2022) and calculated for the organic compound. |
| D_w at 20 °C | ($\mu\text{m}^2/\text{s}$) | Diffusion coefficient of the compound at 20 °C in water calculated from McGowan molar volume using Schwarzenbach et al., 2016. |
| D_w at 11 °C | ($\mu\text{m}^2/\text{s}$) | Diffusion coefficient of the compound at exp. temperature using Hayduk and Laudie, 1974. |
| C_w | (ng/L) | Mean water concentration of the compound over the exposure period (determined by LC-MS/MS). |

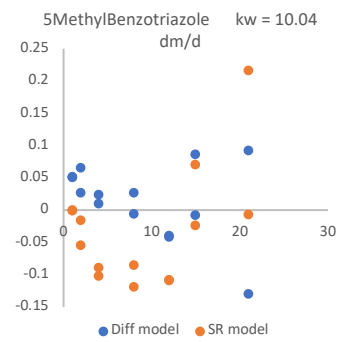
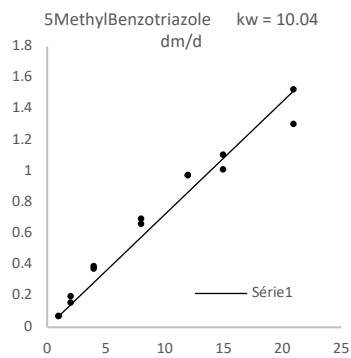
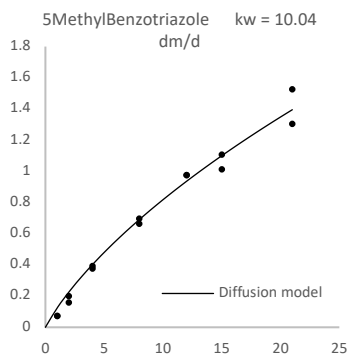
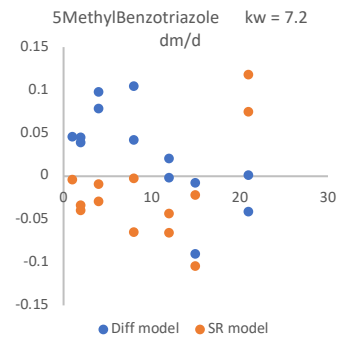
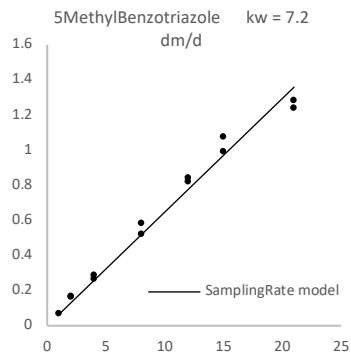
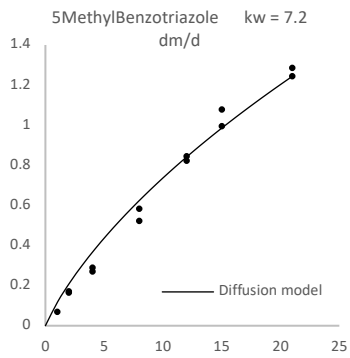
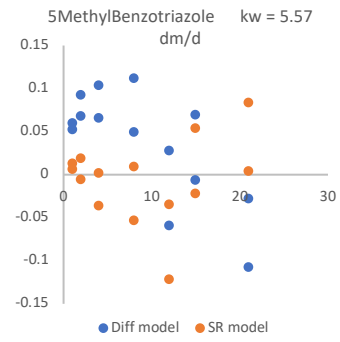
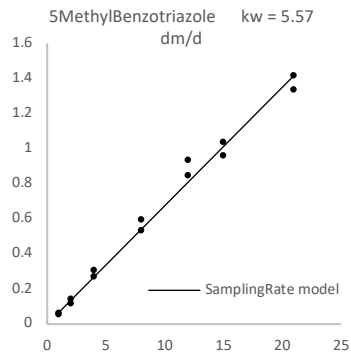
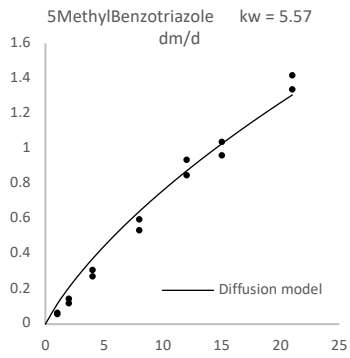
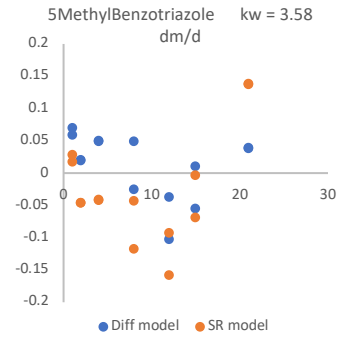
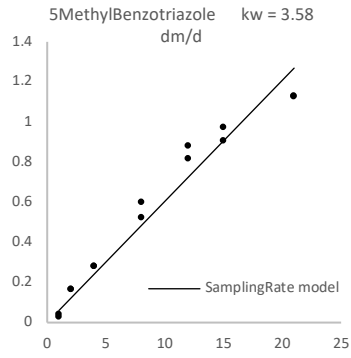
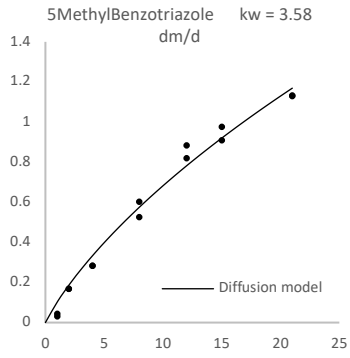
P2 S5: Uptake by SDB-RPS disks during the calibration experiment

Table S5.1: Columns 1 and 2: Sampled equivalent volume V_e (L) vs time (d) using the diffusion model (column 1) and the sampling rate model (column 2) to fit the data / column 3: residuals (L) vs time (d)

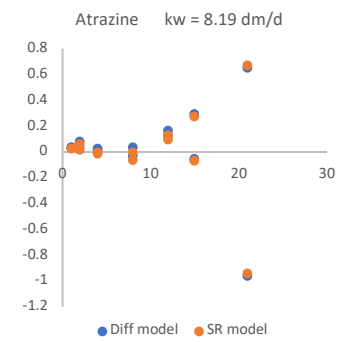
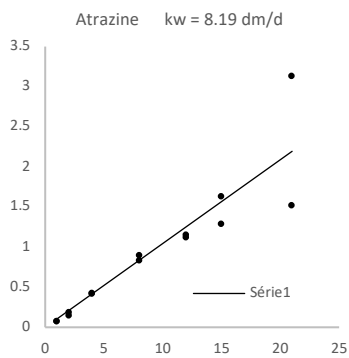
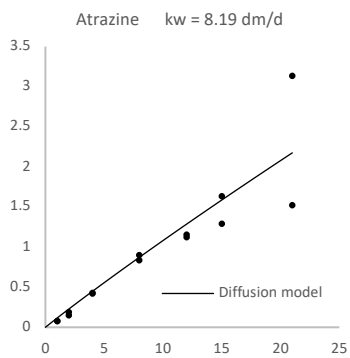
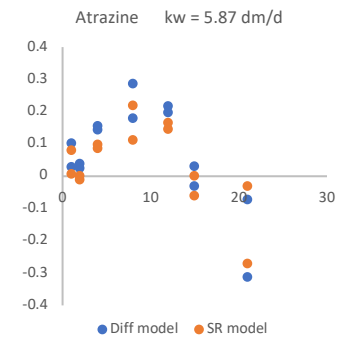
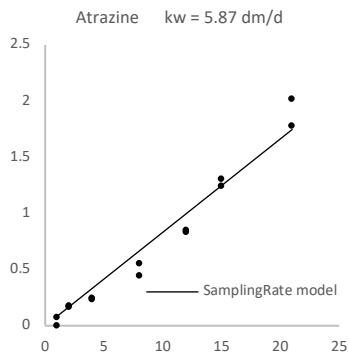
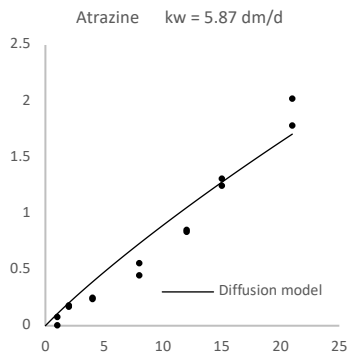
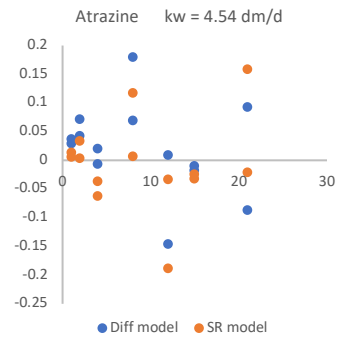
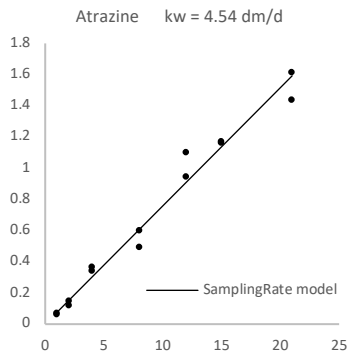
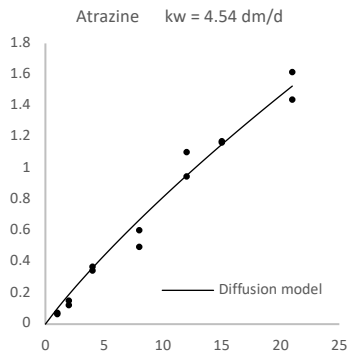
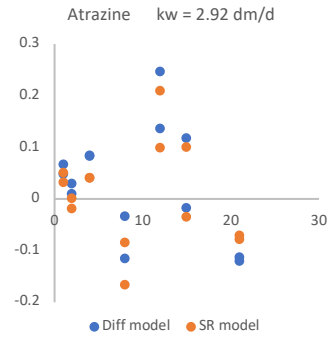
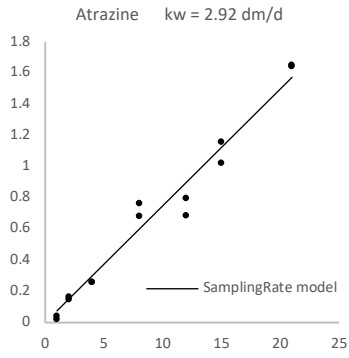
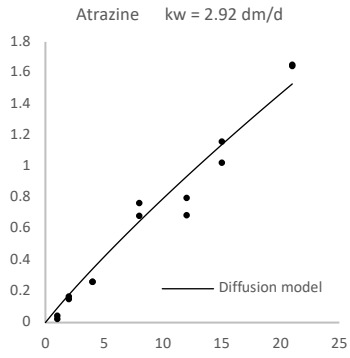


C

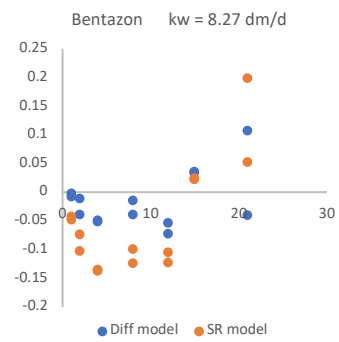
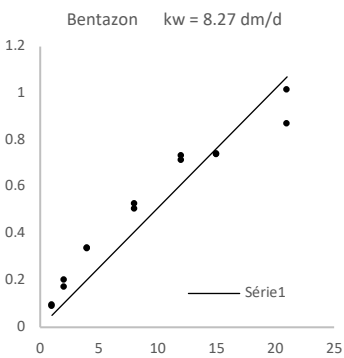
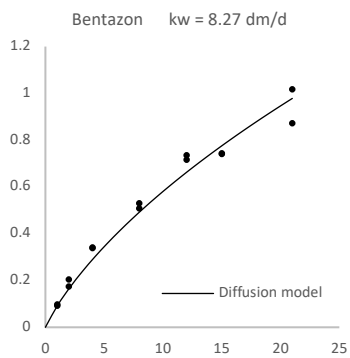
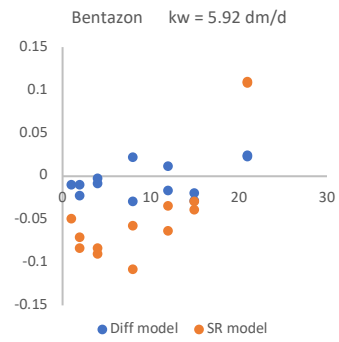
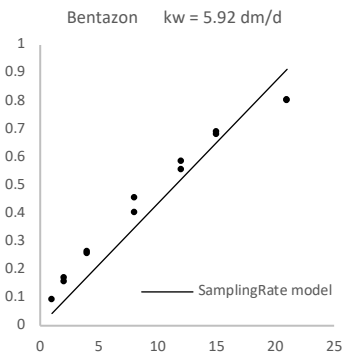
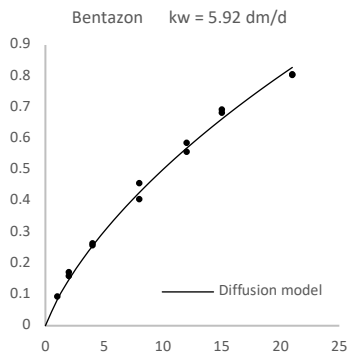
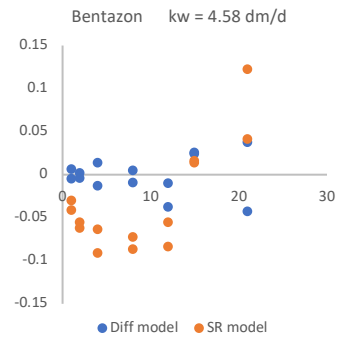
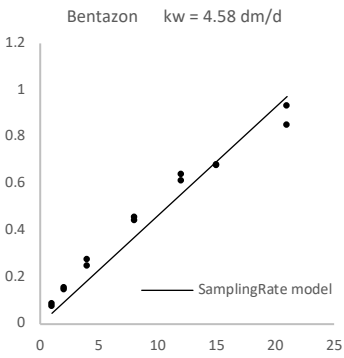
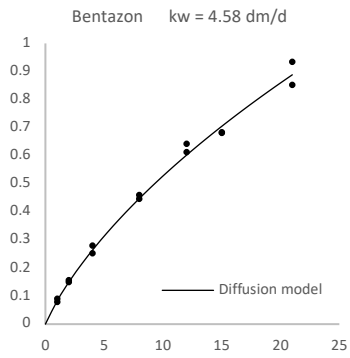
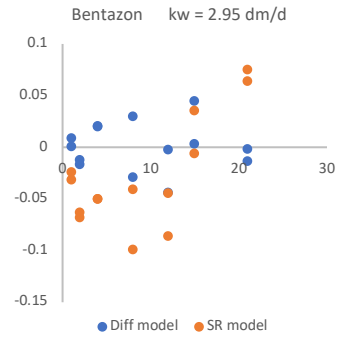
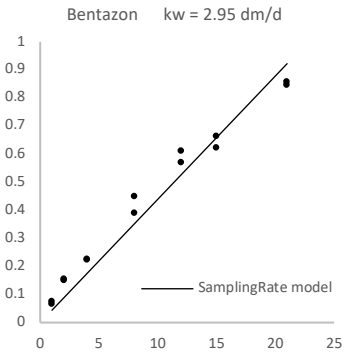
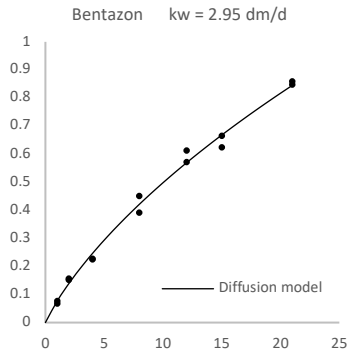
Annexes



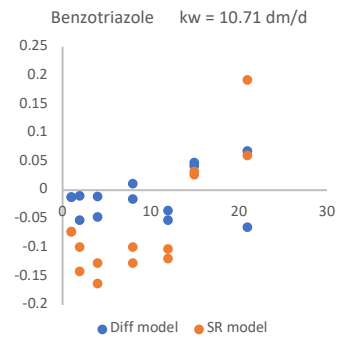
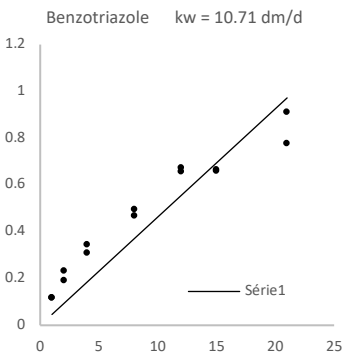
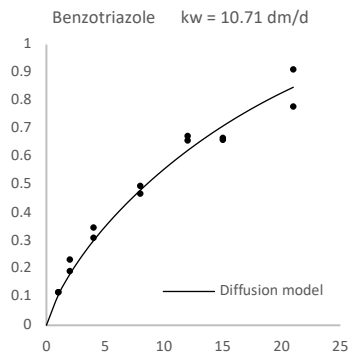
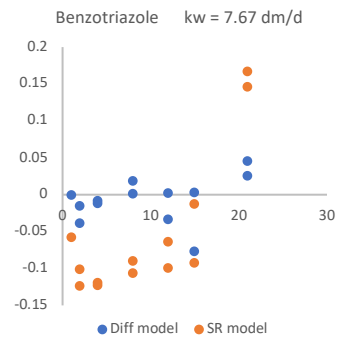
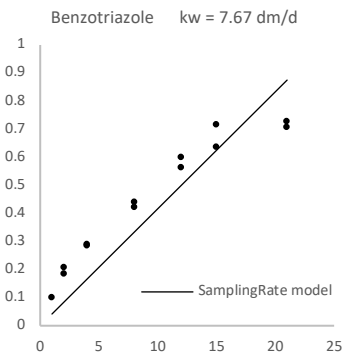
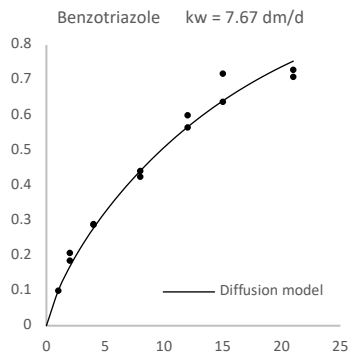
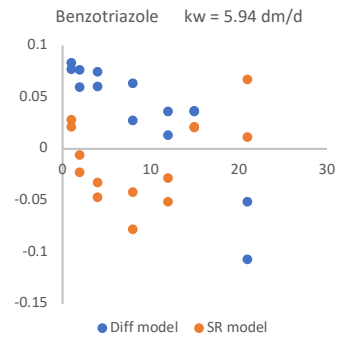
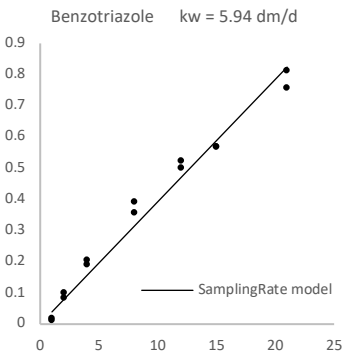
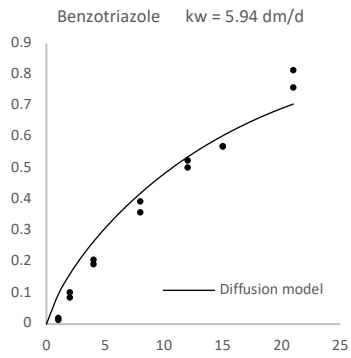
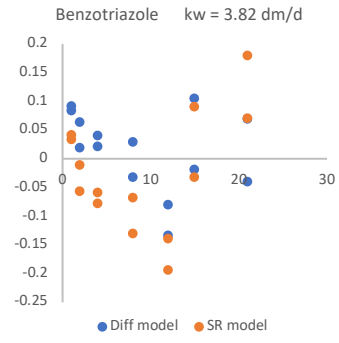
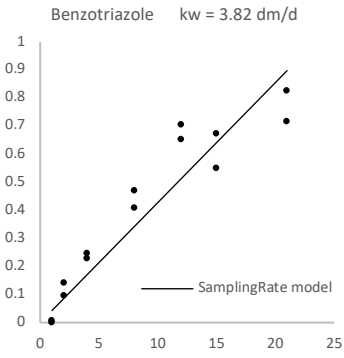
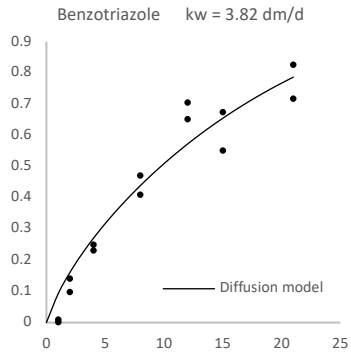
Annexes



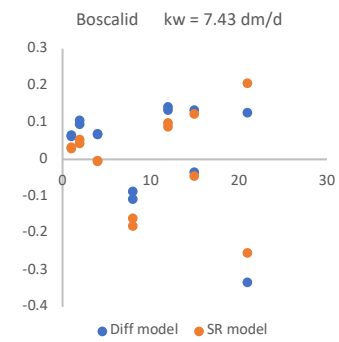
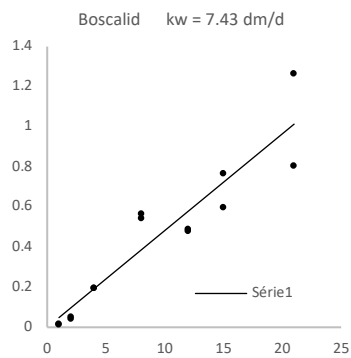
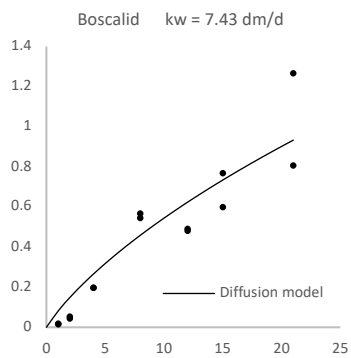
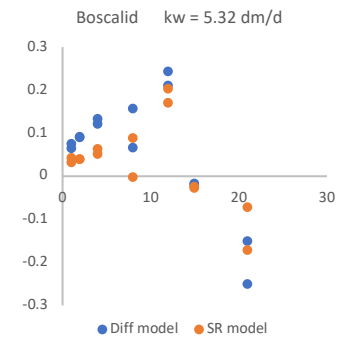
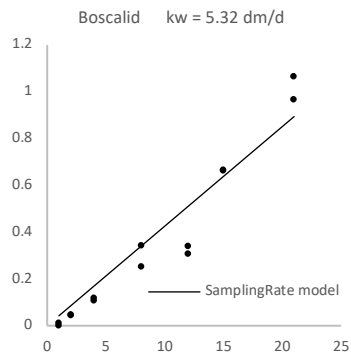
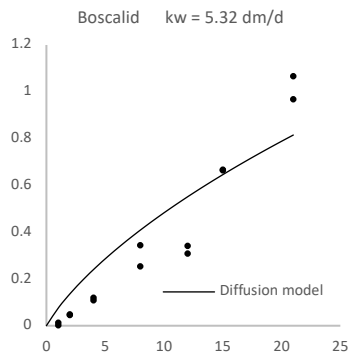
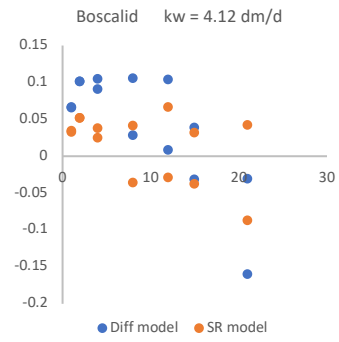
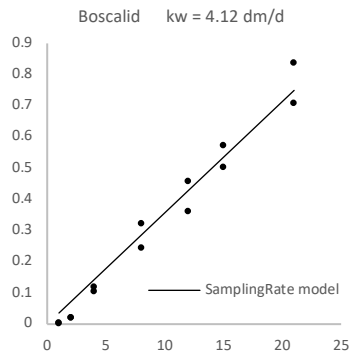
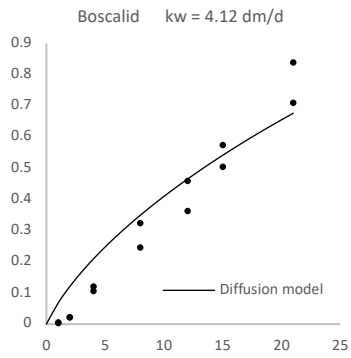
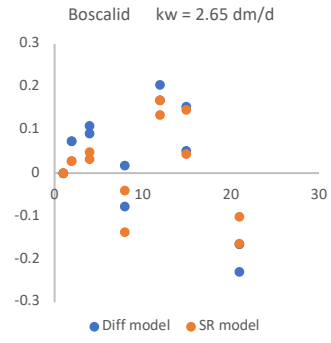
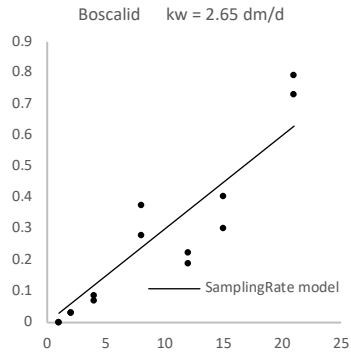
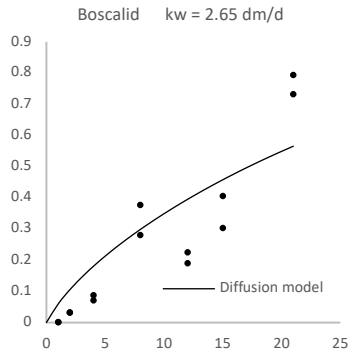
Annexes



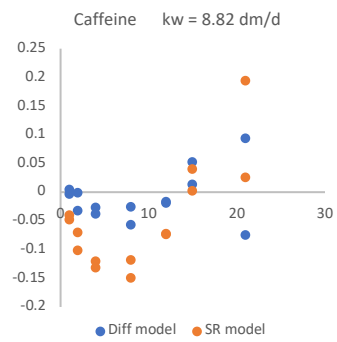
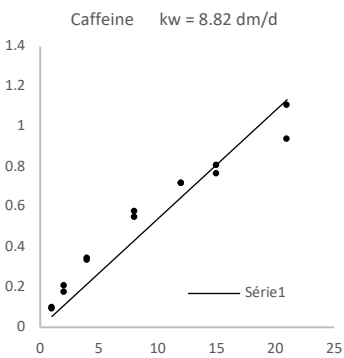
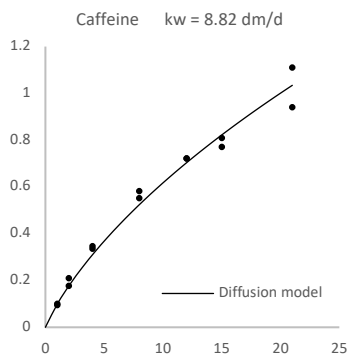
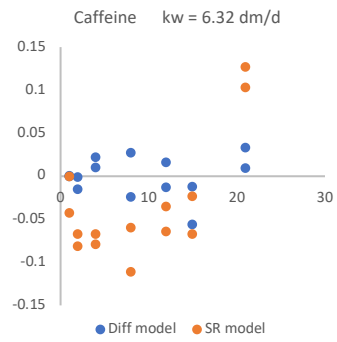
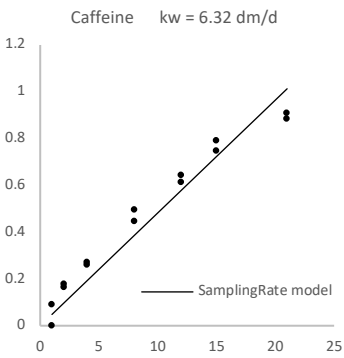
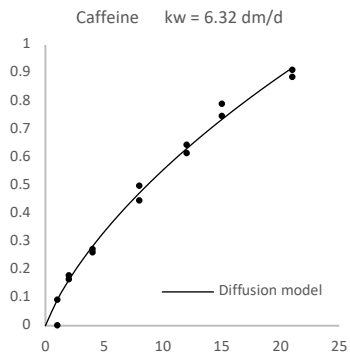
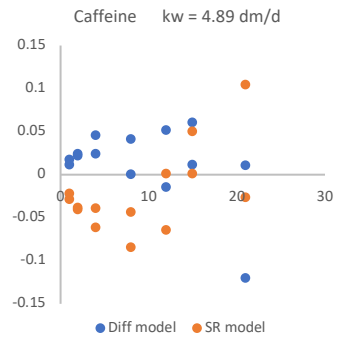
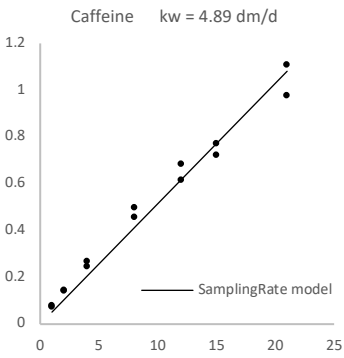
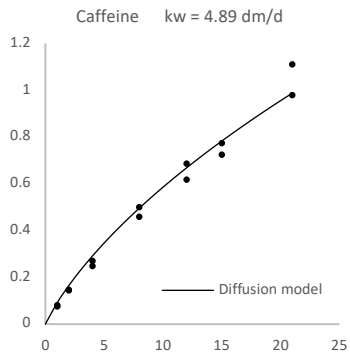
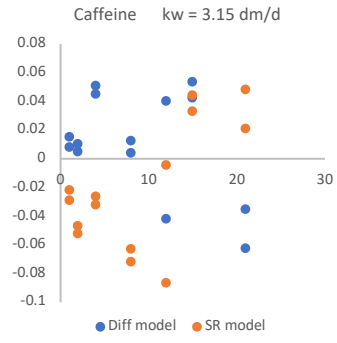
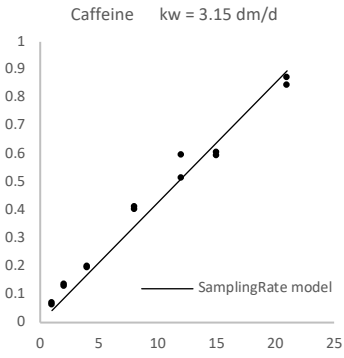
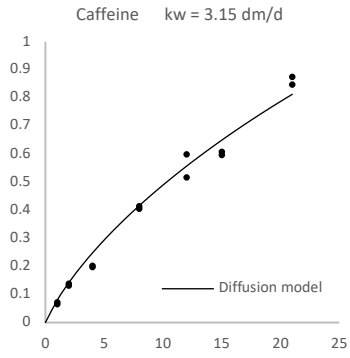
Annexes



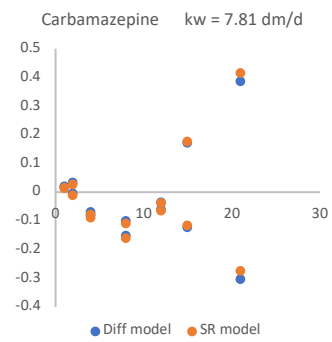
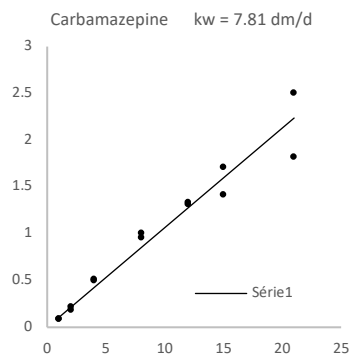
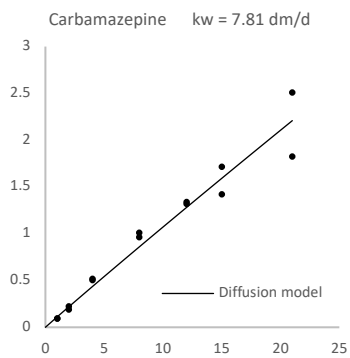
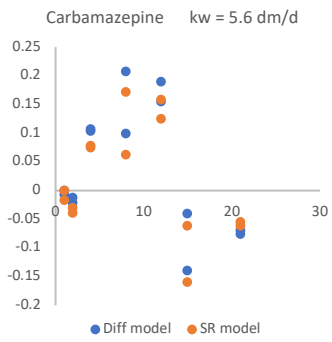
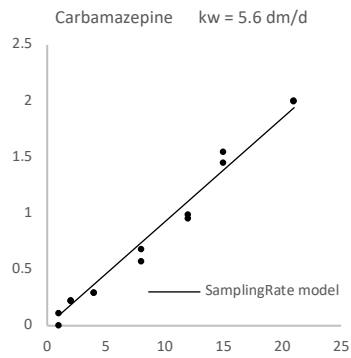
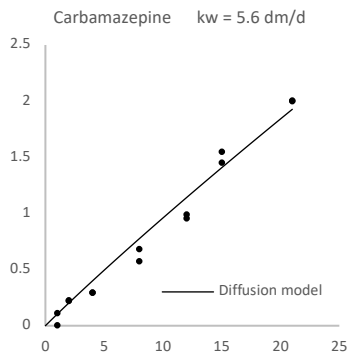
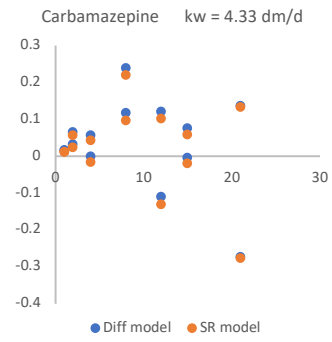
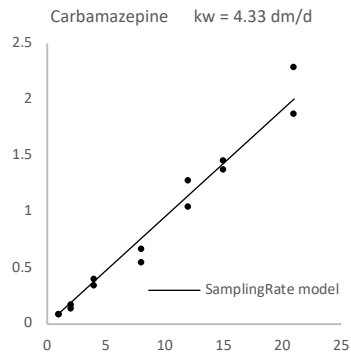
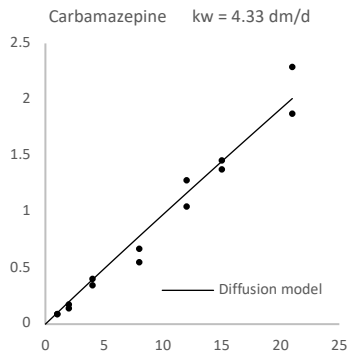
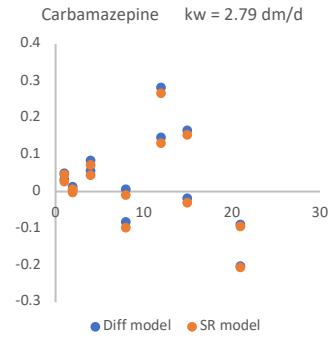
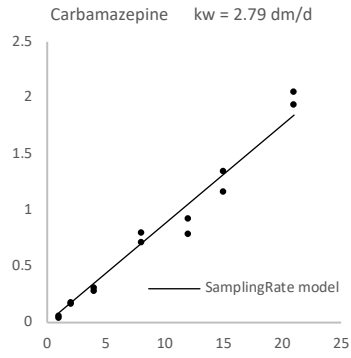
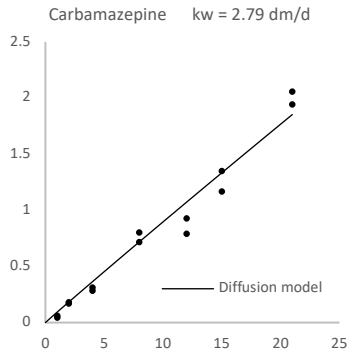
Annexes



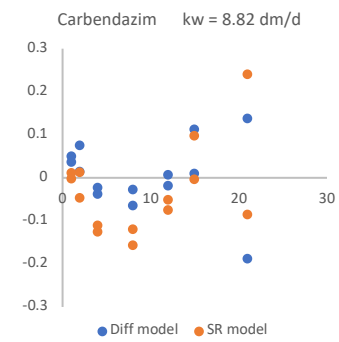
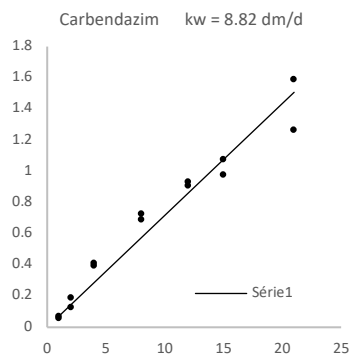
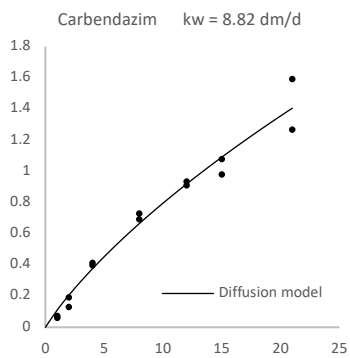
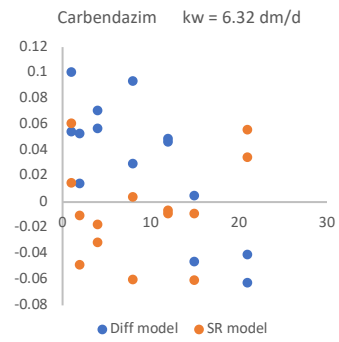
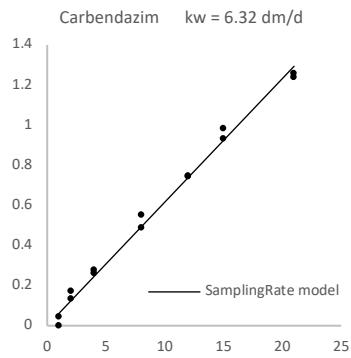
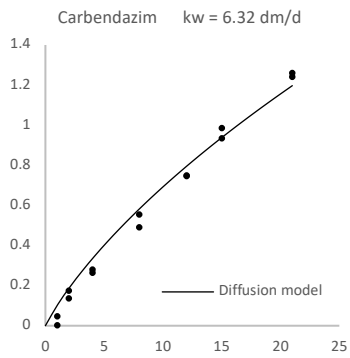
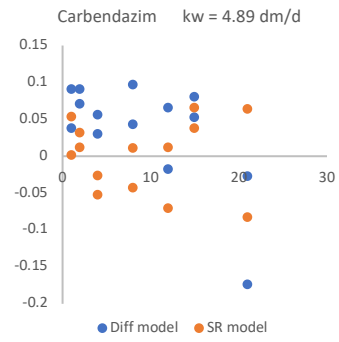
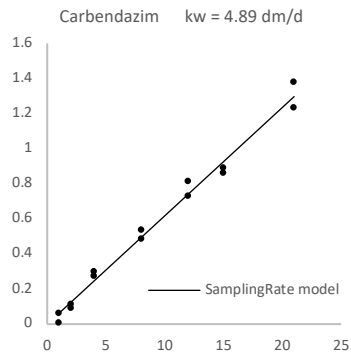
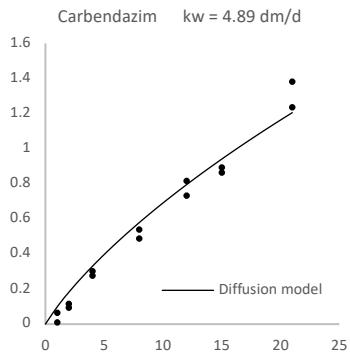
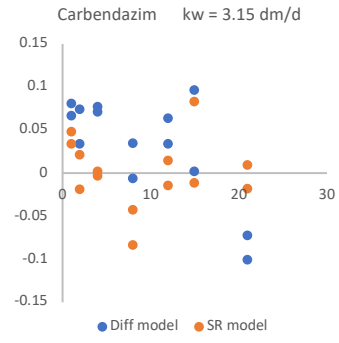
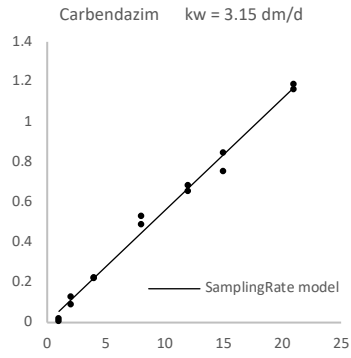
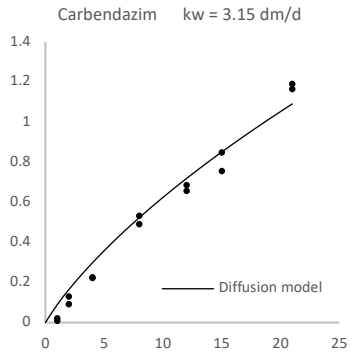
Annexes



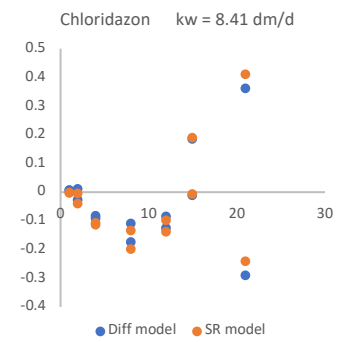
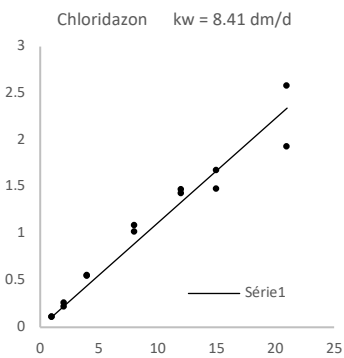
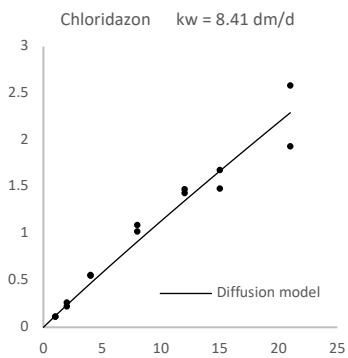
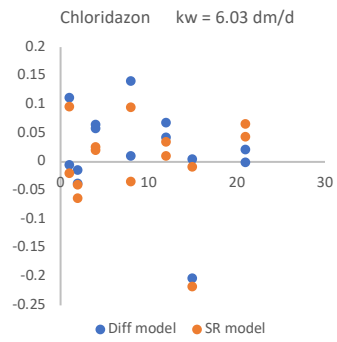
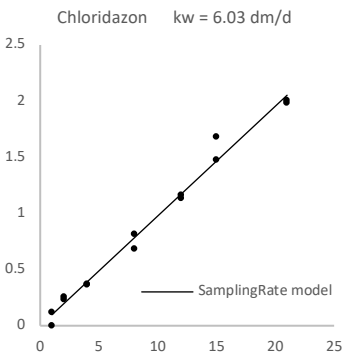
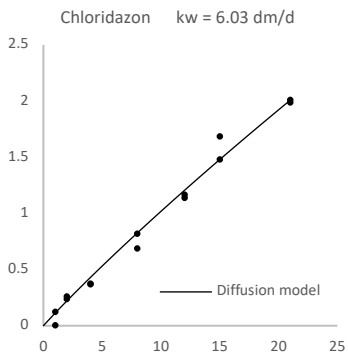
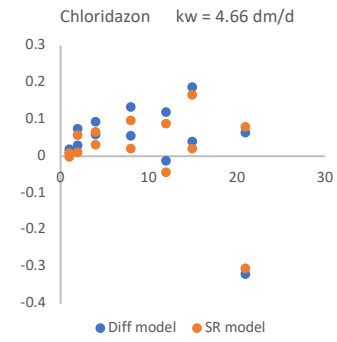
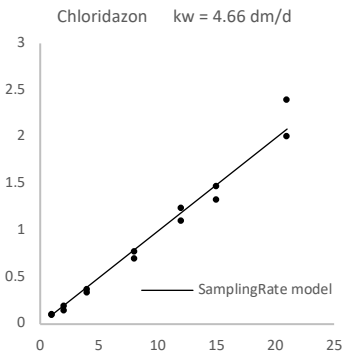
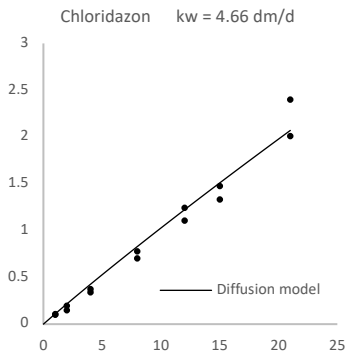
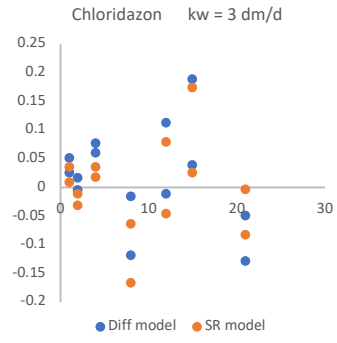
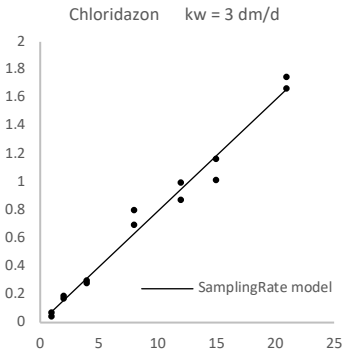
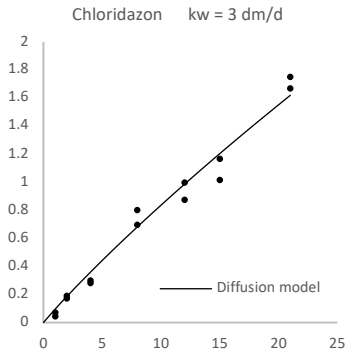
Annexes



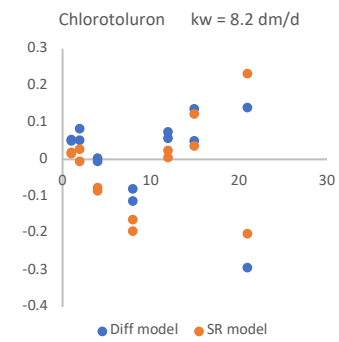
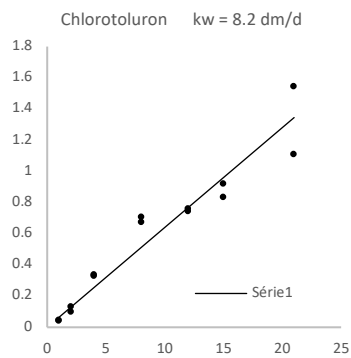
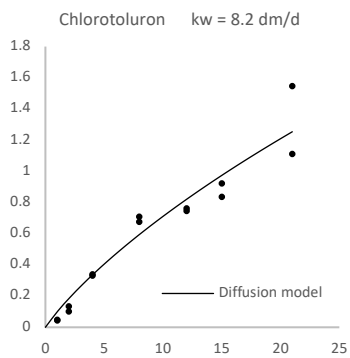
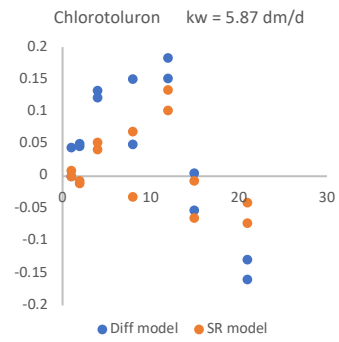
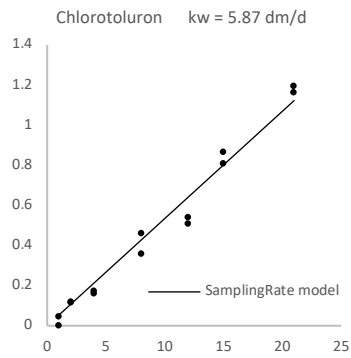
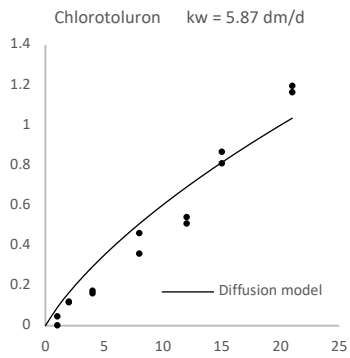
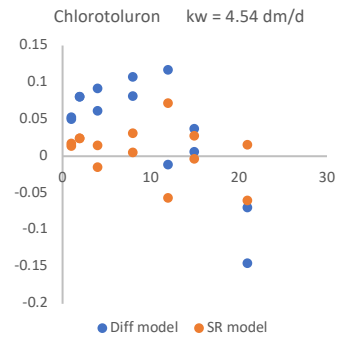
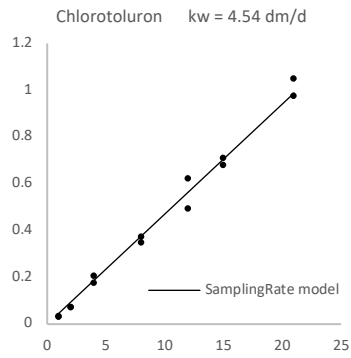
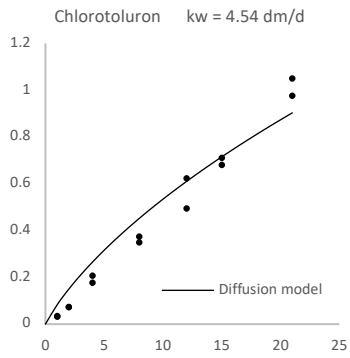
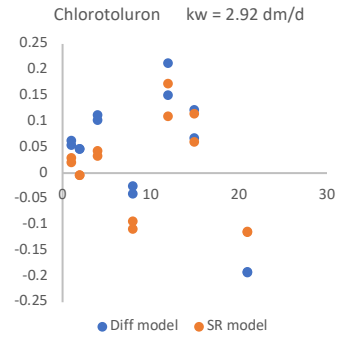
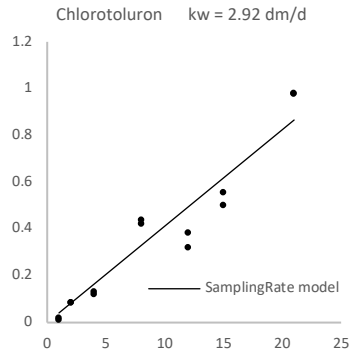
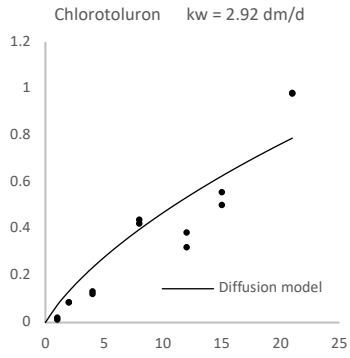
Annexes



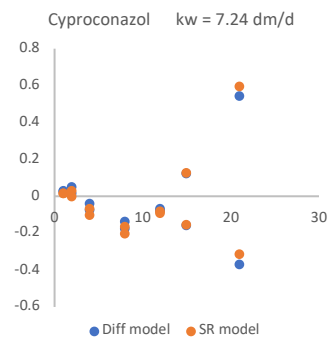
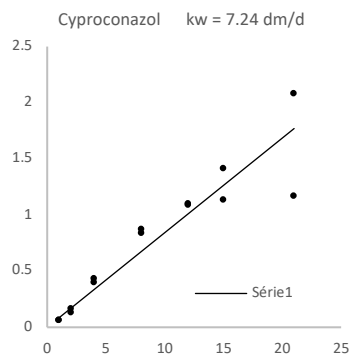
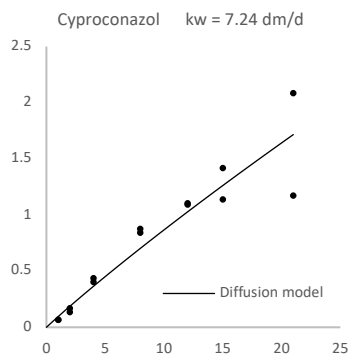
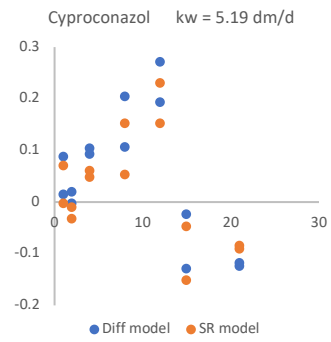
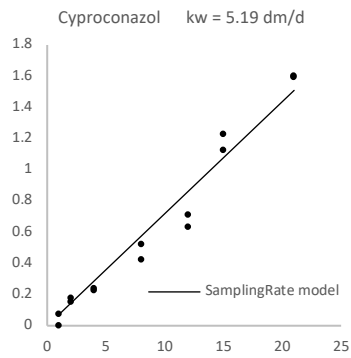
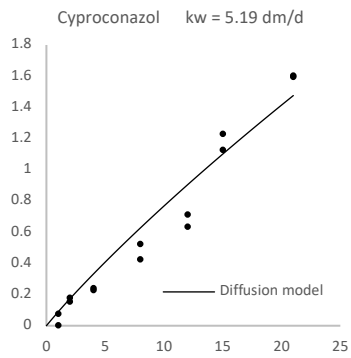
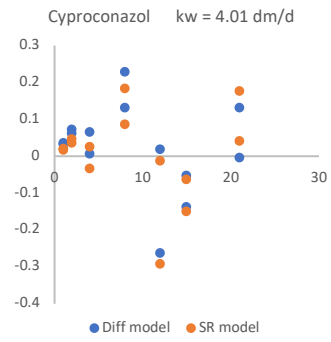
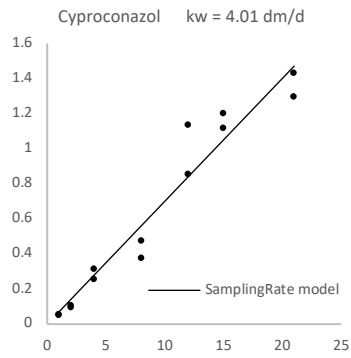
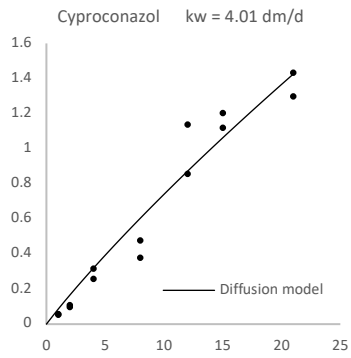
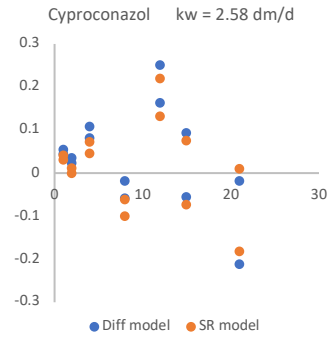
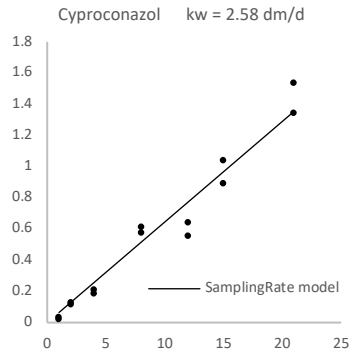
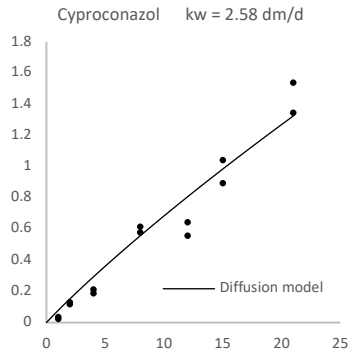
Annexes



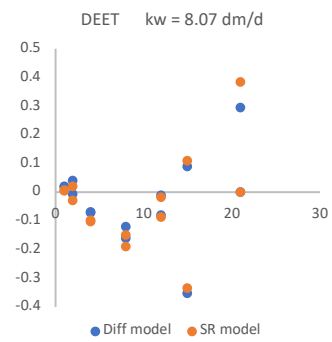
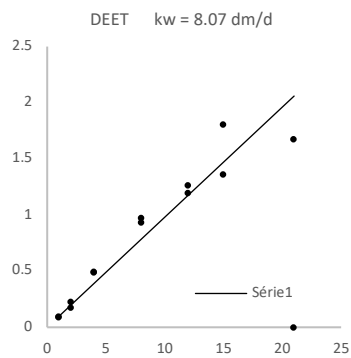
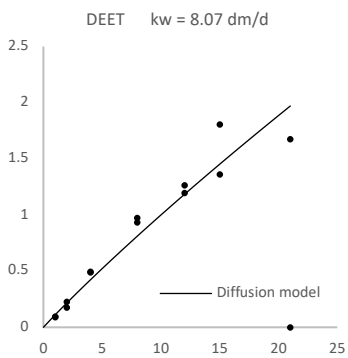
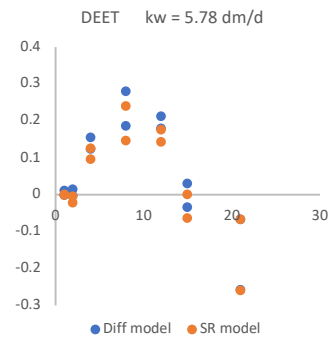
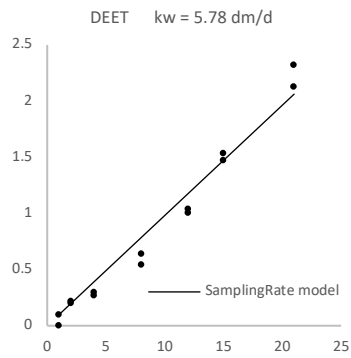
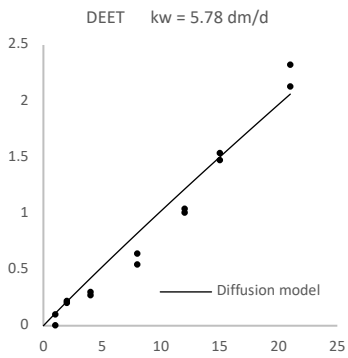
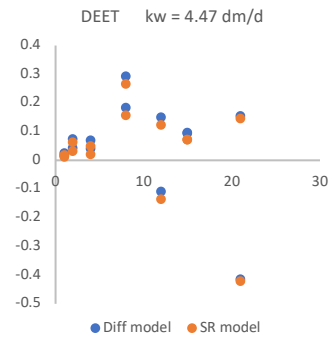
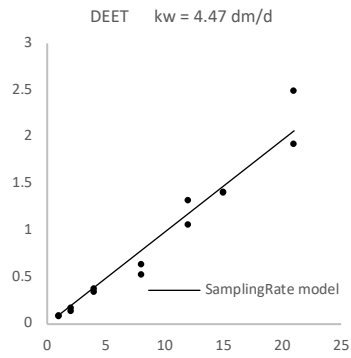
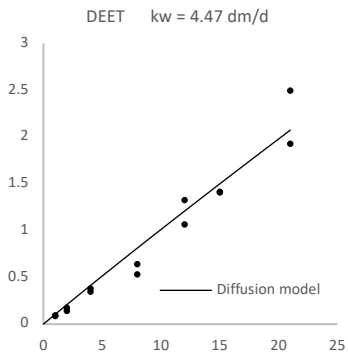
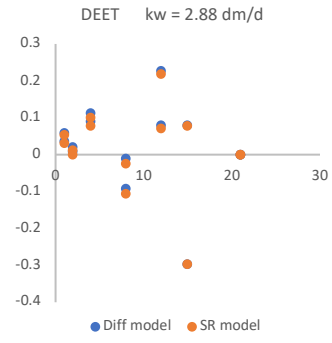
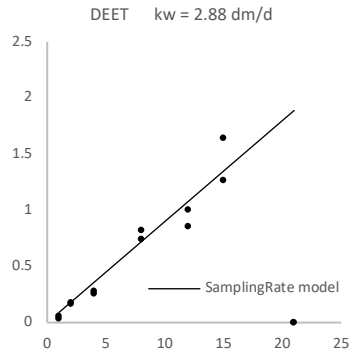
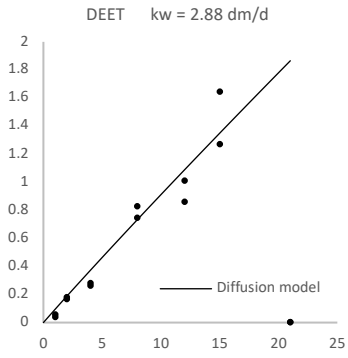
Annexes



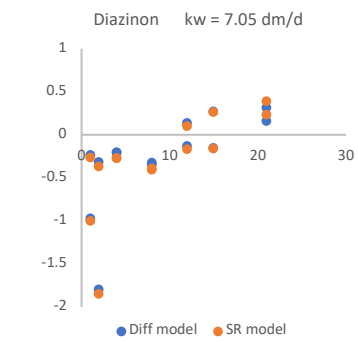
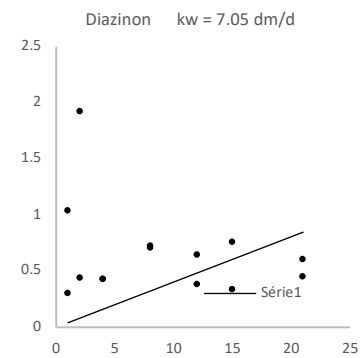
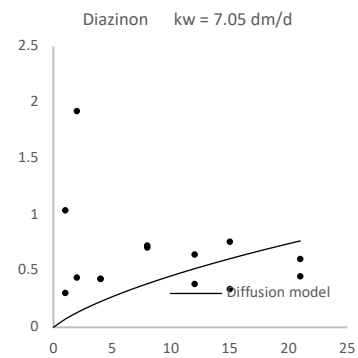
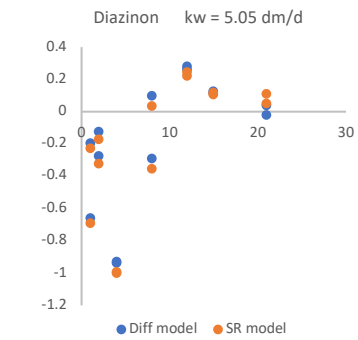
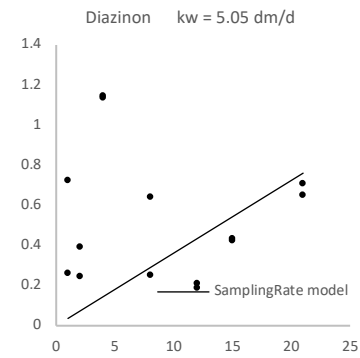
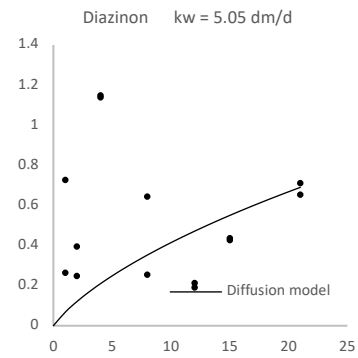
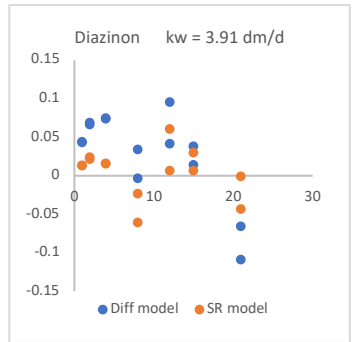
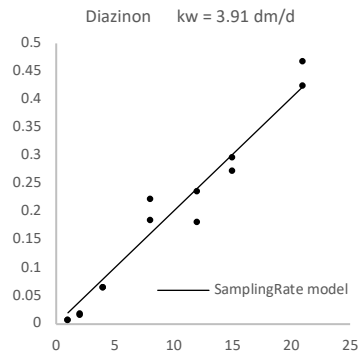
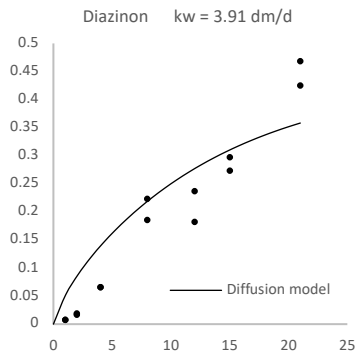
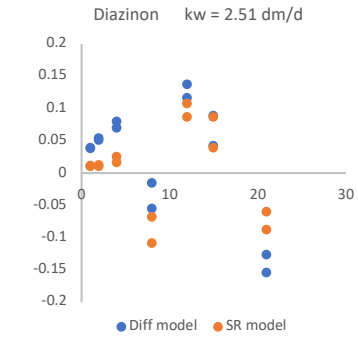
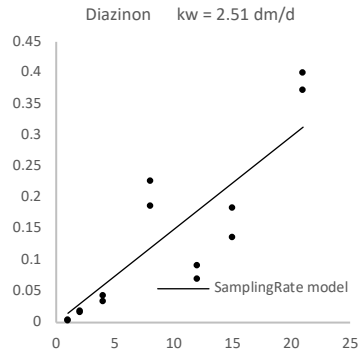
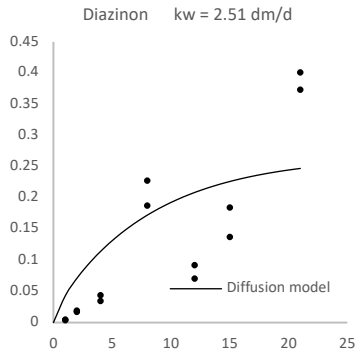
Annexes



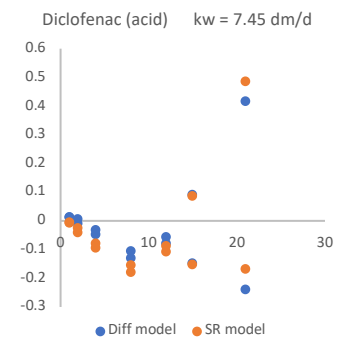
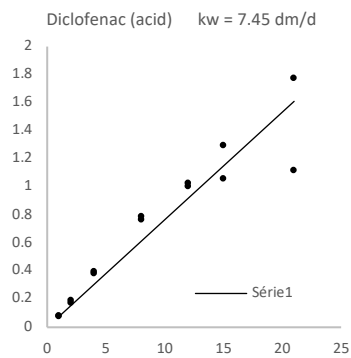
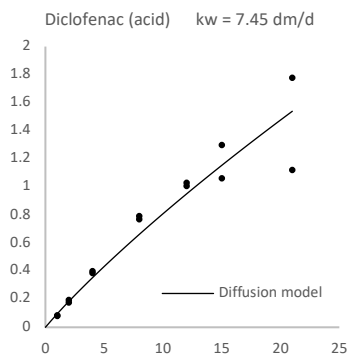
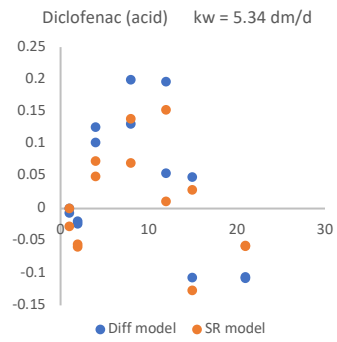
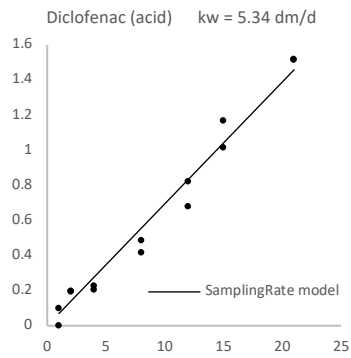
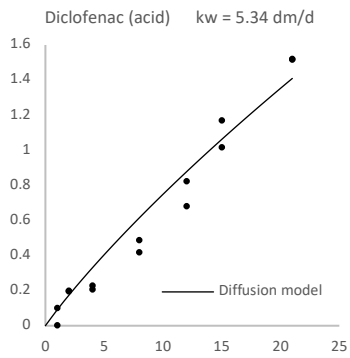
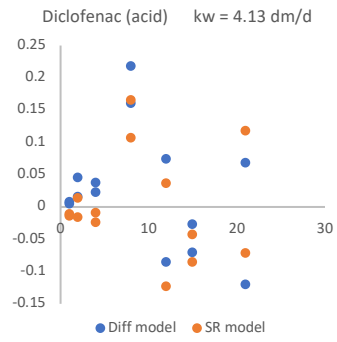
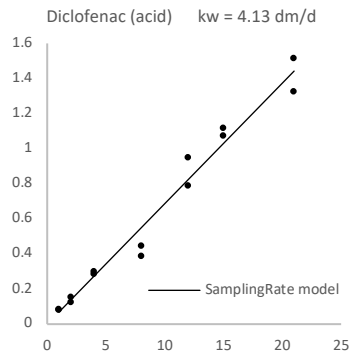
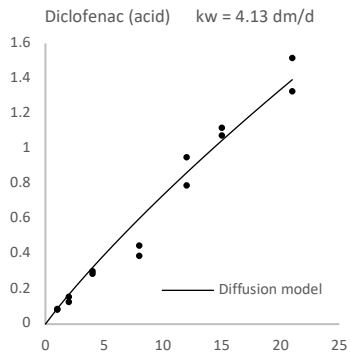
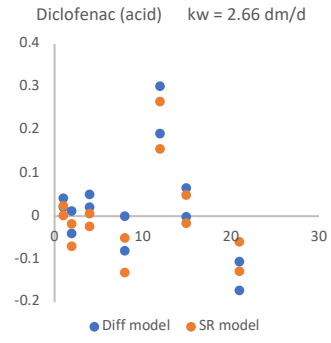
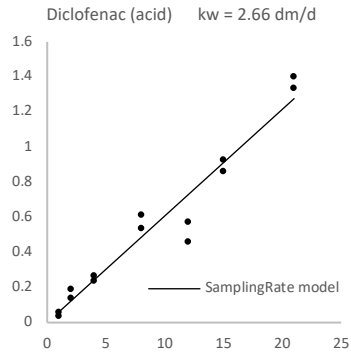
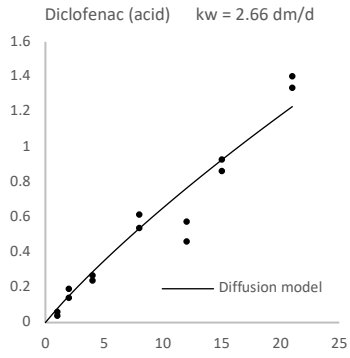
Annexes



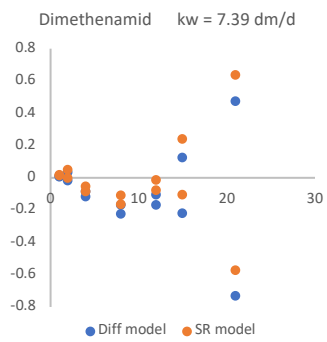
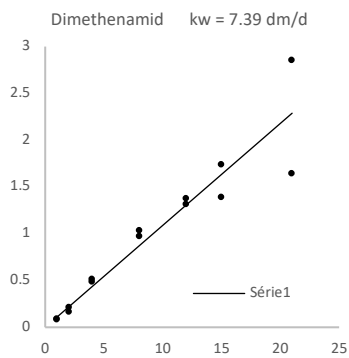
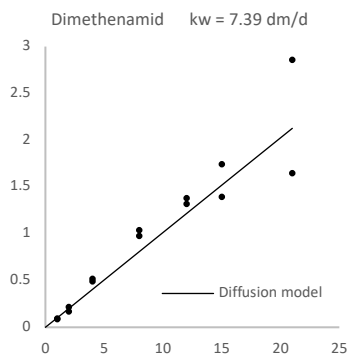
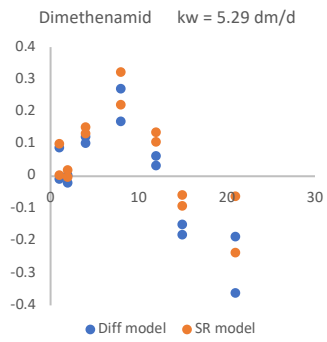
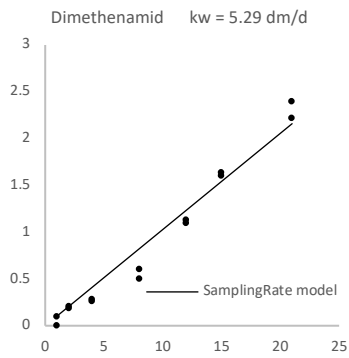
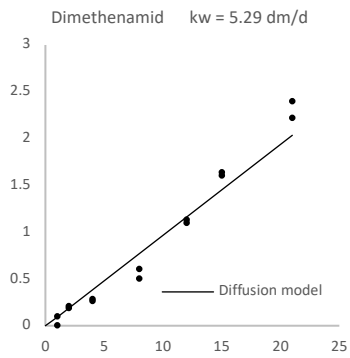
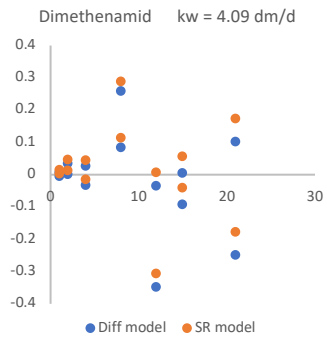
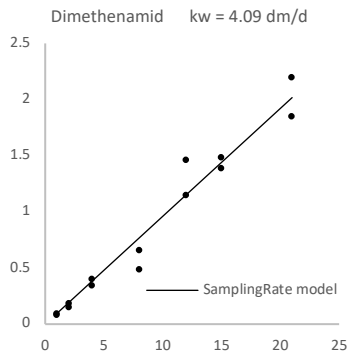
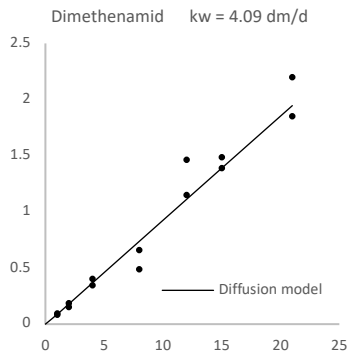
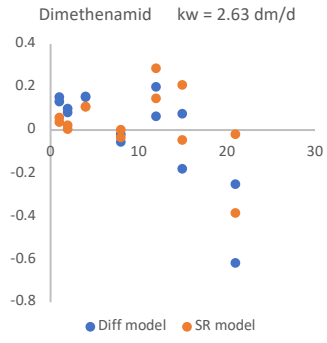
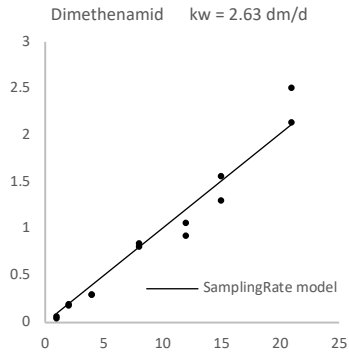
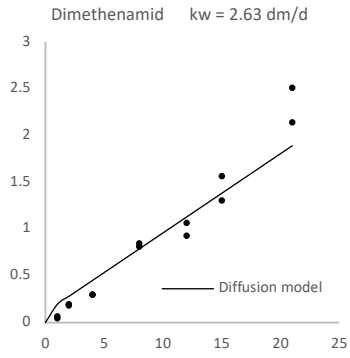
Annexes



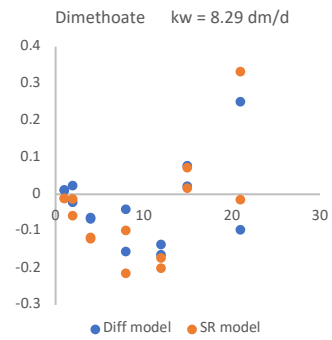
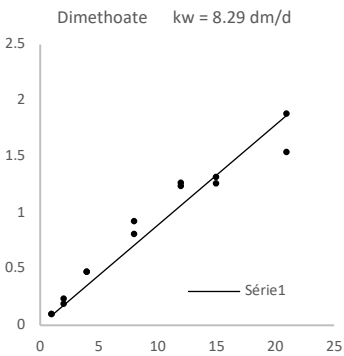
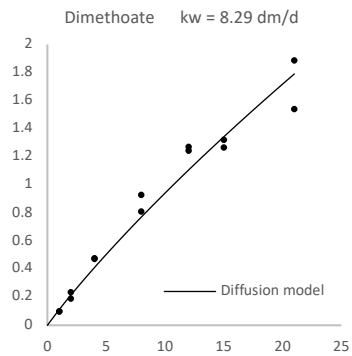
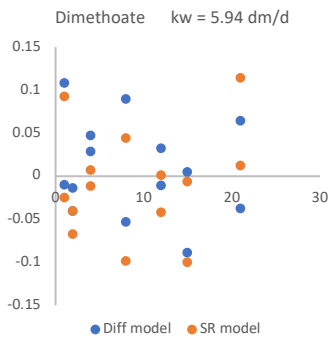
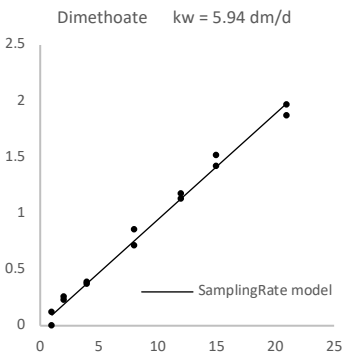
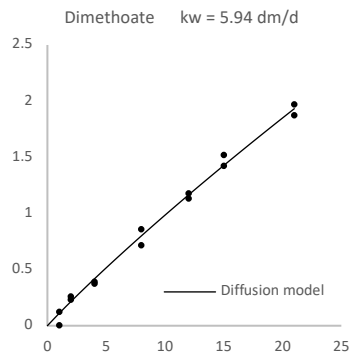
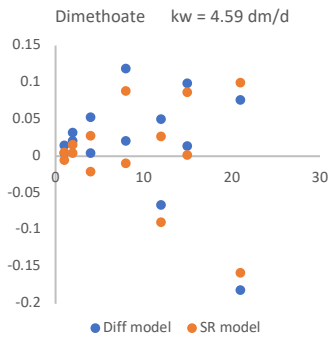
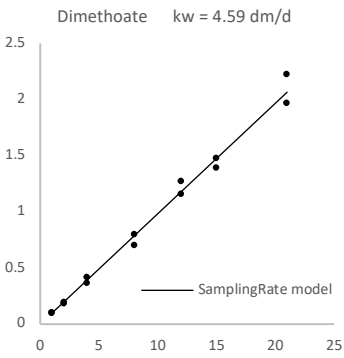
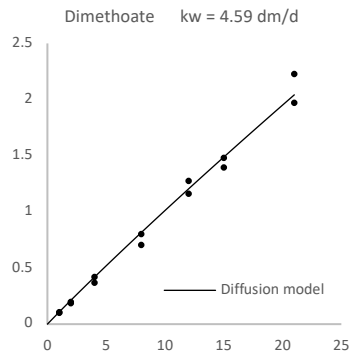
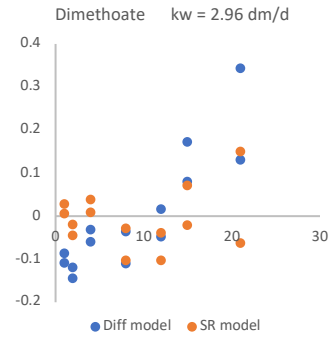
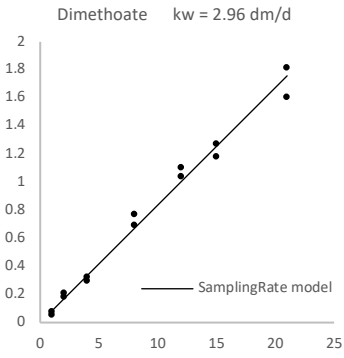
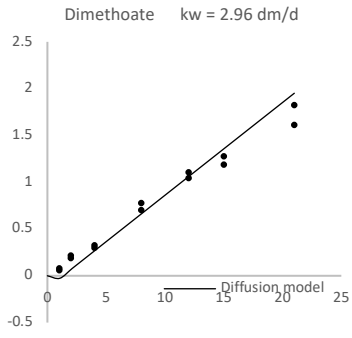
Annexes



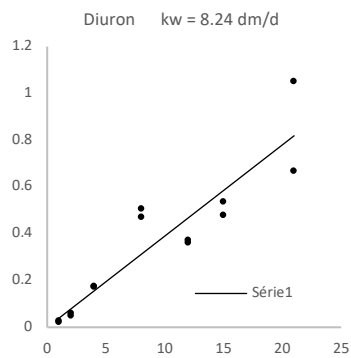
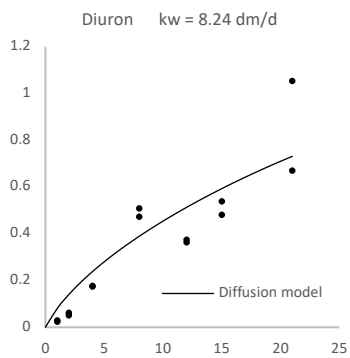
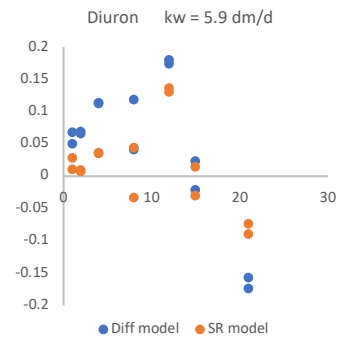
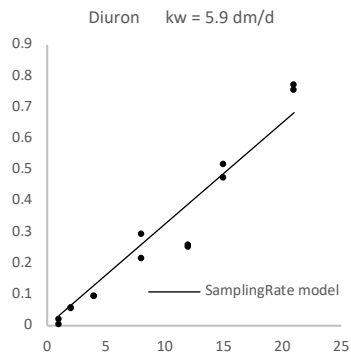
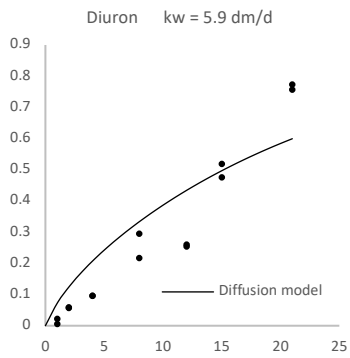
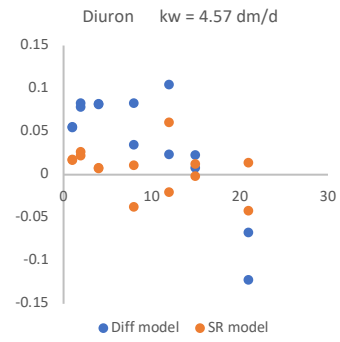
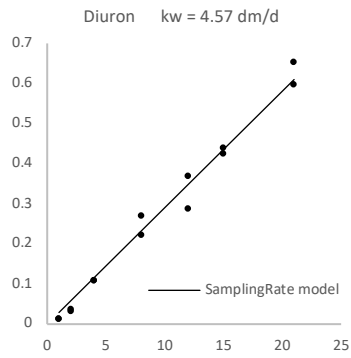
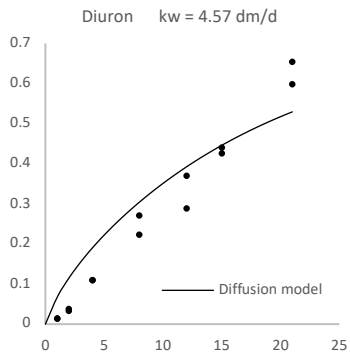
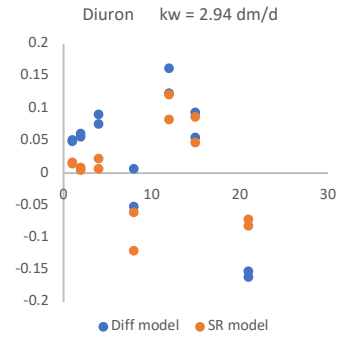
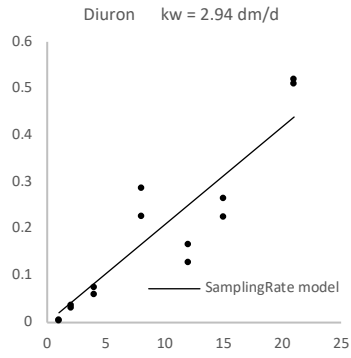
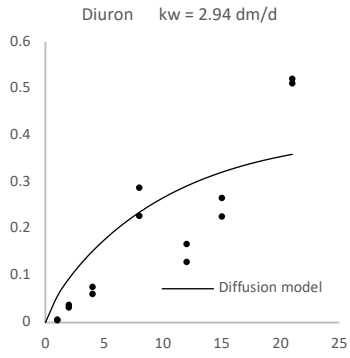
Annexes



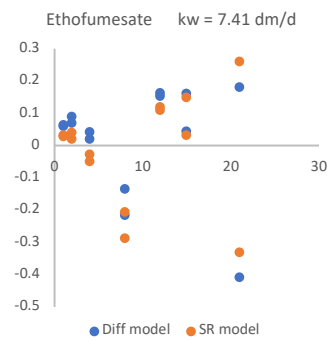
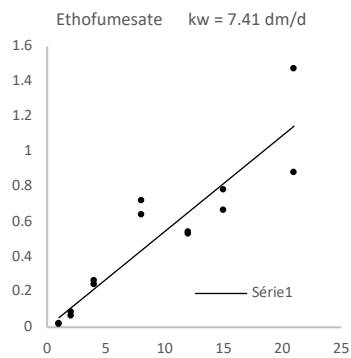
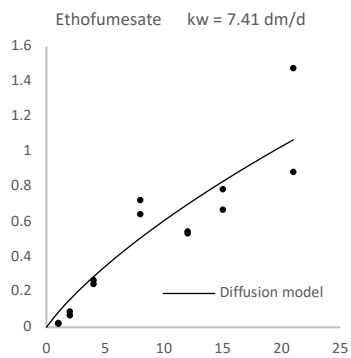
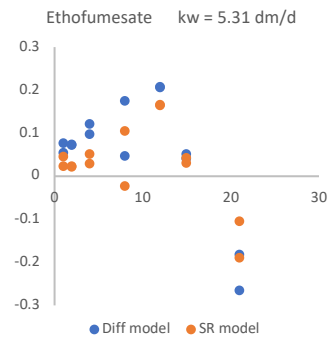
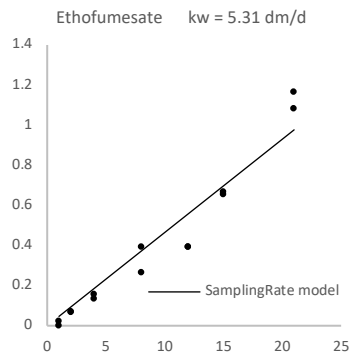
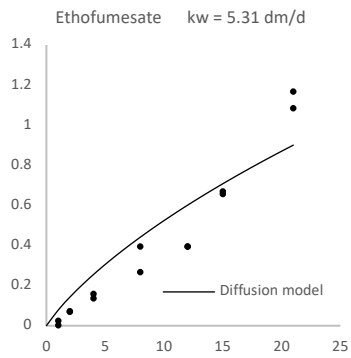
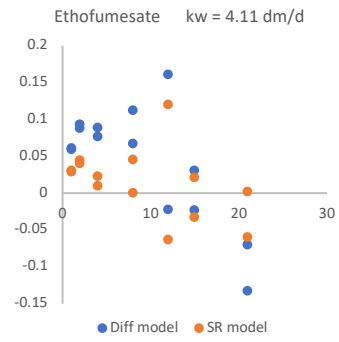
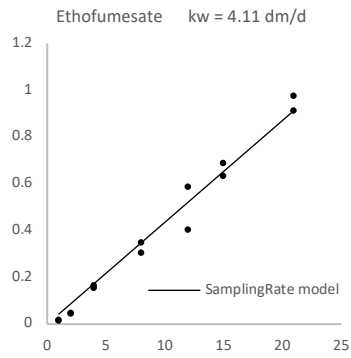
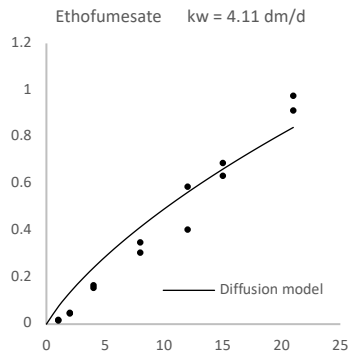
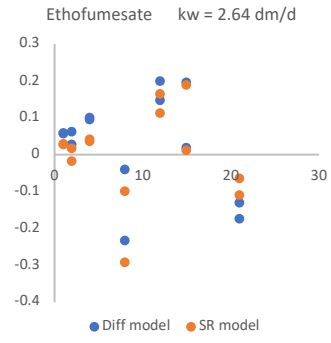
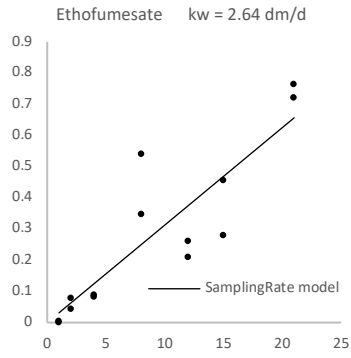
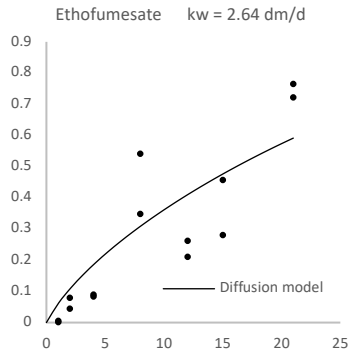
Annexes



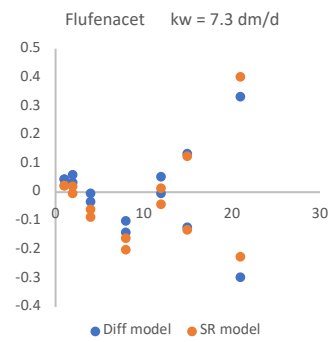
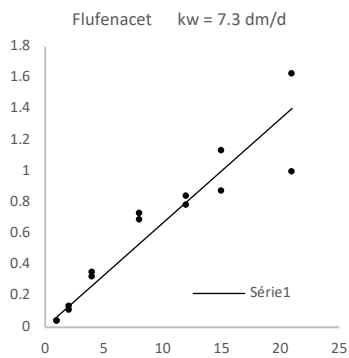
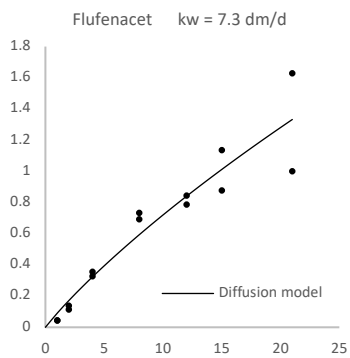
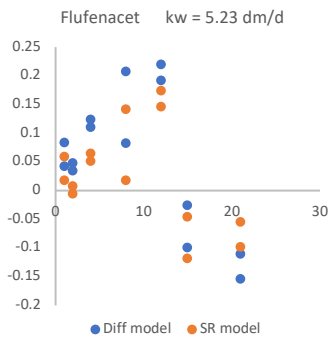
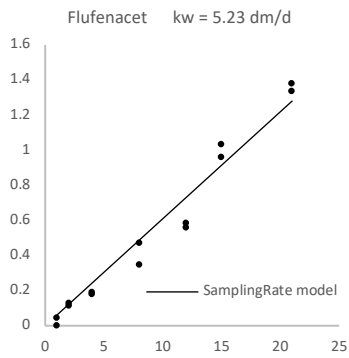
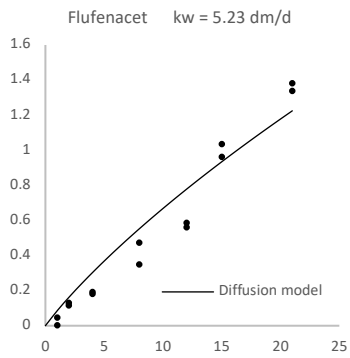
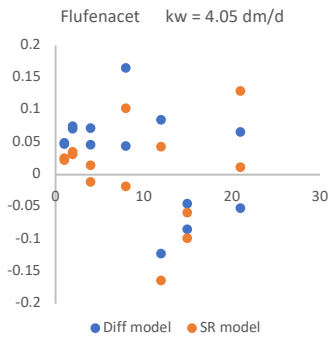
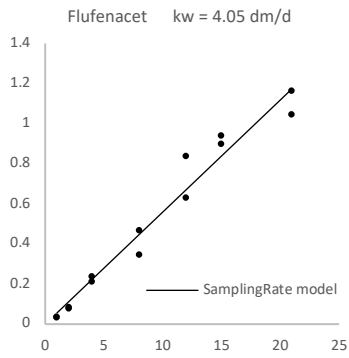
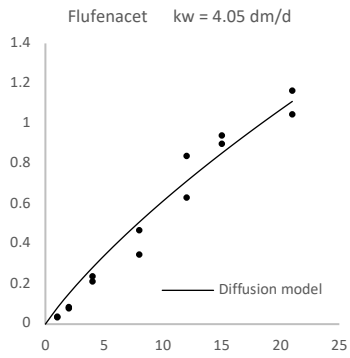
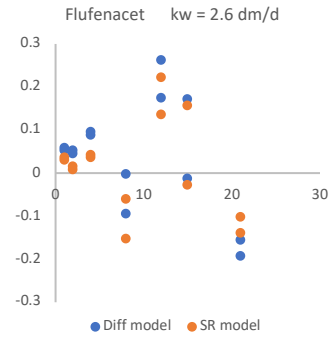
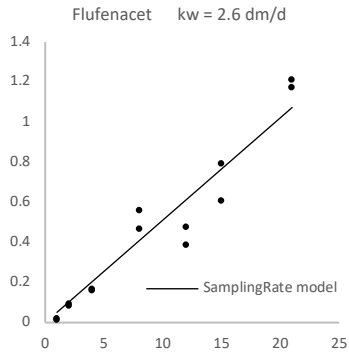
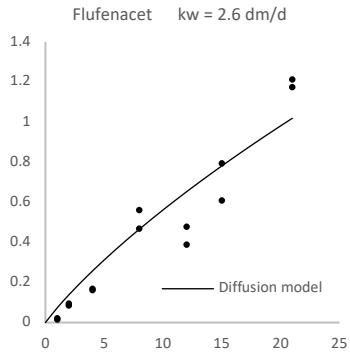
Annexes



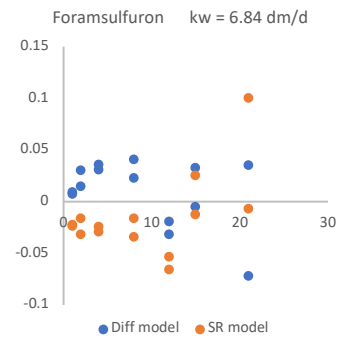
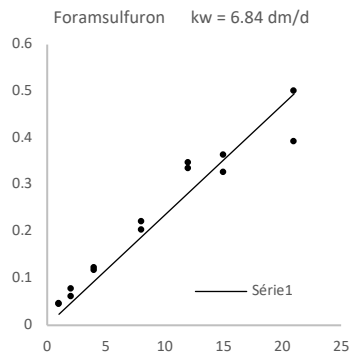
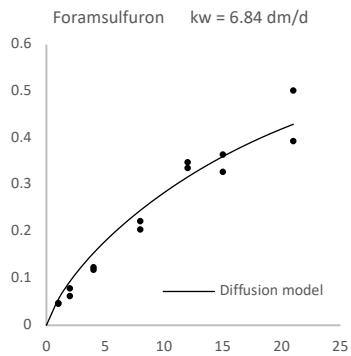
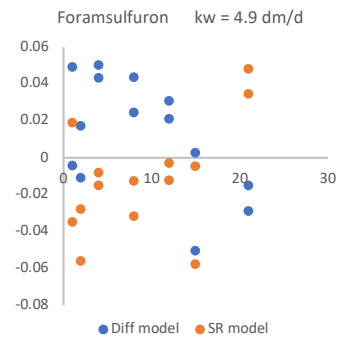
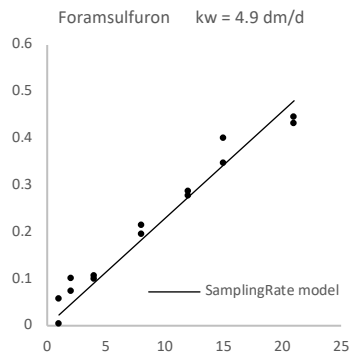
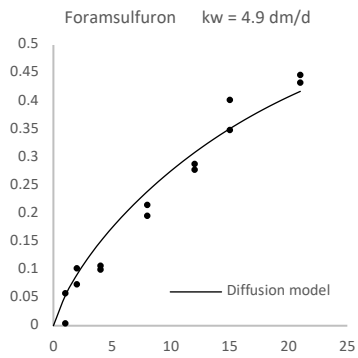
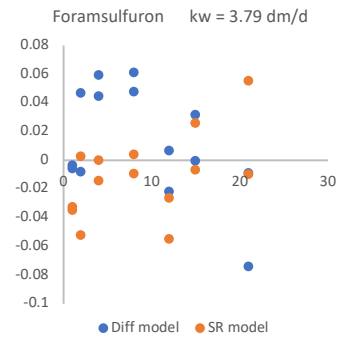
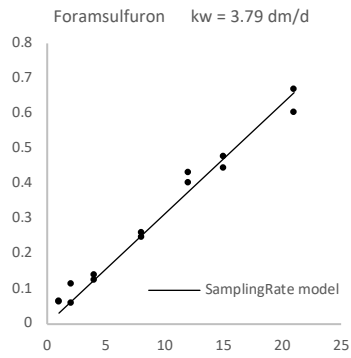
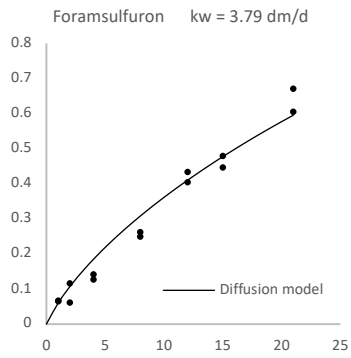
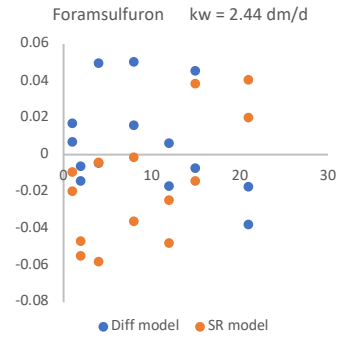
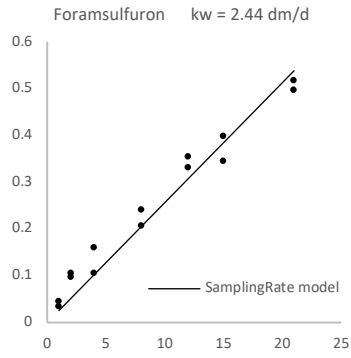
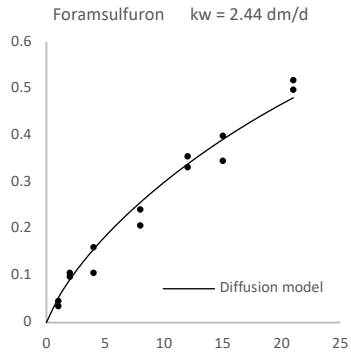
Annexes



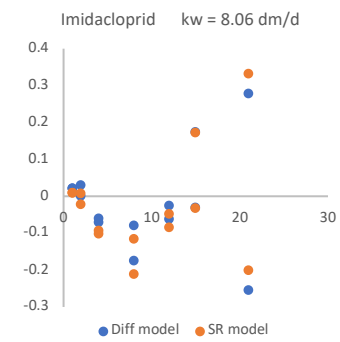
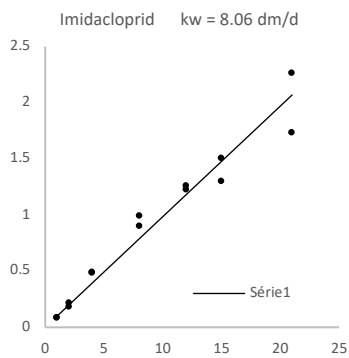
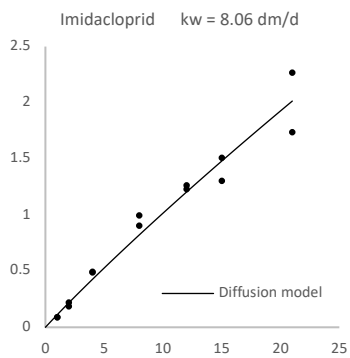
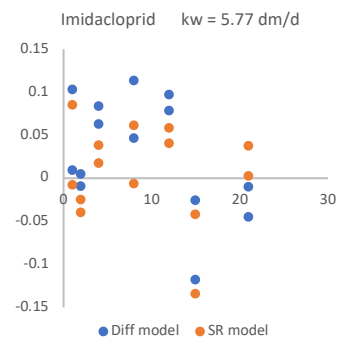
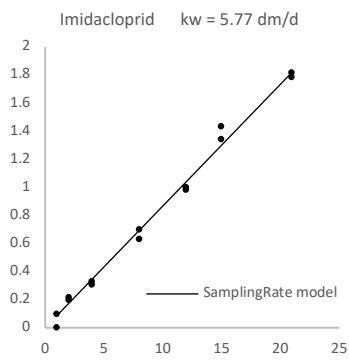
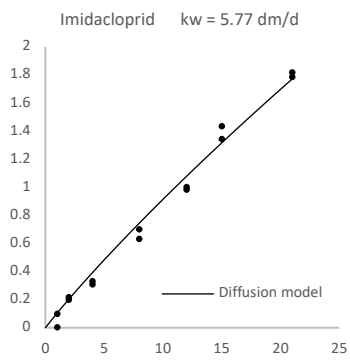
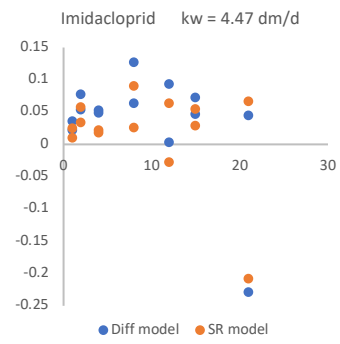
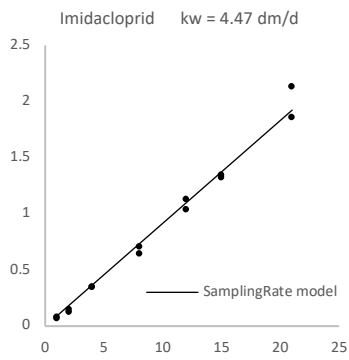
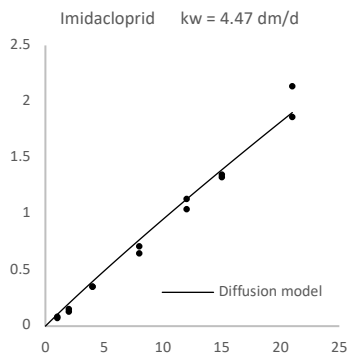
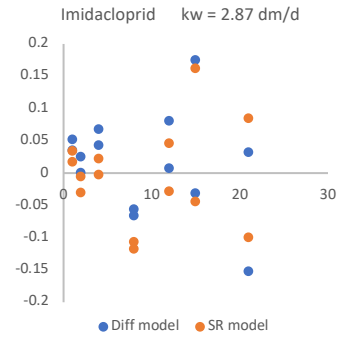
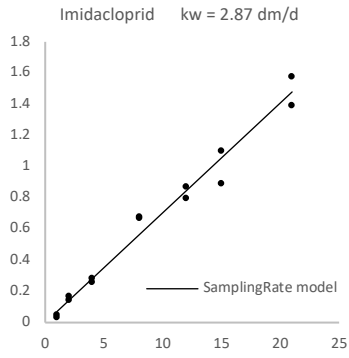
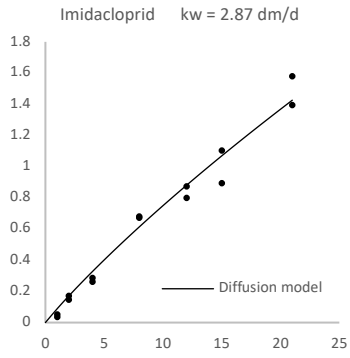
Annexes



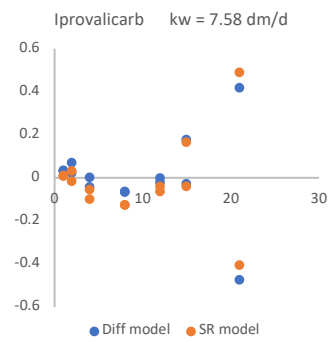
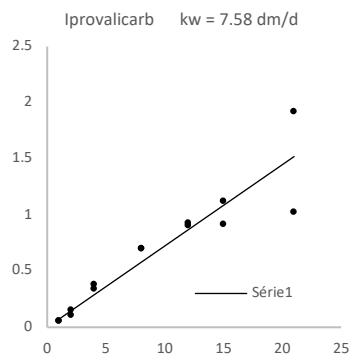
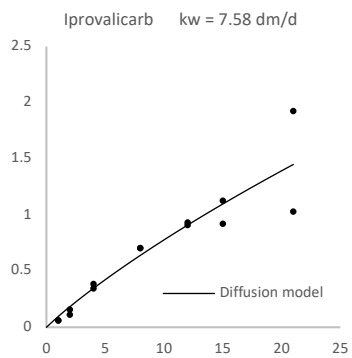
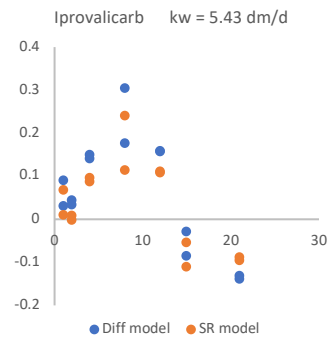
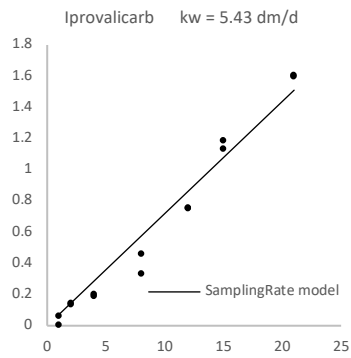
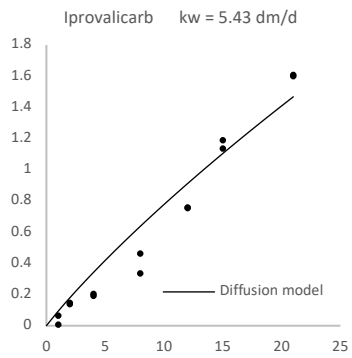
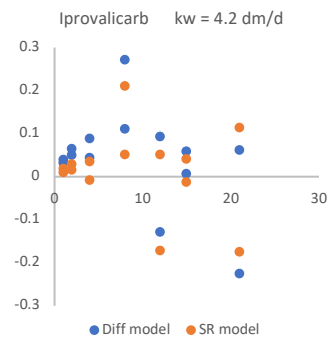
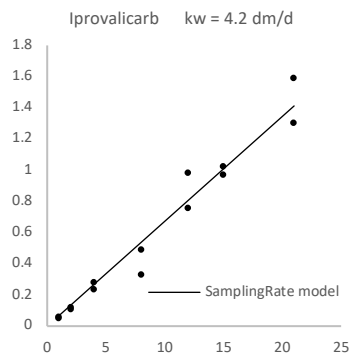
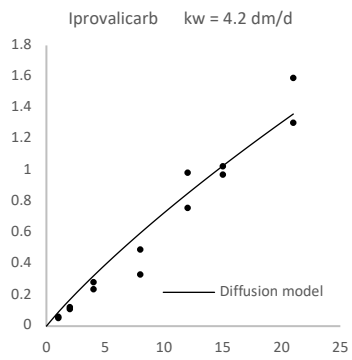
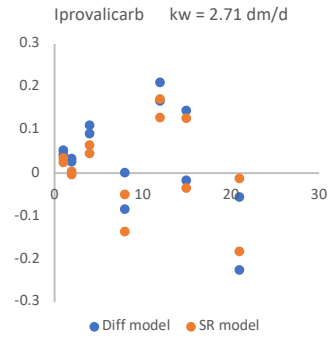
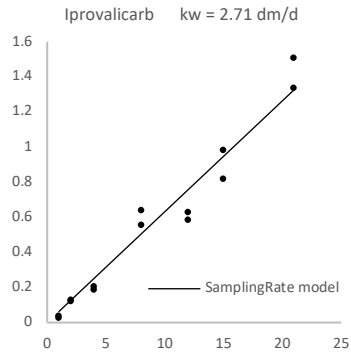
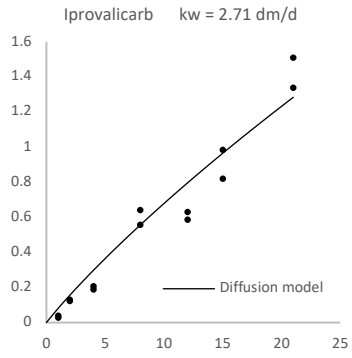
Annexes



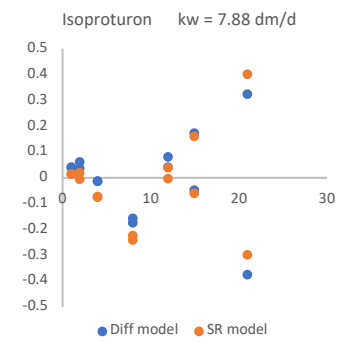
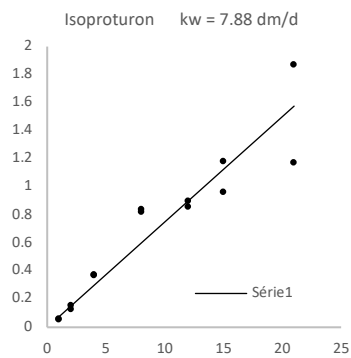
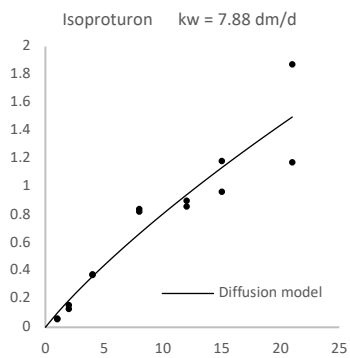
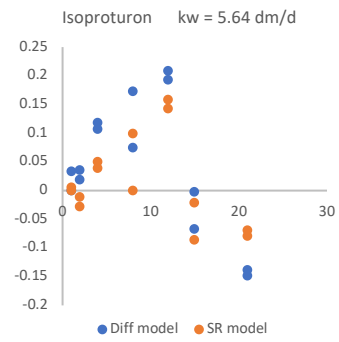
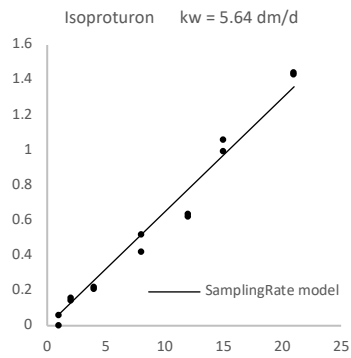
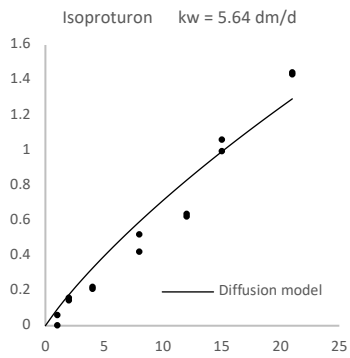
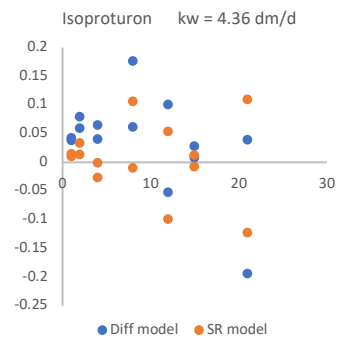
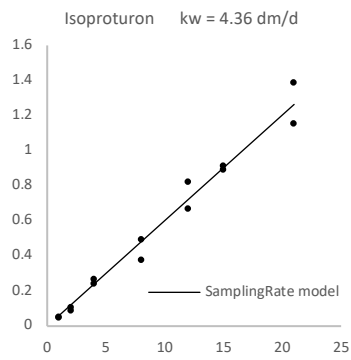
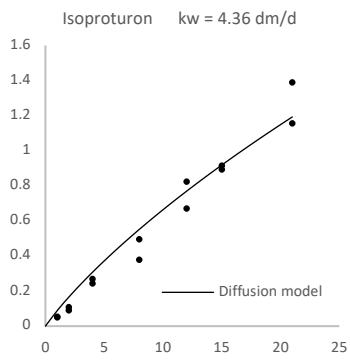
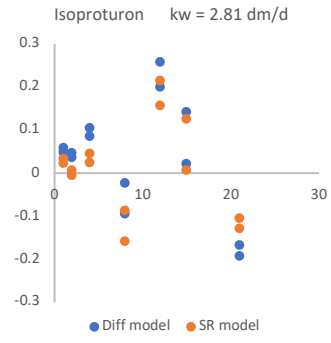
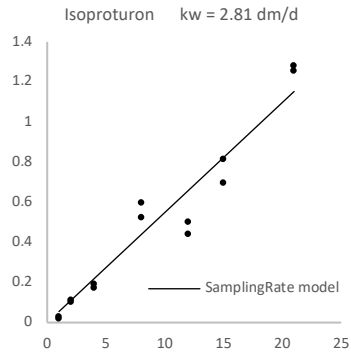
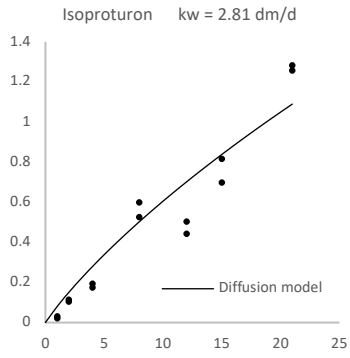
Annexes



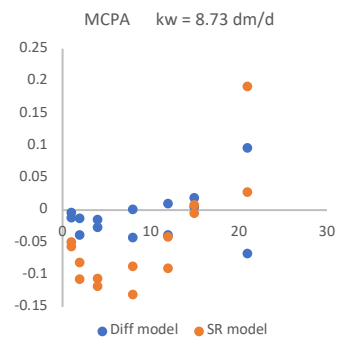
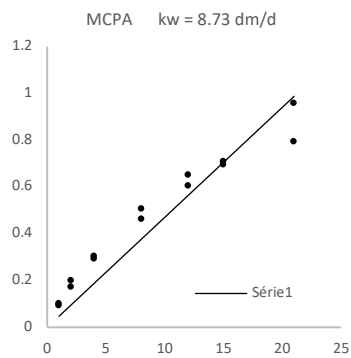
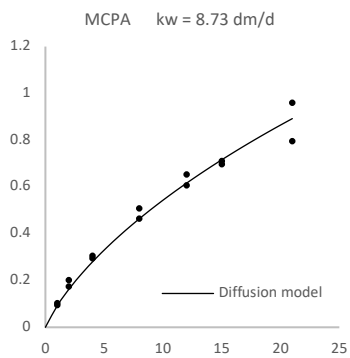
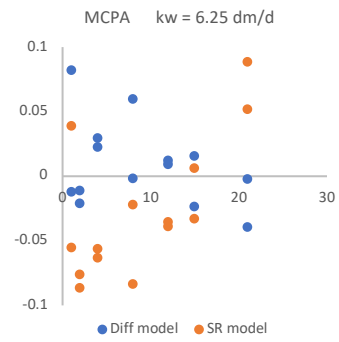
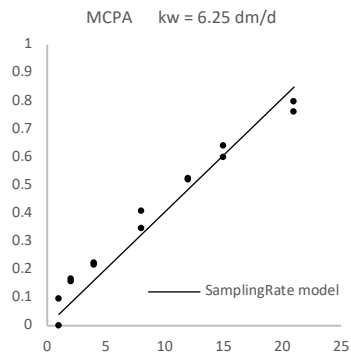
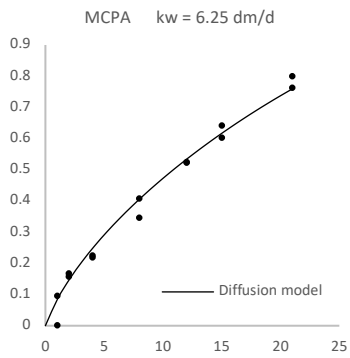
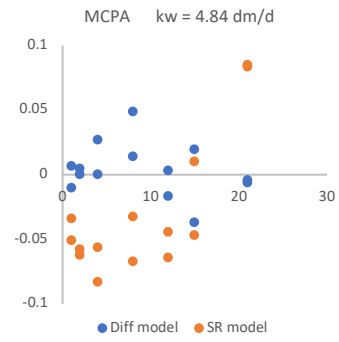
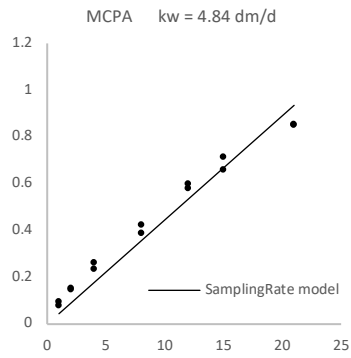
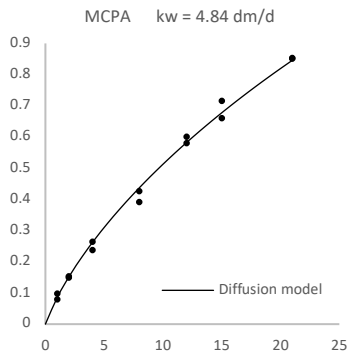
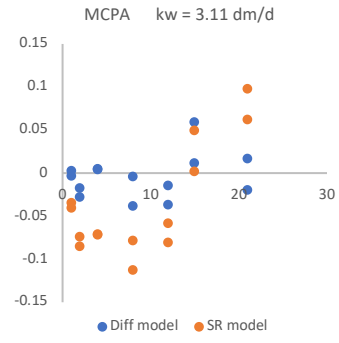
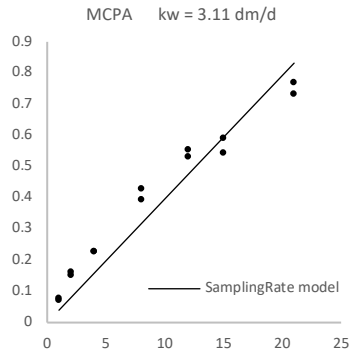
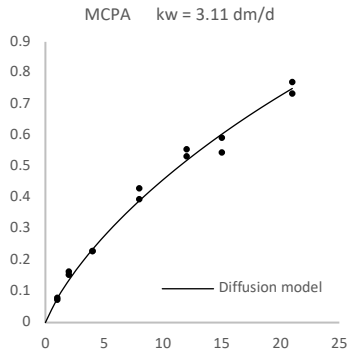
Annexes



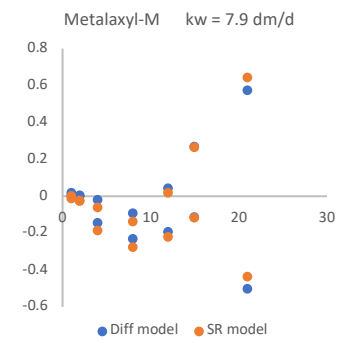
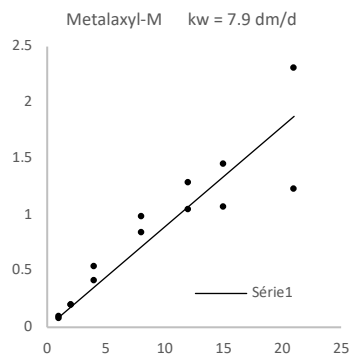
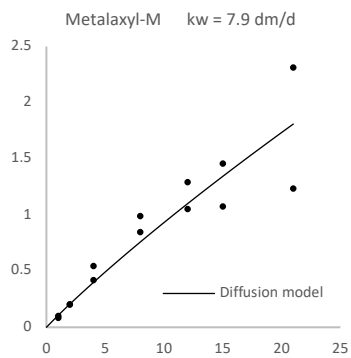
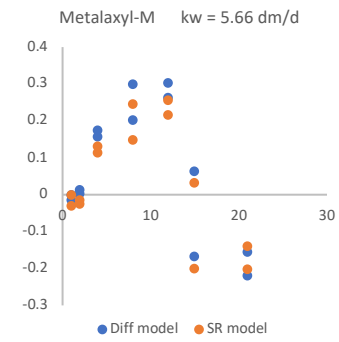
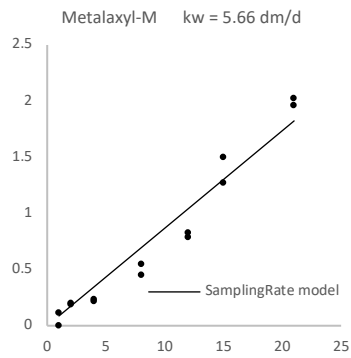
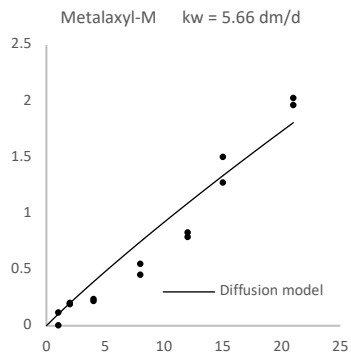
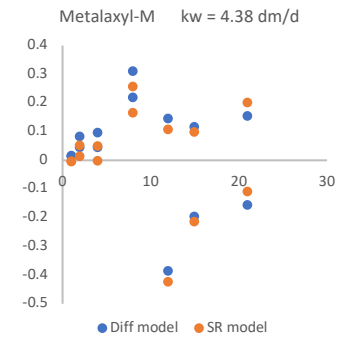
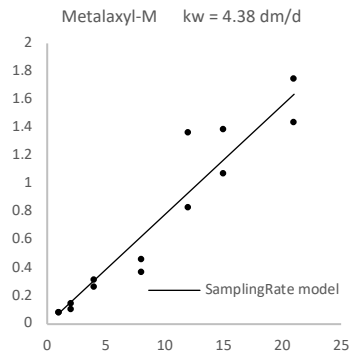
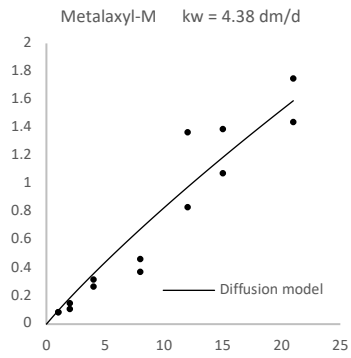
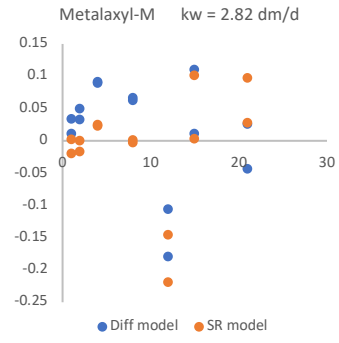
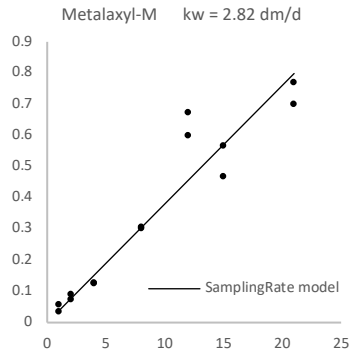
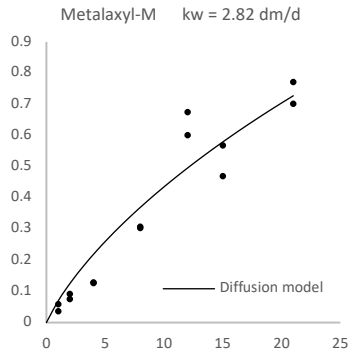
Annexes



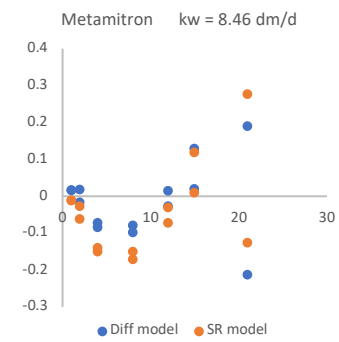
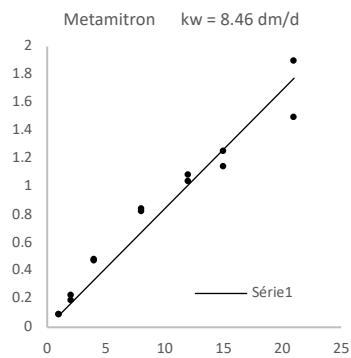
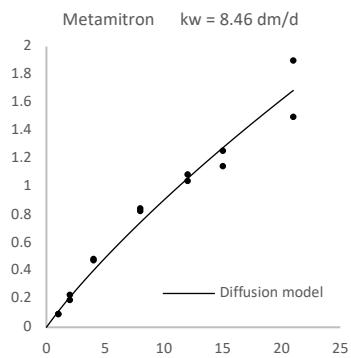
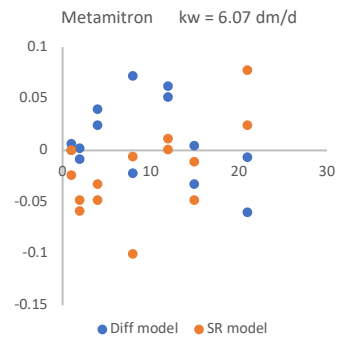
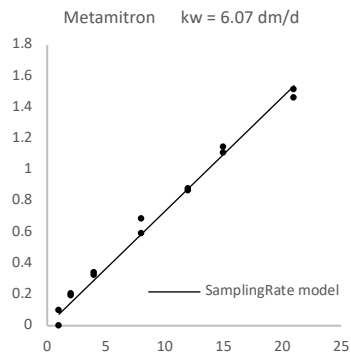
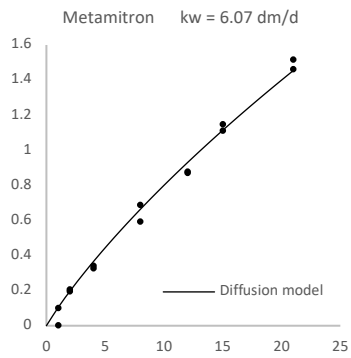
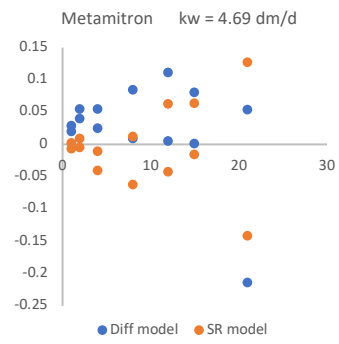
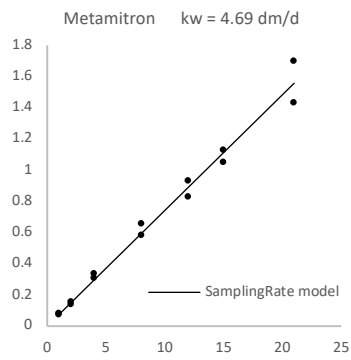
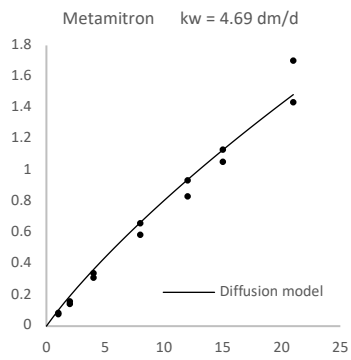
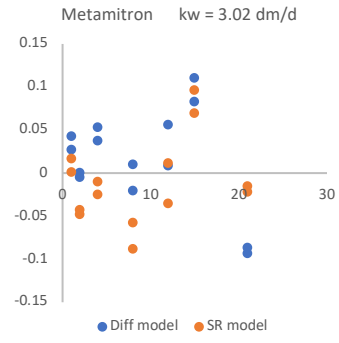
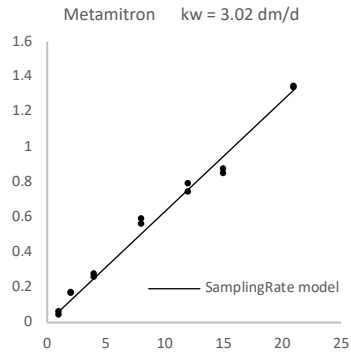
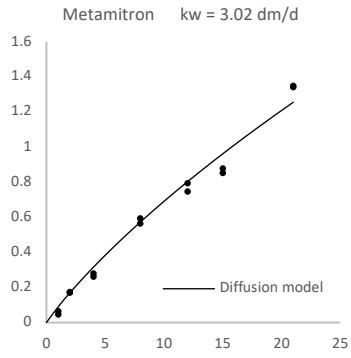
Annexes



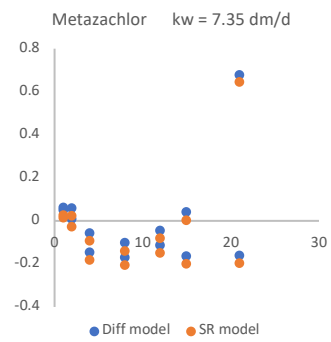
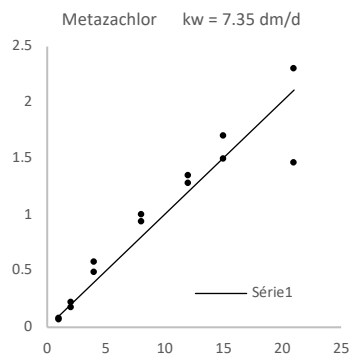
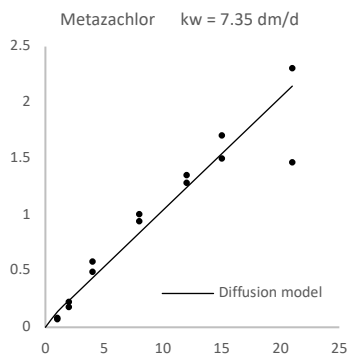
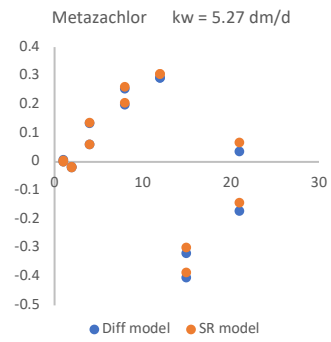
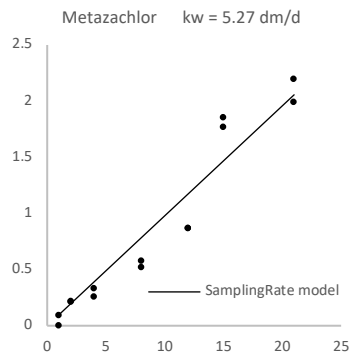
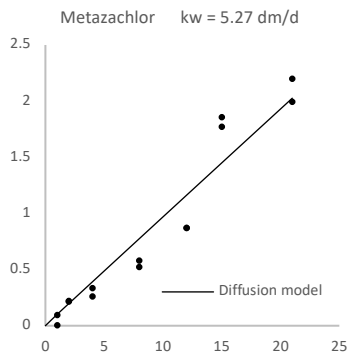
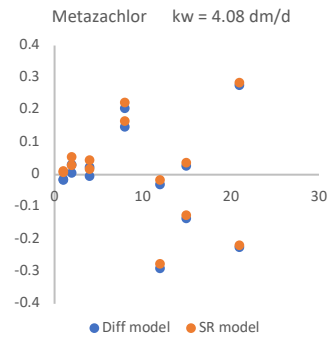
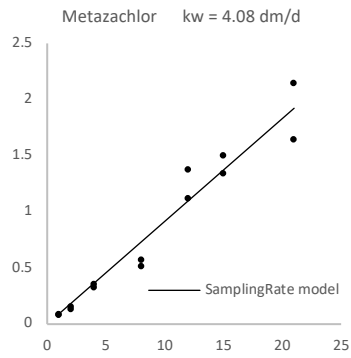
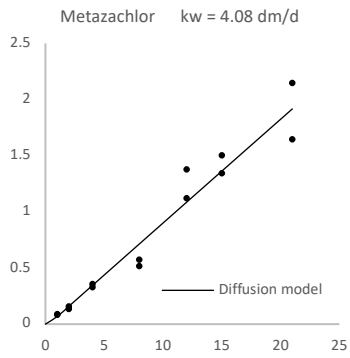
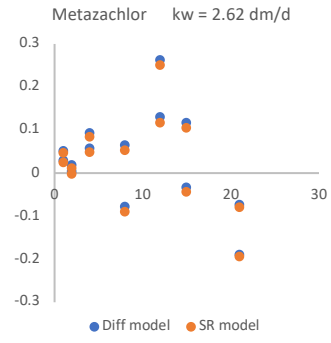
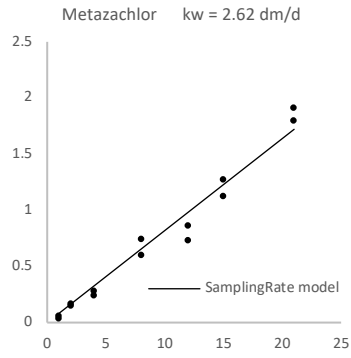
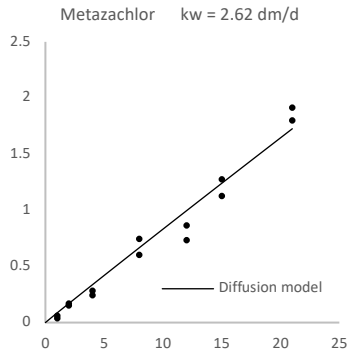
Annexes



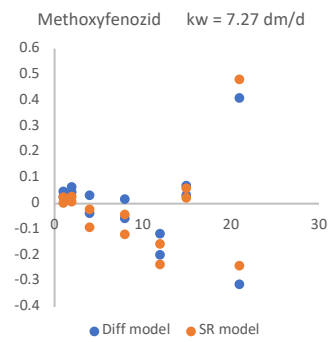
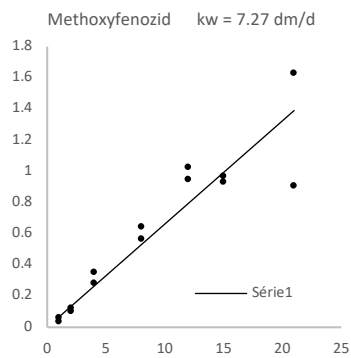
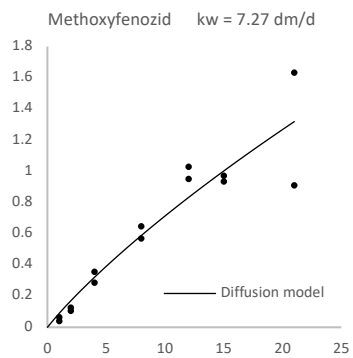
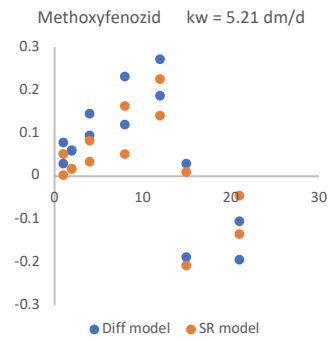
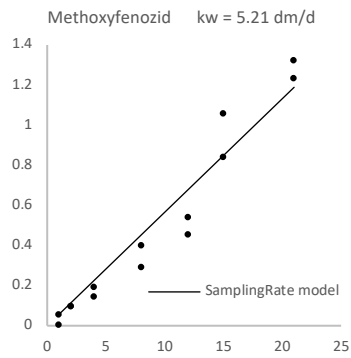
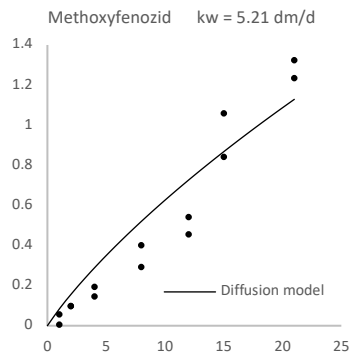
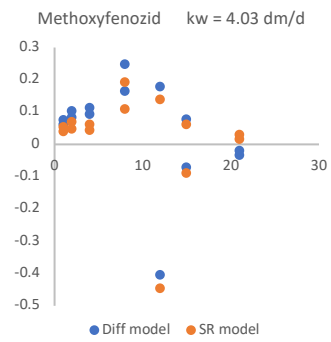
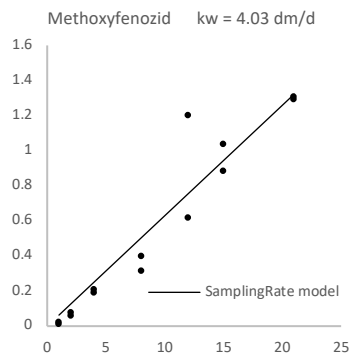
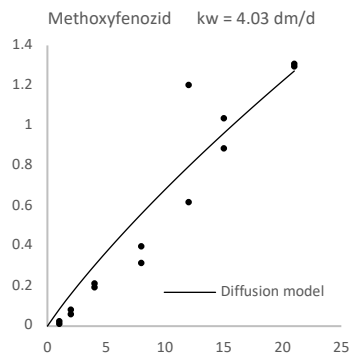
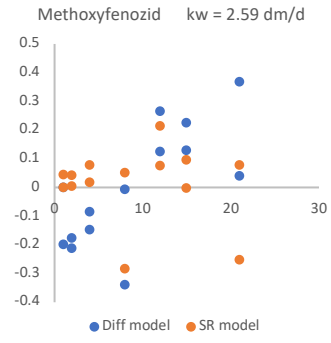
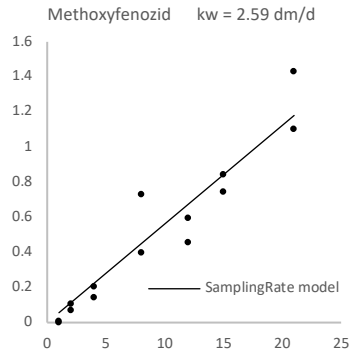
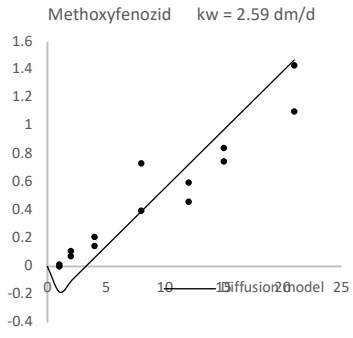
Annexes



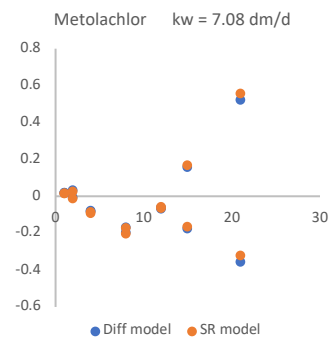
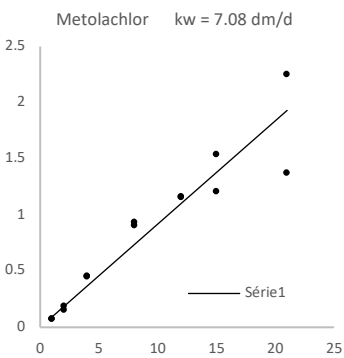
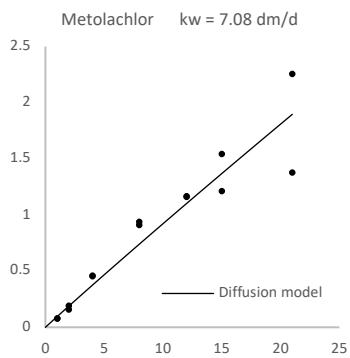
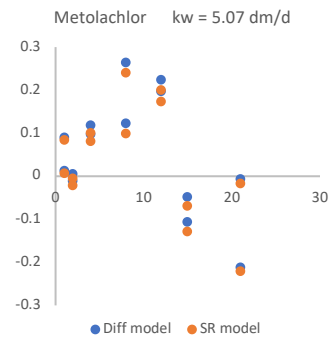
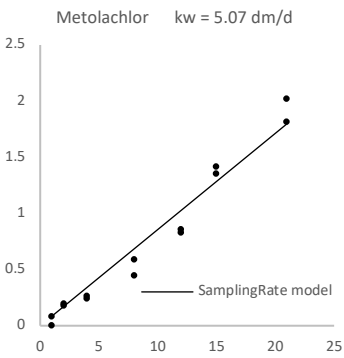
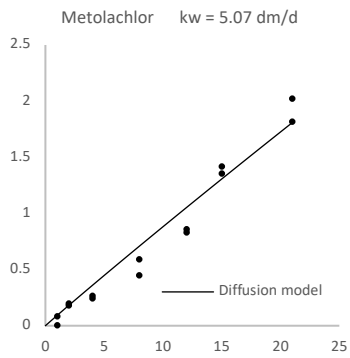
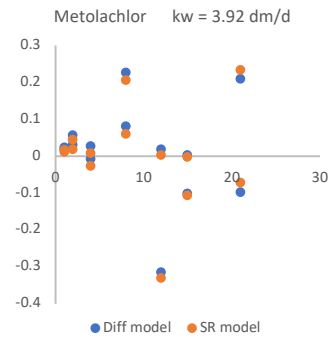
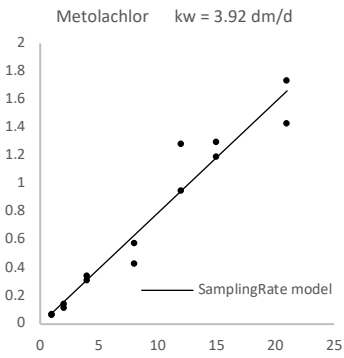
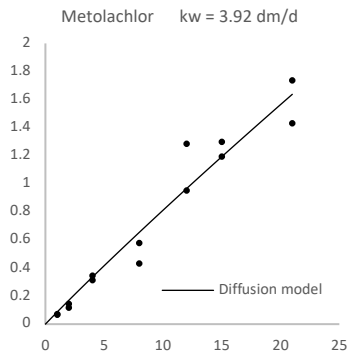
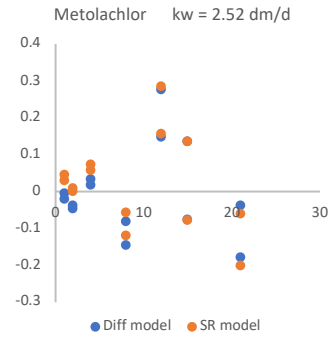
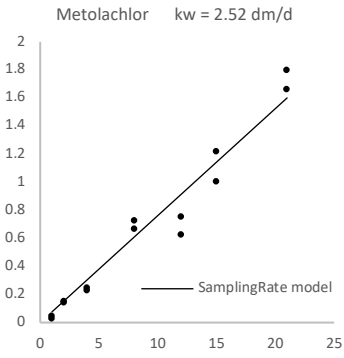
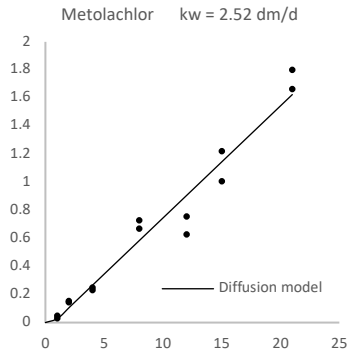
Annexes



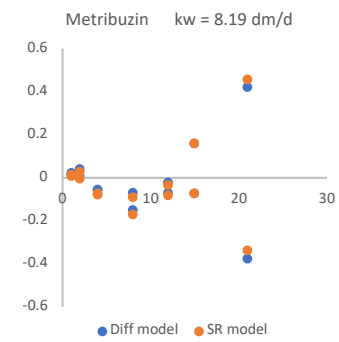
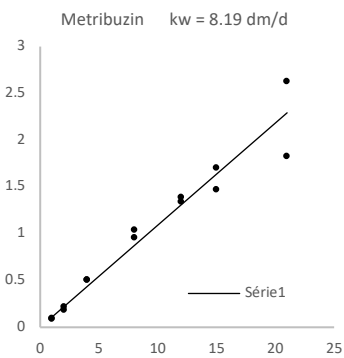
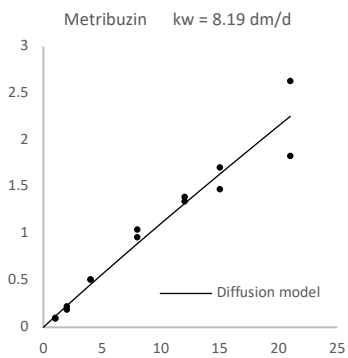
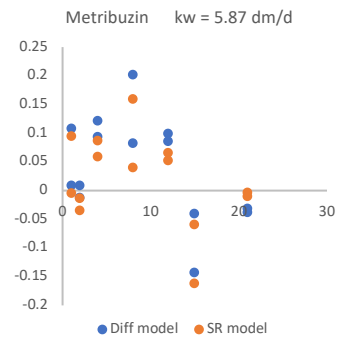
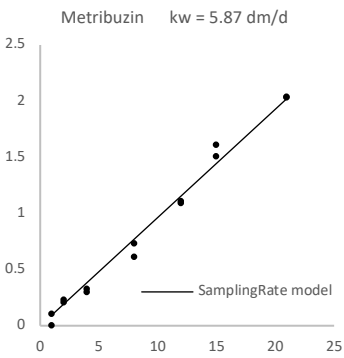
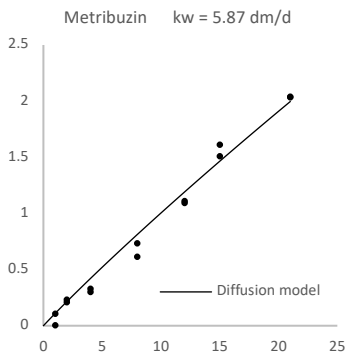
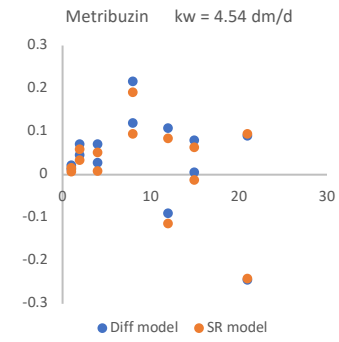
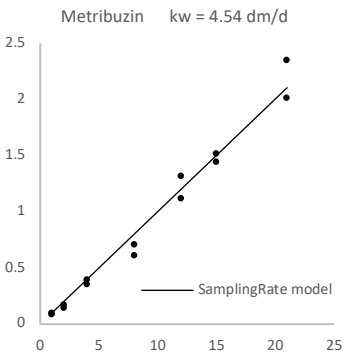
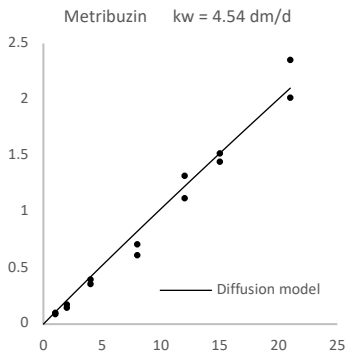
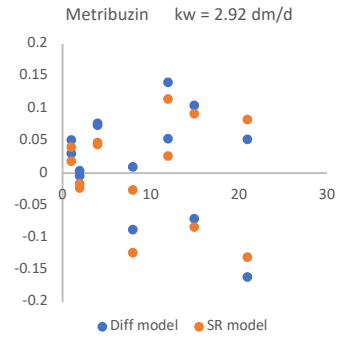
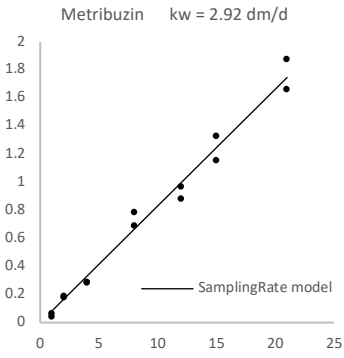
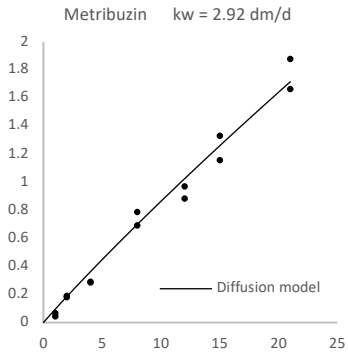
Annexes



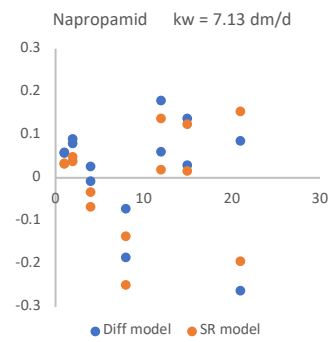
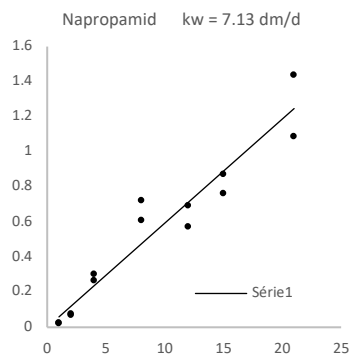
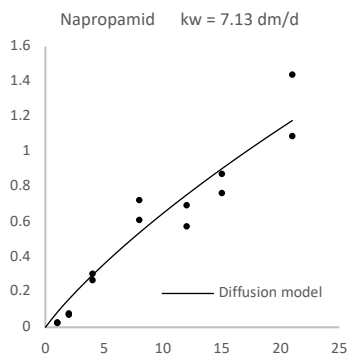
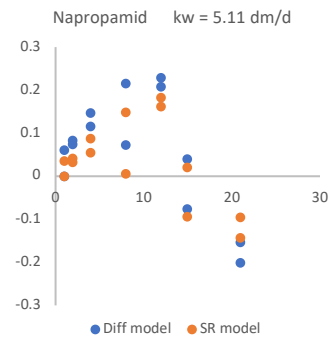
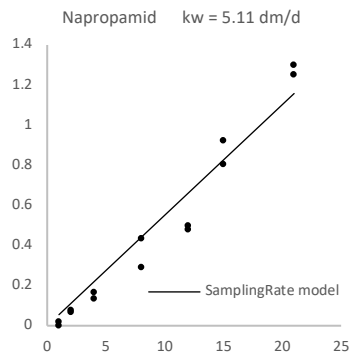
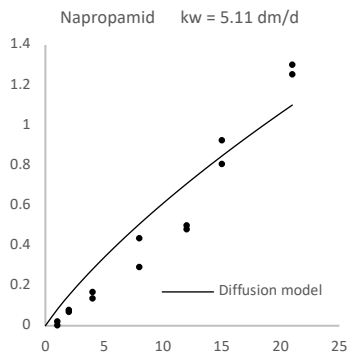
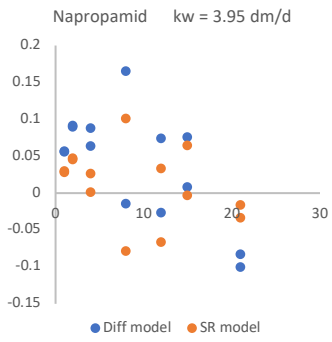
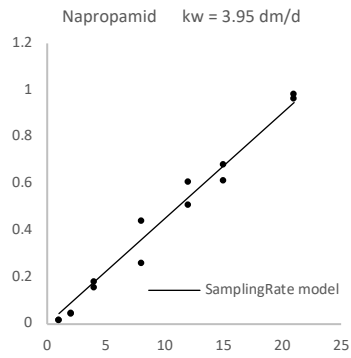
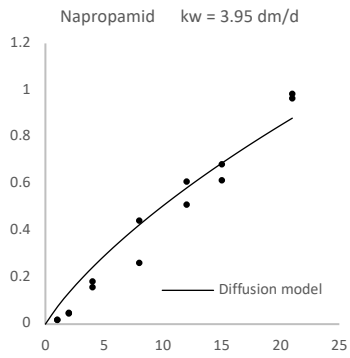
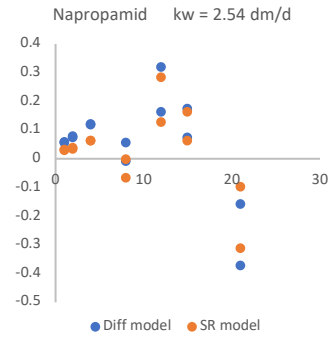
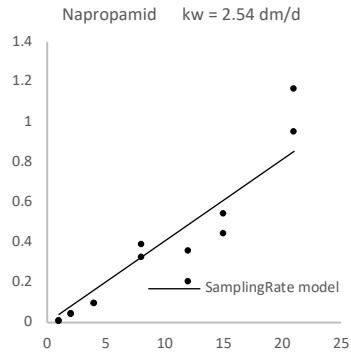
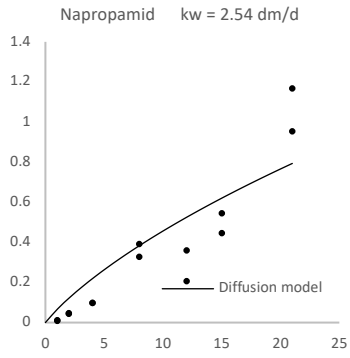
Annexes



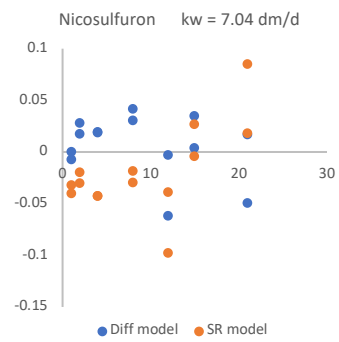
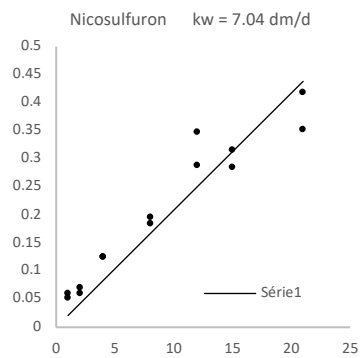
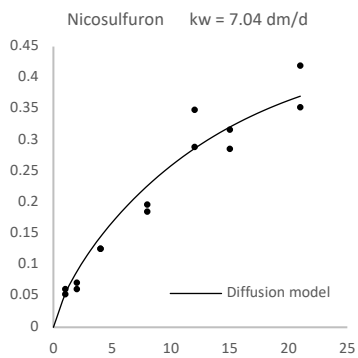
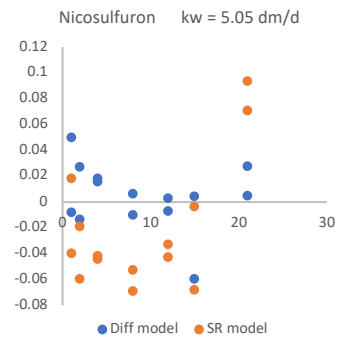
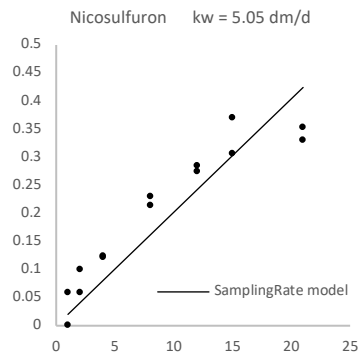
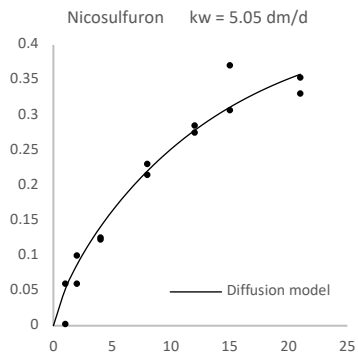
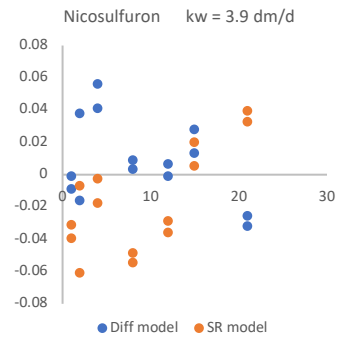
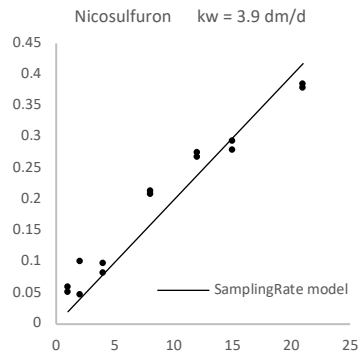
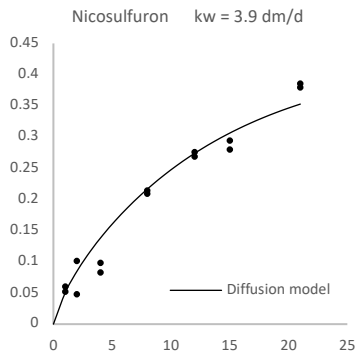
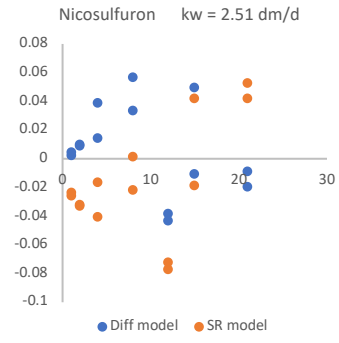
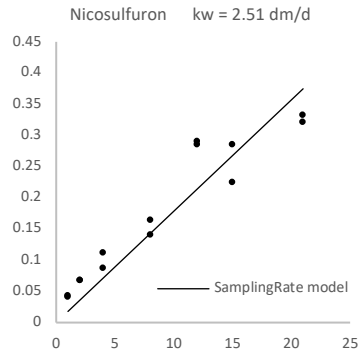
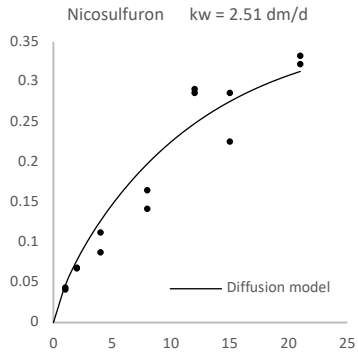
Annexes



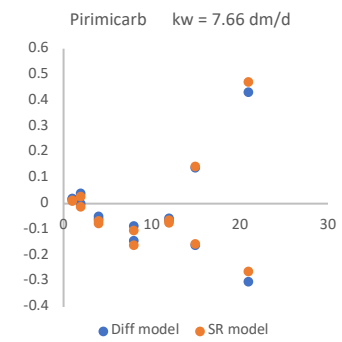
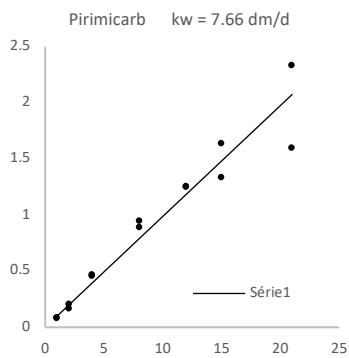
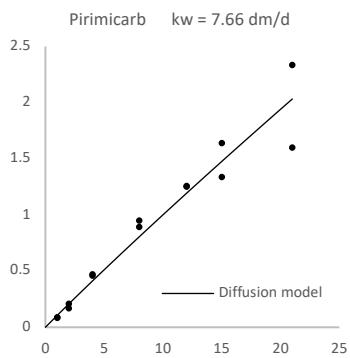
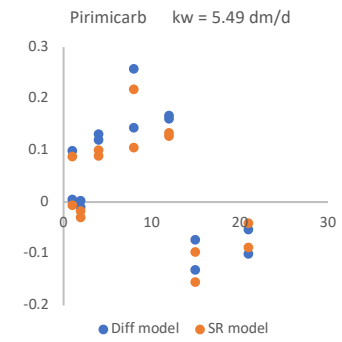
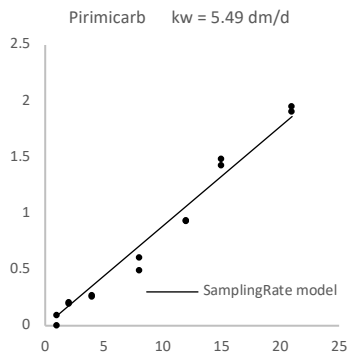
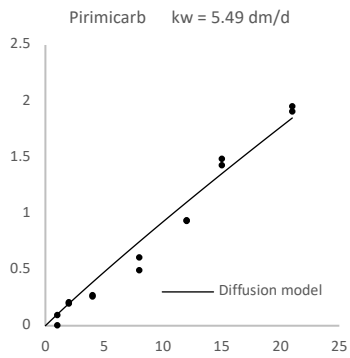
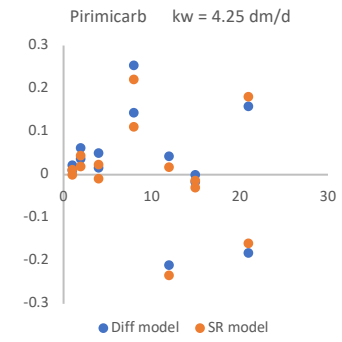
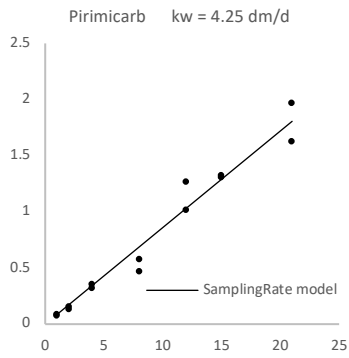
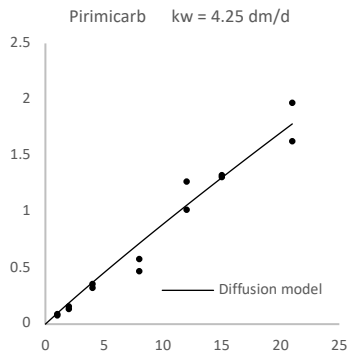
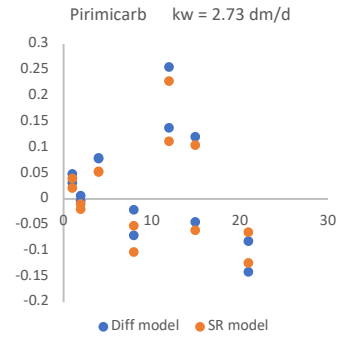
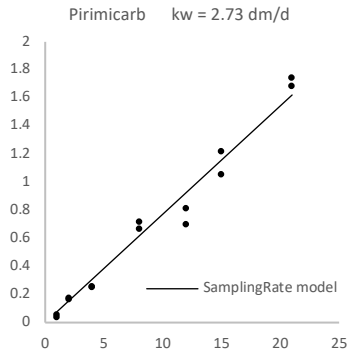
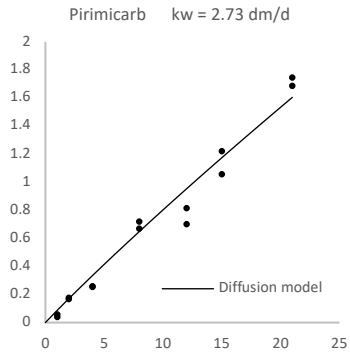
Annexes



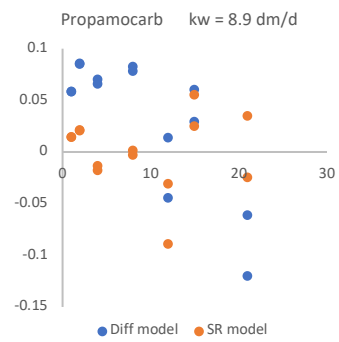
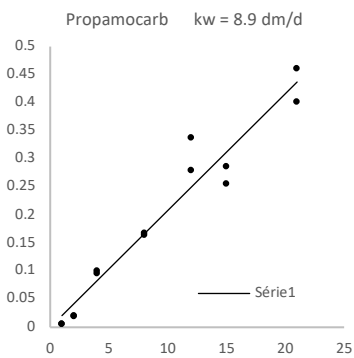
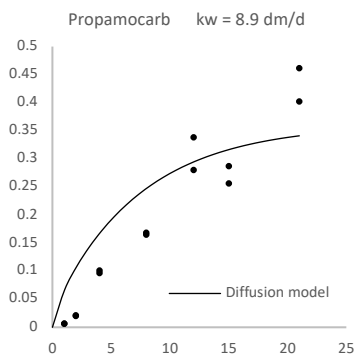
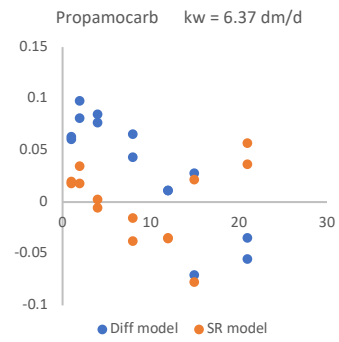
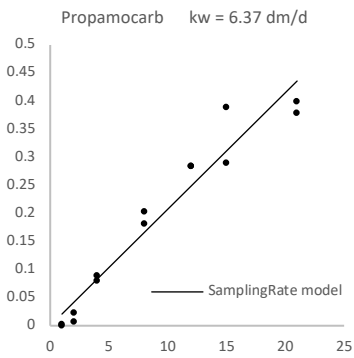
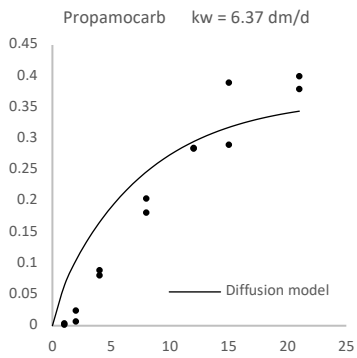
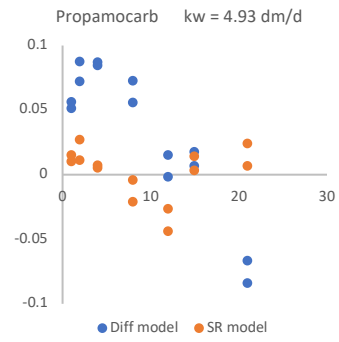
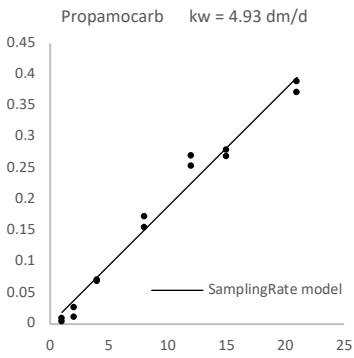
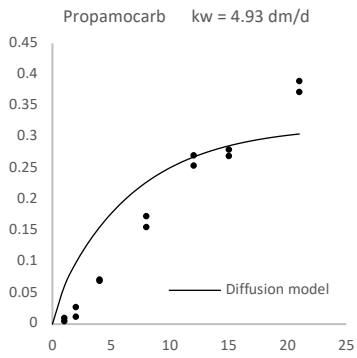
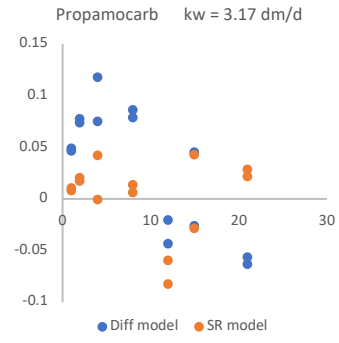
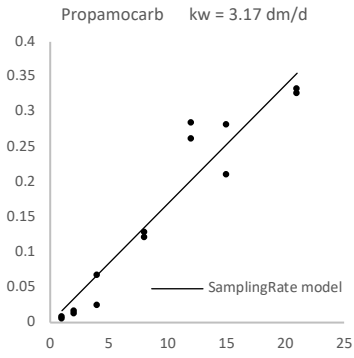
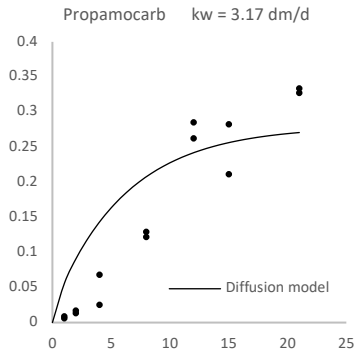
Annexes



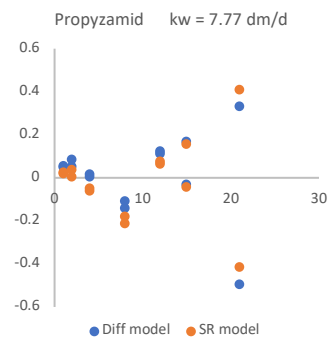
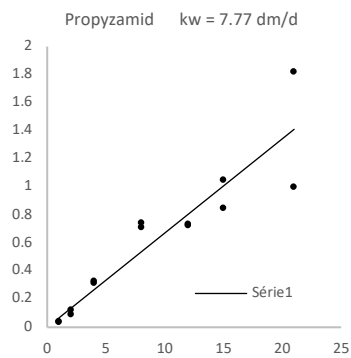
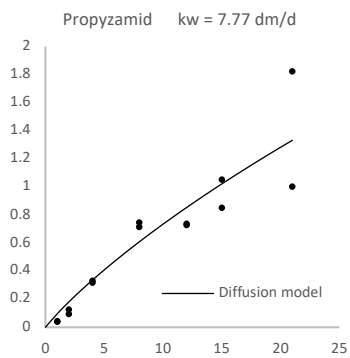
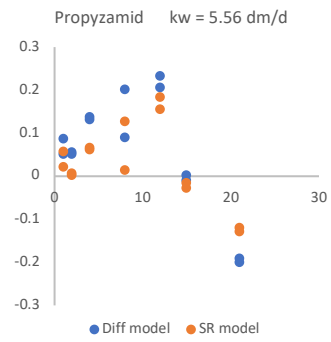
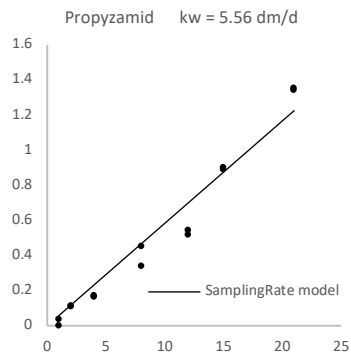
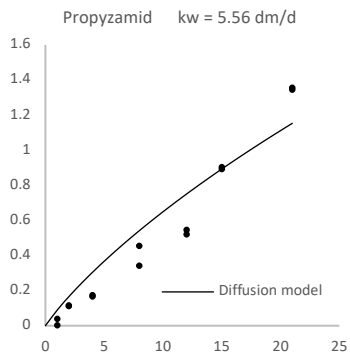
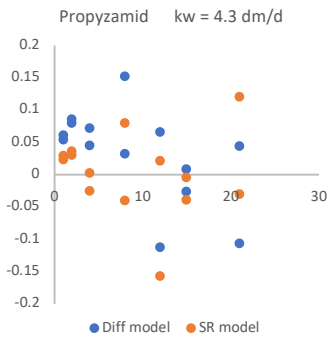
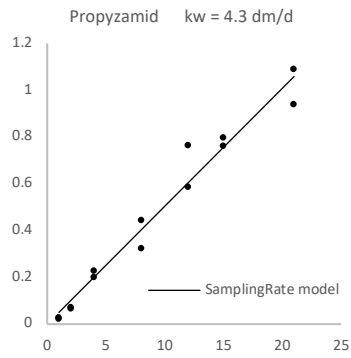
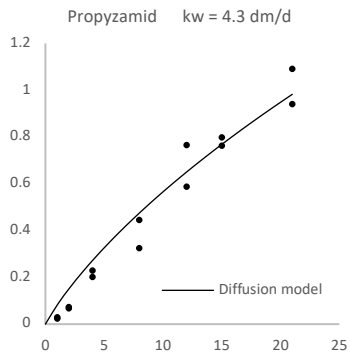
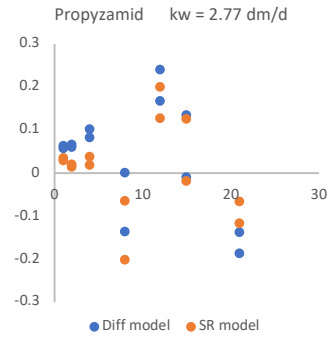
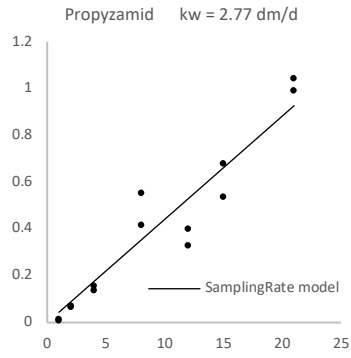
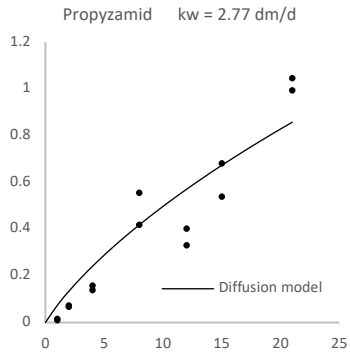
Annexes



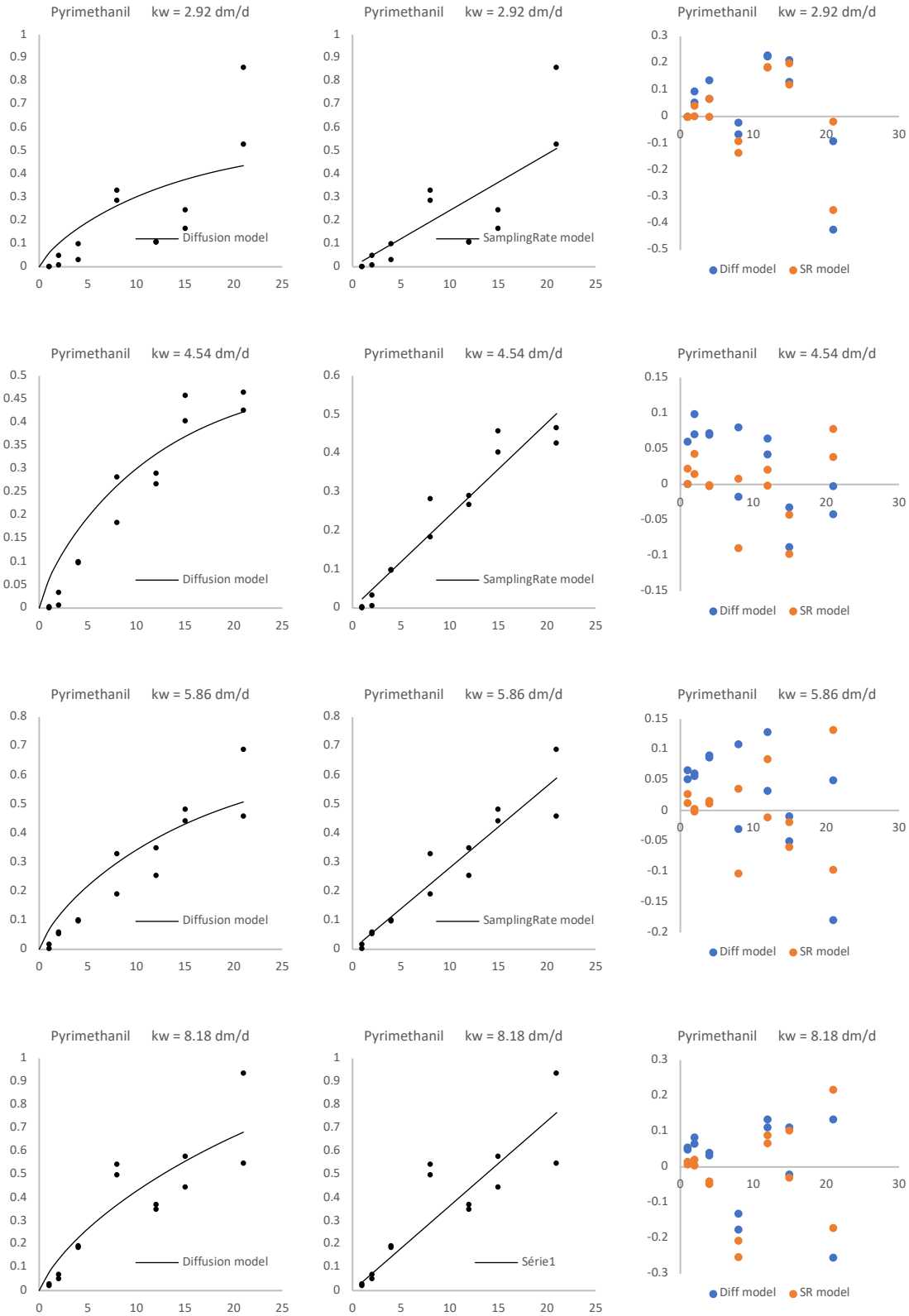
Annexes



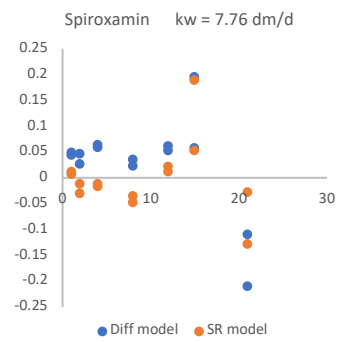
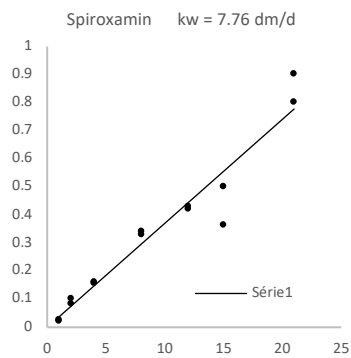
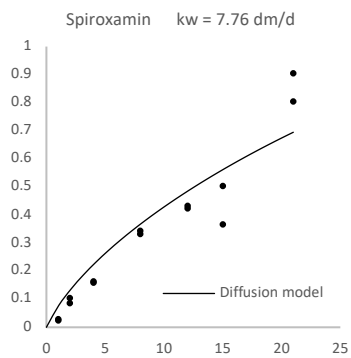
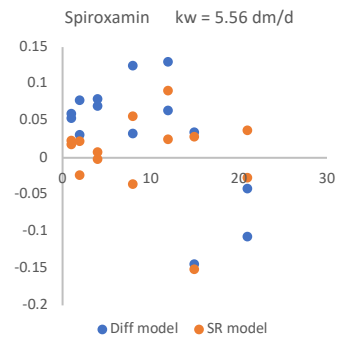
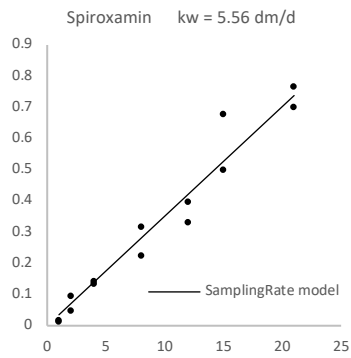
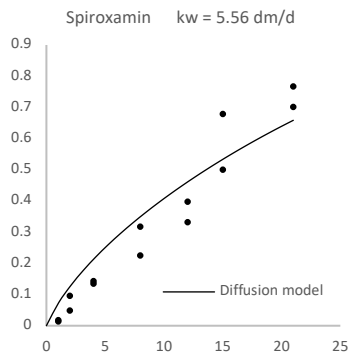
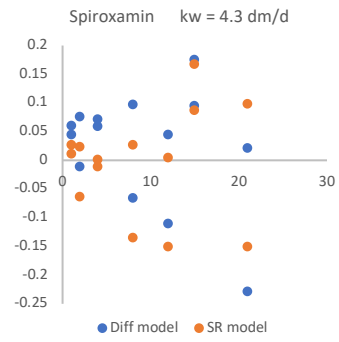
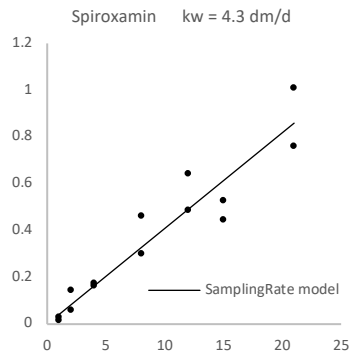
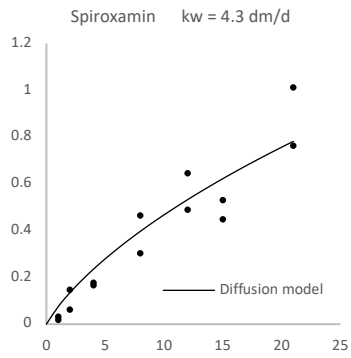
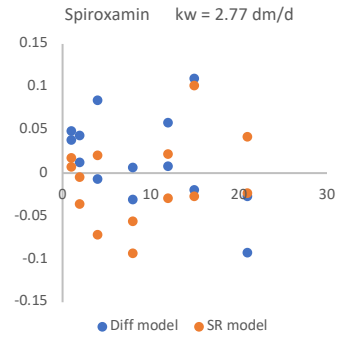
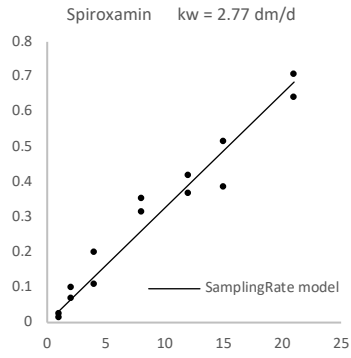
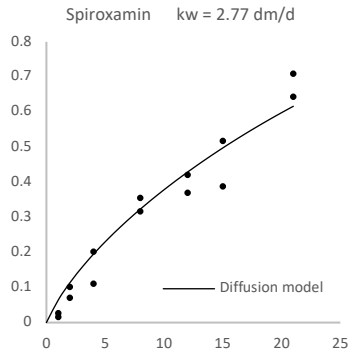
Annexes



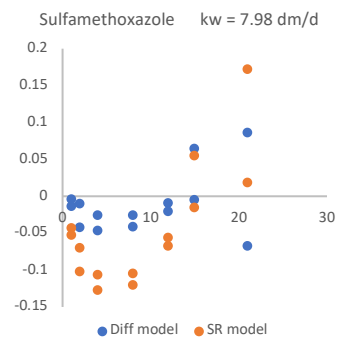
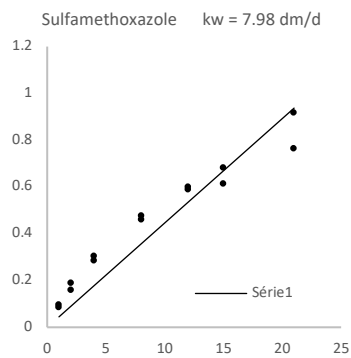
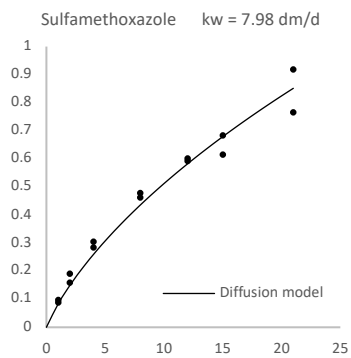
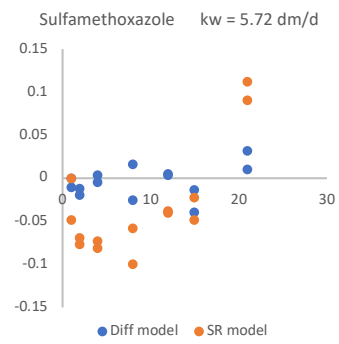
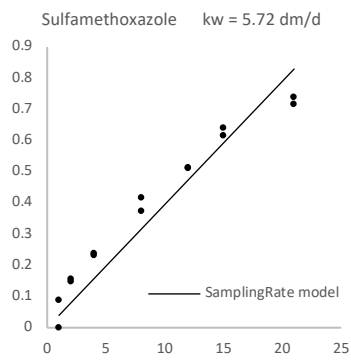
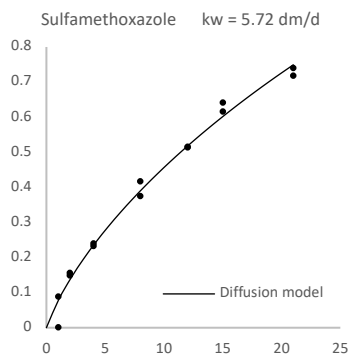
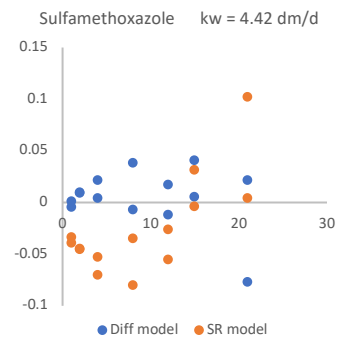
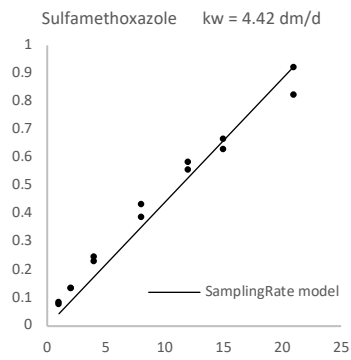
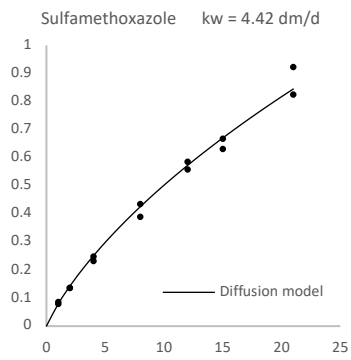
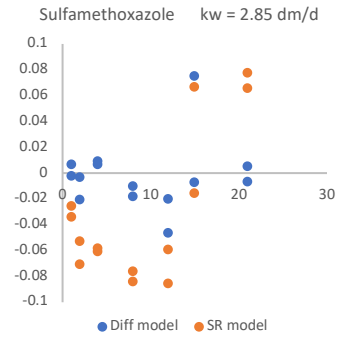
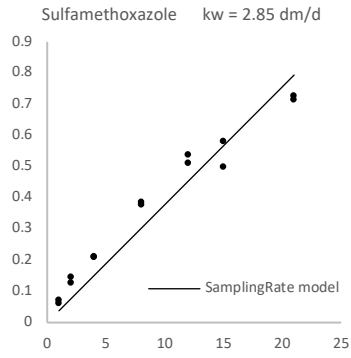
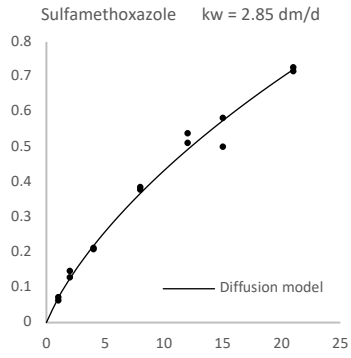
Annexes



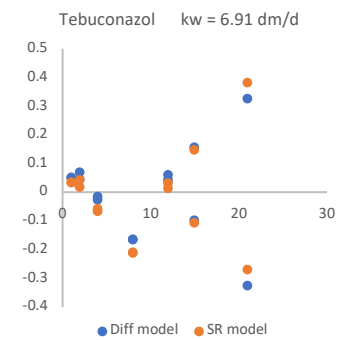
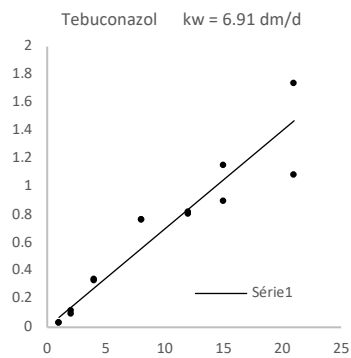
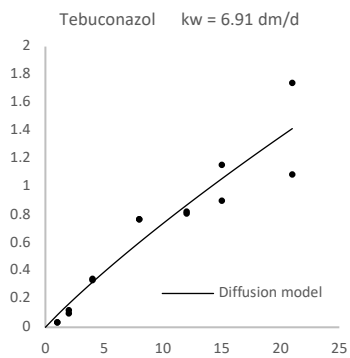
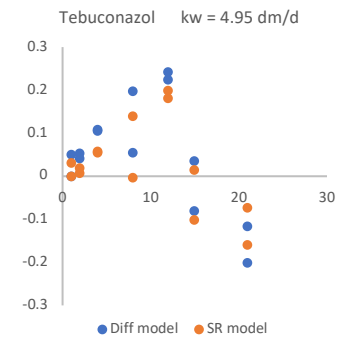
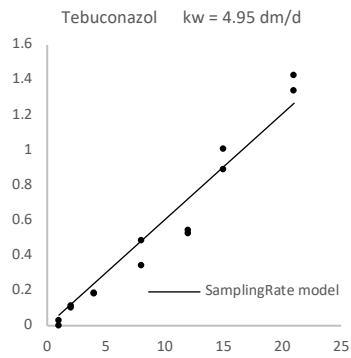
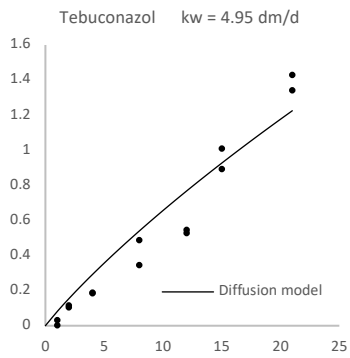
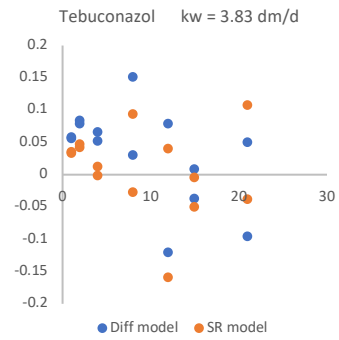
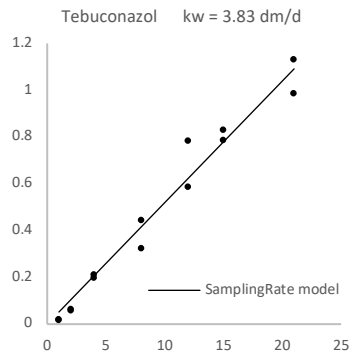
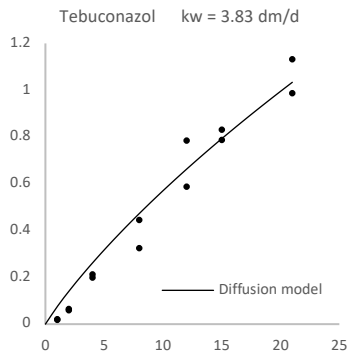
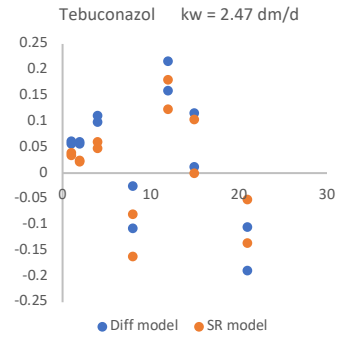
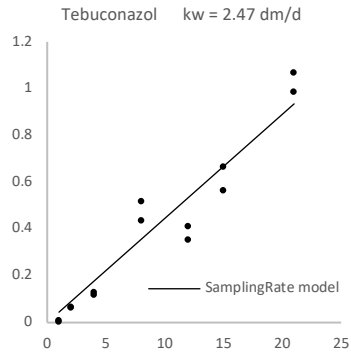
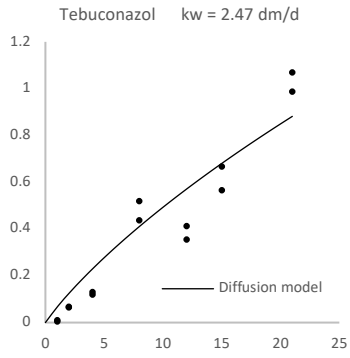
Annexes



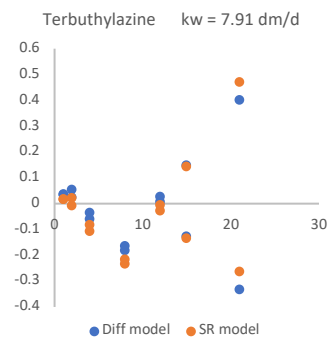
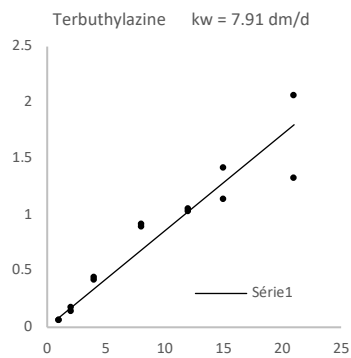
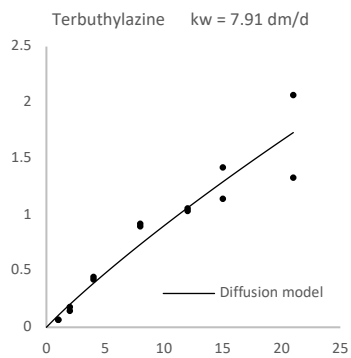
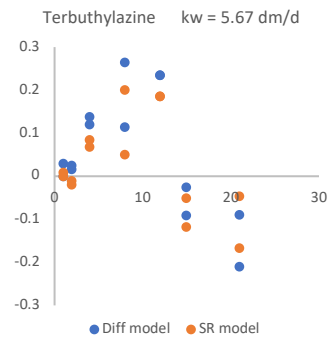
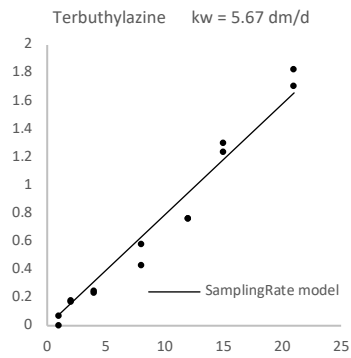
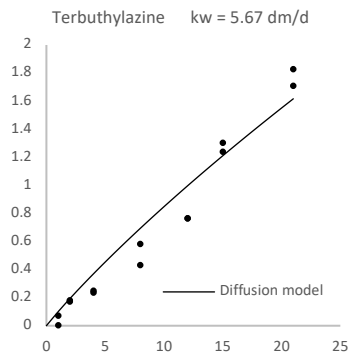
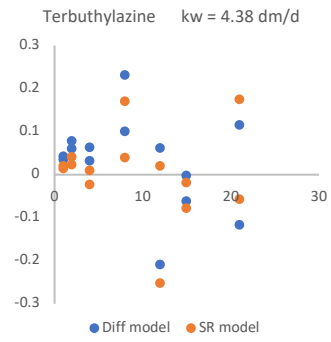
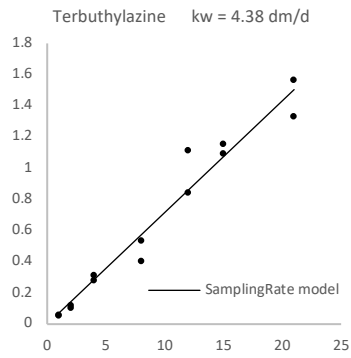
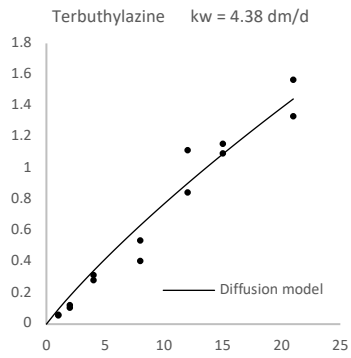
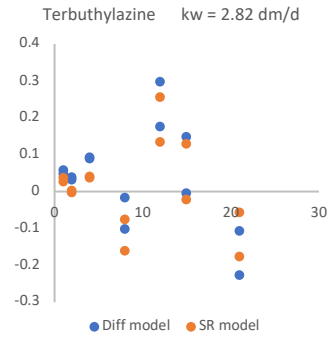
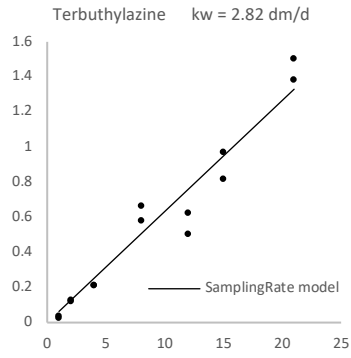
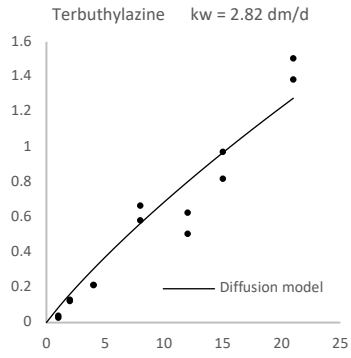
Annexes



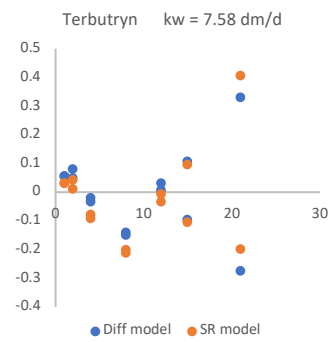
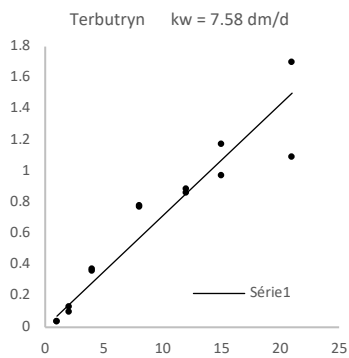
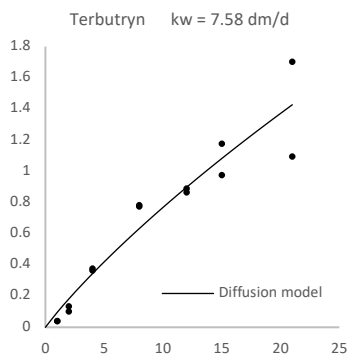
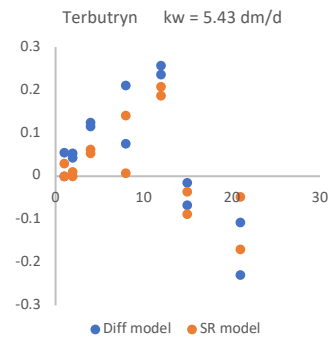
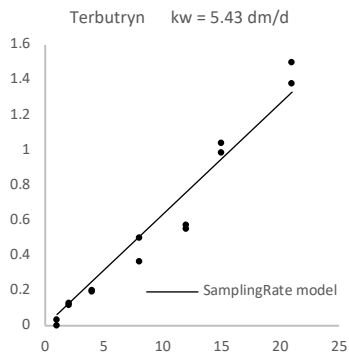
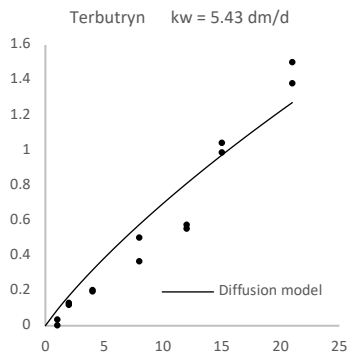
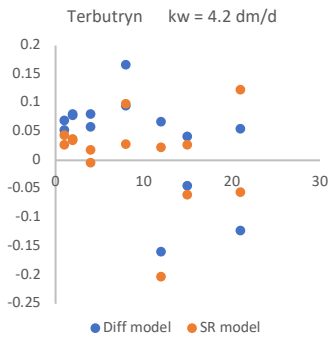
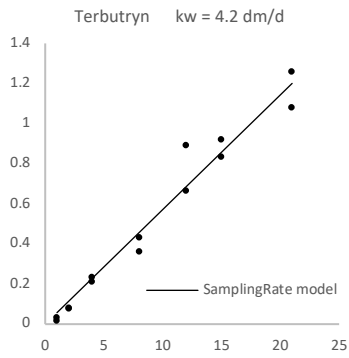
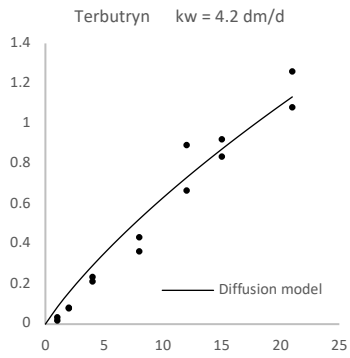
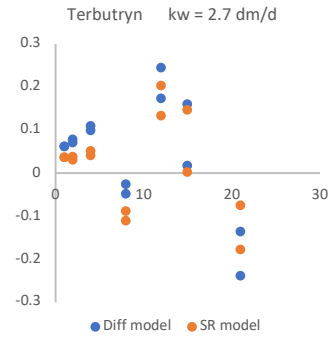
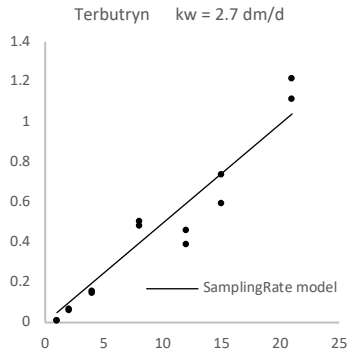
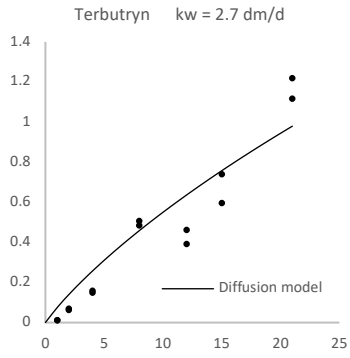
Annexes



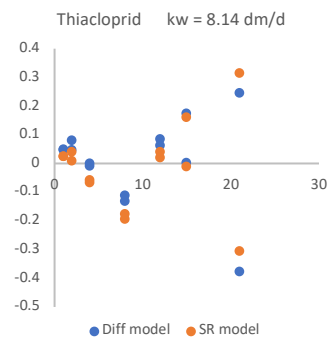
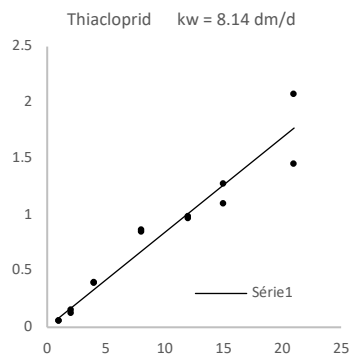
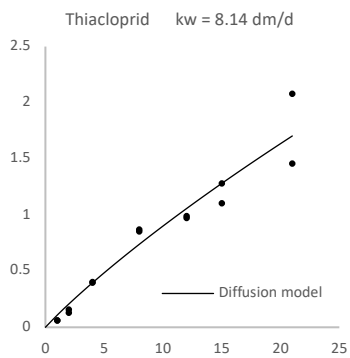
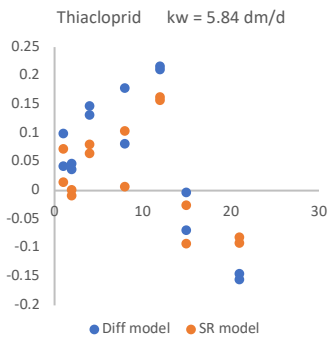
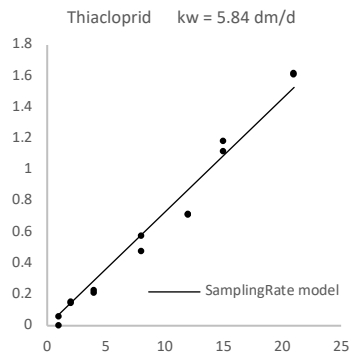
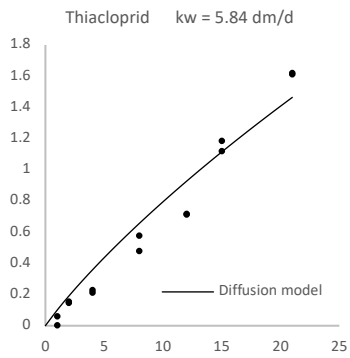
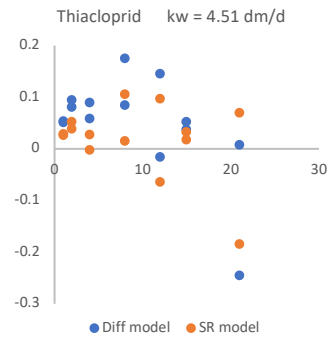
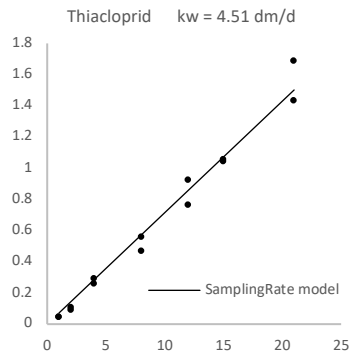
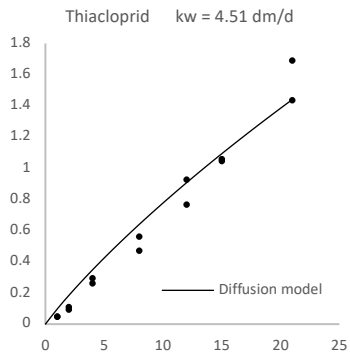
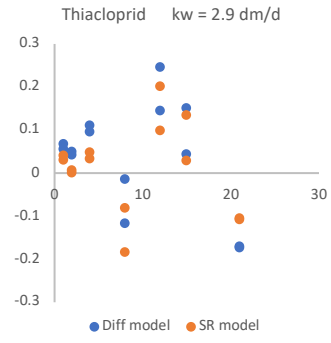
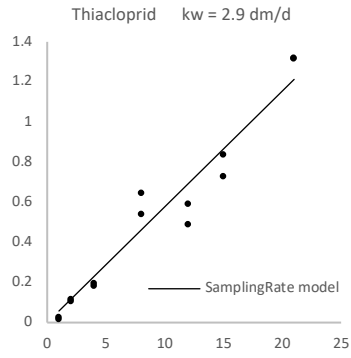
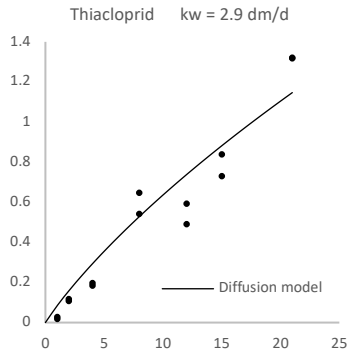
Annexes



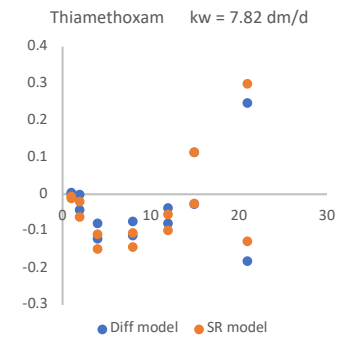
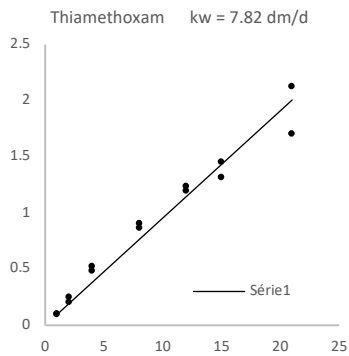
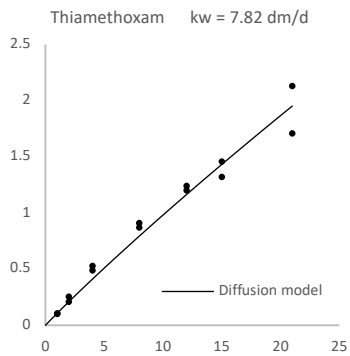
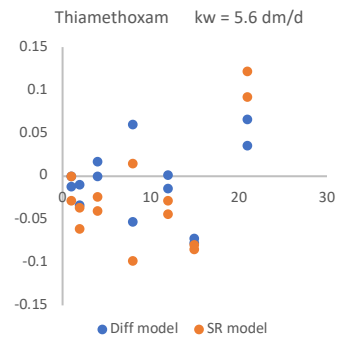
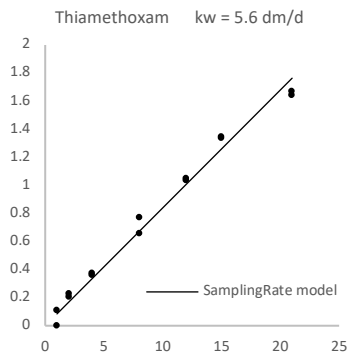
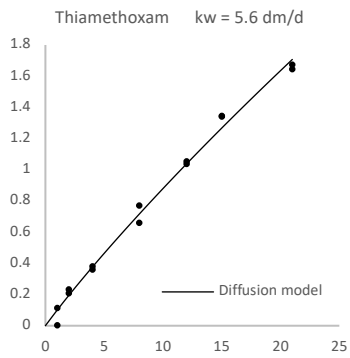
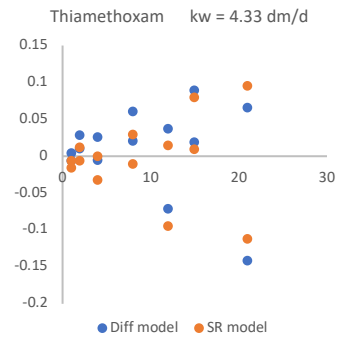
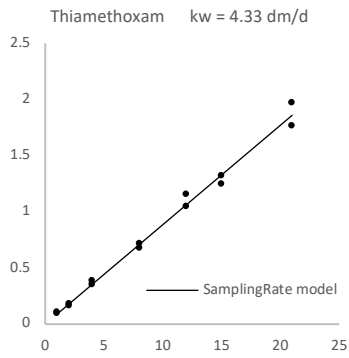
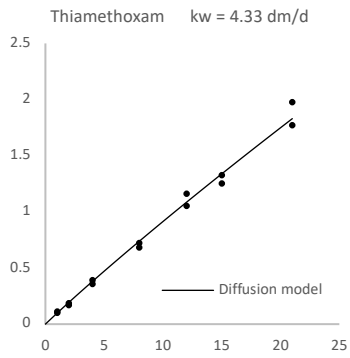
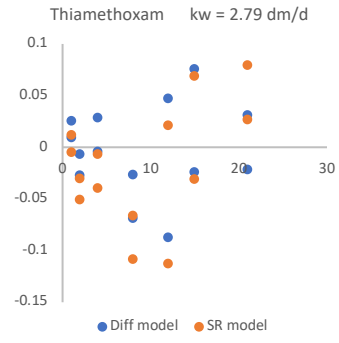
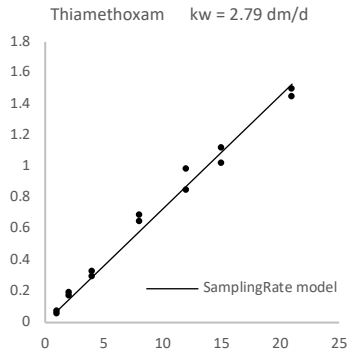
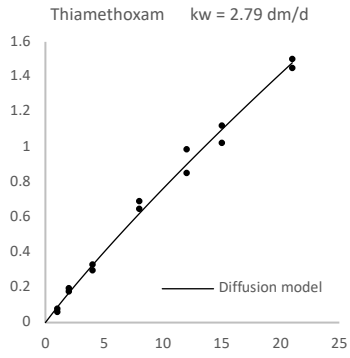
Annexes



Annexes



Annexes



P2 S6: Determined sampling ratesTable S6.1: R_S (L day⁻¹) obtained in channels 1 to 4 and determined with the diffusion model ($R_{S,diff}$) and with the sampling rate model ($R_{S,SR}$) with SSQ (in brackets).

| Compound | $R_{S,diff}$ 1 | $R_{S,diff}$ 2 | $R_{S,diff}$ 3 | $R_{S,diff}$ 4 | $R_{S,SR}$ 1 | $R_{S,SR}$ 2 | $R_{S,SR}$ 3 | $R_{S,SR}$ 4 |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2,4-D | 0.039 (0.007) | 0.044 (0.008) | 0.041 (0.006) | 0.046 (0.018) | 0.038 (0.057) | 0.042 (0.044) | 0.039 (0.056) | 0.044 (0.126) |
| 5MethylBenzotriazole | 0.062 (0.035) | 0.07 (0.071) | 0.067 (0.044) | 0.075 (0.048) | 0.06 (0.101) | 0.068 (0.031) | 0.065 (0.045) | 0.072 (0.118) |
| Atrazine | 0.077 (0.158) | 0.078 (0.085) | 0.086 (0.364) | 0.106 (1.5) | 0.075 (0.118) | 0.076 (0.084) | 0.083 (0.212) | 0.104 (1.459) |
| Bentazon | 0.045 (0.007) | 0.048 (0.007) | 0.045 (0.005) | 0.053 (0.032) | 0.044 (0.047) | 0.046 (0.062) | 0.043 (0.076) | 0.051 (0.15) |
| Benzotriazole | 0.045 (0.066) | 0.042 (0.054) | 0.044 (0.012) | 0.049 (0.023) | 0.043 (0.141) | 0.039 (0.022) | 0.042 (0.149) | 0.046 (0.176) |
| Boscalid | 0.031 (0.215) | 0.037 (0.1) | 0.044 (0.277) | 0.05 (0.241) | 0.03 (0.133) | 0.036 (0.03) | 0.043 (0.127) | 0.048 (0.206) |
| Caffeine | 0.044 (0.018) | 0.053 (0.027) | 0.05 (0.007) | 0.056 (0.025) | 0.043 (0.03) | 0.051 (0.037) | 0.048 (0.077) | 0.054 (0.137) |
| Carbamazepine | 0.089 (0.199) | 0.097 (0.206) | 0.094 (0.168) | 0.106 (0.335) | 0.088 (0.184) | 0.095 (0.189) | 0.092 (0.125) | 0.106 (0.349) |
| Carbendazim | 0.058 (0.06) | 0.064 (0.083) | 0.064 (0.046) | 0.074 (0.084) | 0.056 (0.021) | 0.062 (0.031) | 0.062 (0.019) | 0.072 (0.151) |
| Chloridazon | 0.081 (0.096) | 0.101 (0.196) | 0.099 (0.09) | 0.112 (0.33) | 0.079 (0.082) | 0.099 (0.155) | 0.098 (0.081) | 0.112 (0.373) |
| Chlorotoluron | 0.043 (0.198) | 0.049 (0.089) | 0.055 (0.165) | 0.066 (0.17) | 0.041 (0.11) | 0.047 (0.016) | 0.053 (0.05) | 0.064 (0.19) |
| Cyproconazol | 0.066 (0.176) | 0.071 (0.193) | 0.074 (0.239) | 0.085 (0.54) | 0.064 (0.134) | 0.07 (0.193) | 0.072 (0.155) | 0.084 (0.594) |
| DEET | 0.09 (0.187) | 0.1 (0.38) | 0.1 (0.303) | 0.097 (0.278) | 0.09 (0.179) | 0.098 (0.346) | 0.098 (0.231) | 0.098 (0.357) |
| Diazinon | 0.016 (0.105) | 0.021 (0.054) | 0.037 (2.573) | 0.042 (4.874) | 0.015 (0.058) | 0.02 (0.013) | 0.036 (2.925) | 0.04 (5.411) |
| Diclofenac (acid) | 0.062 (0.187) | 0.07 (0.115) | 0.072 (0.163) | 0.078 (0.301) | 0.061 (0.144) | 0.069 (0.085) | 0.069 (0.087) | 0.077 (0.388) |
| Dimethenamid | 0.093 (0.637) | 0.093 (0.28) | 0.097 (0.362) | 0.101 (0.965) | 0.101 (0.331) | 0.096 (0.26) | 0.103 (0.305) | 0.109 (0.859) |
| Dimethoate | 0.09 (0.246) | 0.1 (0.074) | 0.096 (0.042) | 0.09 (0.159) | 0.084 (0.06) | 0.098 (0.06) | 0.094 (0.052) | 0.089 (0.273) |
| Diuron | 0.022 (0.132) | 0.031 (0.072) | 0.034 (0.176) | 0.04 (0.214) | 0.021 (0.063) | 0.029 (0.01) | 0.033 (0.057) | 0.039 (0.176) |
| Ethofumesate | 0.032 (0.234) | 0.045 (0.105) | 0.048 (0.271) | 0.056 (0.366) | 0.031 (0.192) | 0.043 (0.031) | 0.047 (0.123) | 0.055 (0.358) |
| Flufenacet | 0.053 (0.228) | 0.058 (0.09) | 0.063 (0.221) | 0.068 (0.273) | 0.051 (0.156) | 0.056 (0.073) | 0.061 (0.112) | 0.067 (0.326) |
| Foramsulfuron | 0.027 (0.01) | 0.033 (0.021) | 0.024 (0.015) | 0.025 (0.015) | 0.026 (0.017) | 0.031 (0.013) | 0.023 (0.014) | 0.024 (0.023) |
| Imidacloprid | 0.072 (0.081) | 0.093 (0.106) | 0.088 (0.069) | 0.099 (0.225) | 0.07 (0.076) | 0.092 (0.071) | 0.087 (0.041) | 0.099 (0.268) |
| Iprovalcarb | 0.065 (0.182) | 0.069 (0.188) | 0.074 (0.274) | 0.074 (0.452) | 0.063 (0.127) | 0.067 (0.127) | 0.072 (0.15) | 0.072 (0.484) |
| Isoproturon | 0.057 (0.229) | 0.062 (0.106) | 0.067 (0.19) | 0.077 (0.35) | 0.055 (0.152) | 0.06 (0.054) | 0.065 (0.079) | 0.075 (0.4) |
| MCPA | 0.041 (0.008) | 0.046 (0.006) | 0.042 (0.015) | 0.049 (0.02) | 0.04 (0.07) | 0.045 (0.049) | 0.04 (0.047) | 0.047 (0.12) |
| Metaxyl-M | 0.039 (0.088) | 0.08 (0.433) | 0.09 (0.451) | 0.09 (0.789) | 0.038 (0.091) | 0.078 (0.397) | 0.087 (0.328) | 0.089 (0.867) |
| Metamitron | 0.065 (0.046) | 0.076 (0.084) | 0.075 (0.019) | 0.086 (0.128) | 0.063 (0.032) | 0.074 (0.052) | 0.073 (0.029) | 0.084 (0.21) |
| Metazachlor | 0.083 (0.168) | 0.091 (0.298) | 0.097 (0.593) | 0.103 (0.604) | 0.082 (0.157) | 0.092 (0.305) | 0.098 (0.583) | 0.101 (0.627) |
| Methoxyfenozid | 0.058 (0.274) | 0.065 (0.346) | 0.059 (0.306) | 0.068 (0.339) | 0.056 (0.223) | 0.063 (0.296) | 0.057 (0.174) | 0.066 (0.398) |
| Metolachlor | 0.076 (0.188) | 0.08 (0.227) | 0.087 (0.264) | 0.091 (0.542) | 0.076 (0.205) | 0.079 (0.229) | 0.086 (0.232) | 0.092 (0.562) |
| Metribuzin | 0.084 (0.09) | 0.102 (0.169) | 0.098 (0.125) | 0.109 (0.388) | 0.083 (0.076) | 0.1 (0.144) | 0.096 (0.085) | 0.109 (0.411) |
| Napropamid | 0.042 (0.38) | 0.047 (0.091) | 0.057 (0.268) | 0.061 (0.194) | 0.041 (0.252) | 0.045 (0.034) | 0.055 (0.135) | 0.059 (0.189) |
| Nicosulfuron | 0.019 (0.013) | 0.021 (0.009) | 0.022 (0.009) | 0.022 (0.012) | 0.018 (0.023) | 0.02 (0.017) | 0.02 (0.038) | 0.021 (0.028) |
| Pirimicarb | 0.079 (0.148) | 0.087 (0.197) | 0.091 (0.218) | 0.099 (0.367) | 0.077 (0.12) | 0.086 (0.179) | 0.089 (0.162) | 0.099 (0.395) |
| Propamocarb | 0.018 (0.061) | 0.02 (0.054) | 0.022 (0.053) | 0.022 (0.069) | 0.017 (0.017) | 0.019 (0.005) | 0.021 (0.017) | 0.021 (0.016) |
| Propyzamid | 0.046 (0.209) | 0.052 (0.083) | 0.06 (0.275) | 0.069 (0.458) | 0.044 (0.14) | 0.05 (0.054) | 0.058 (0.118) | 0.067 (0.462) |
| Pyrimethanil | 0.026 (0.392) | 0.026 (0.051) | 0.03 (0.097) | 0.038 (0.193) | 0.024 (0.277) | 0.024 (0.03) | 0.028 (0.051) | 0.036 (0.211) |
| Spiroxamin | 0.034 (0.039) | 0.042 (0.14) | 0.036 (0.098) | 0.038 (0.121) | 0.033 (0.034) | 0.041 (0.115) | 0.035 (0.041) | 0.037 (0.061) |
| Sulfamethoxazole | 0.039 (0.009) | 0.046 (0.011) | 0.041 (0.004) | 0.046 (0.024) | 0.038 (0.055) | 0.044 (0.037) | 0.039 (0.065) | 0.045 (0.113) |
| Tebuconazol | 0.046 (0.18) | 0.054 (0.084) | 0.062 (0.242) | 0.071 (0.32) | 0.045 (0.121) | 0.052 (0.059) | 0.06 (0.141) | 0.07 (0.354) |
| Terbutylazine | 0.065 (0.24) | 0.073 (0.16) | 0.081 (0.288) | 0.087 (0.38) | 0.063 (0.172) | 0.072 (0.138) | 0.079 (0.171) | 0.086 (0.448) |
| Terbutryn | 0.051 (0.236) | 0.059 (0.118) | 0.066 (0.277) | 0.073 (0.265) | 0.05 (0.147) | 0.057 (0.08) | 0.063 (0.146) | 0.071 (0.329) |
| Thiacloprid | 0.06 (0.213) | 0.074 (0.155) | 0.075 (0.234) | 0.086 (0.287) | 0.058 (0.139) | 0.071 (0.071) | 0.073 (0.103) | 0.084 (0.3) |
| Thiamethoxam | 0.074 (0.025) | 0.09 (0.045) | 0.085 (0.025) | 0.096 (0.155) | 0.073 (0.047) | 0.089 (0.04) | 0.084 (0.058) | 0.096 (0.202) |

P2 S7: Comparison of sampling rates with literature data

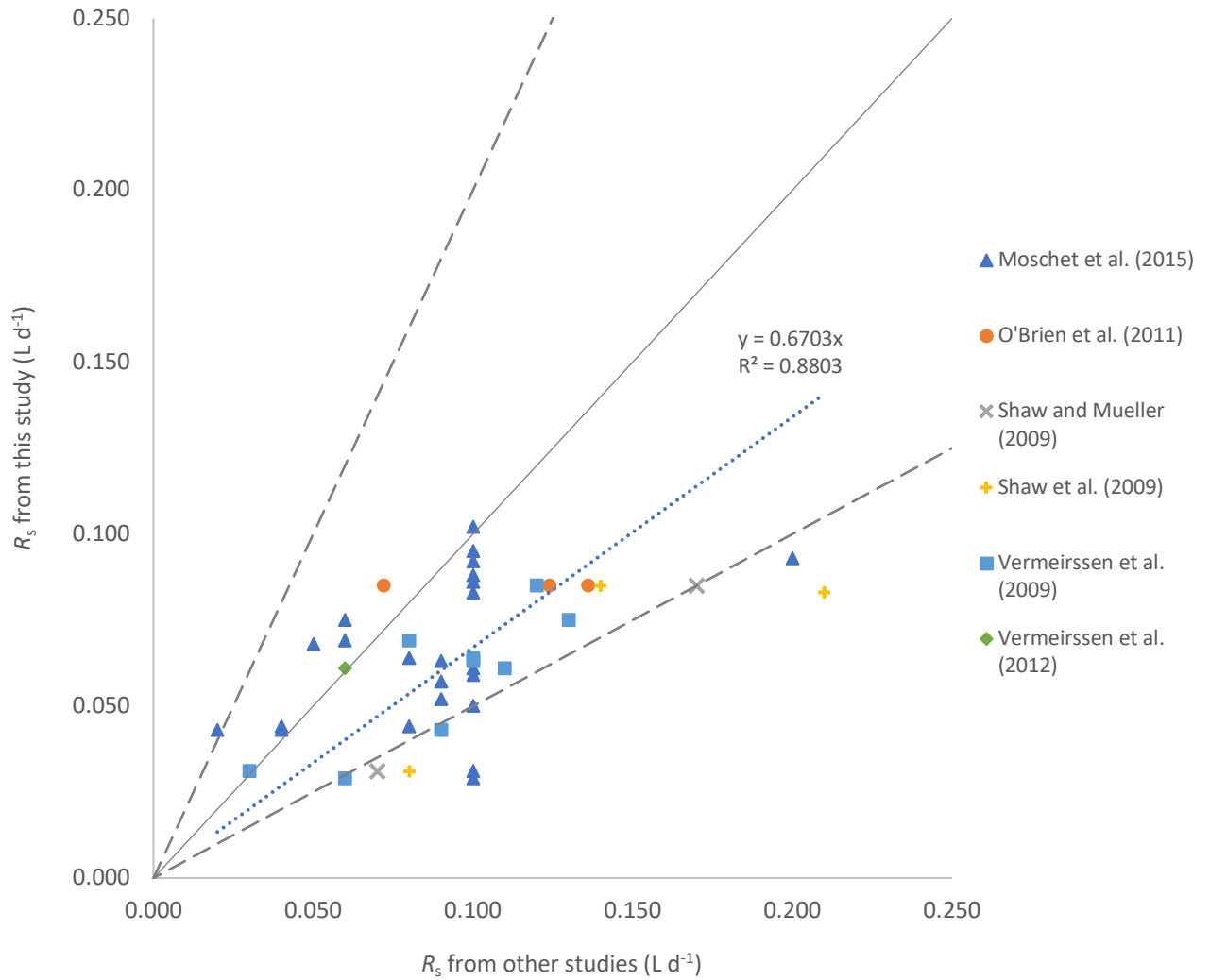
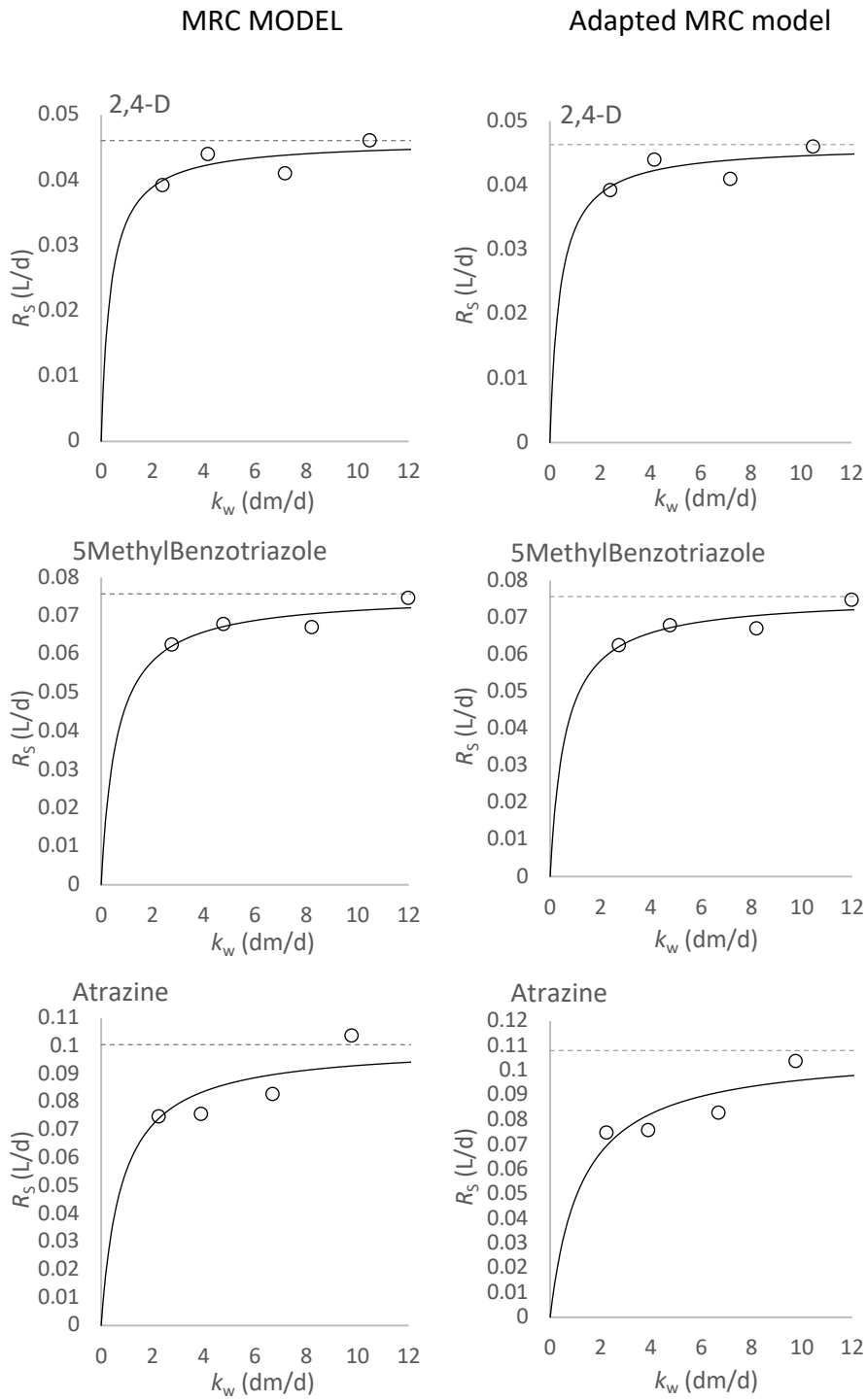
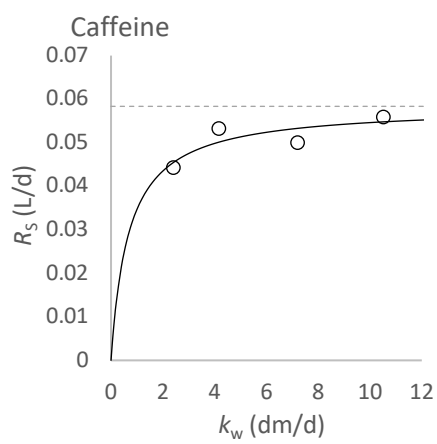
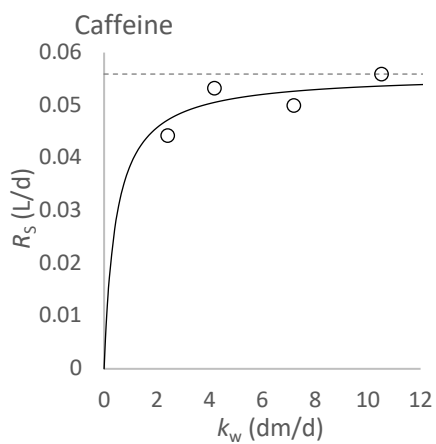
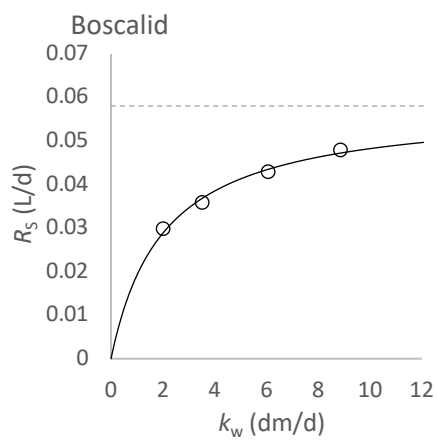
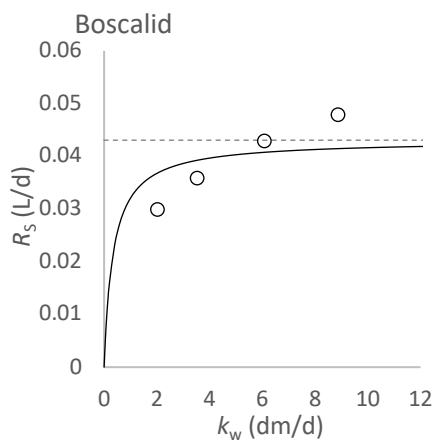
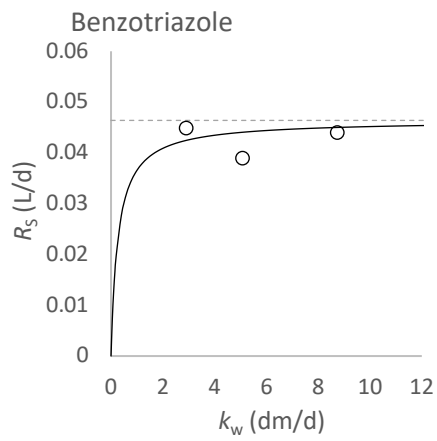
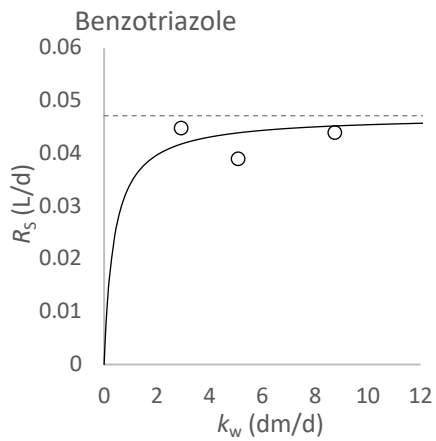
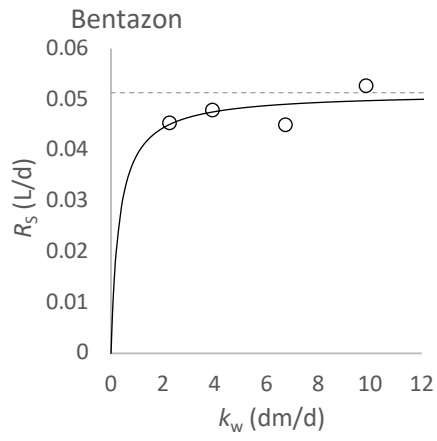
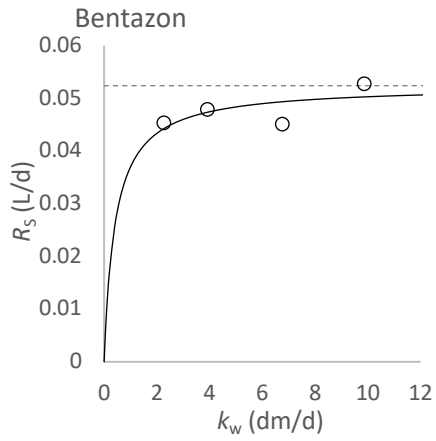


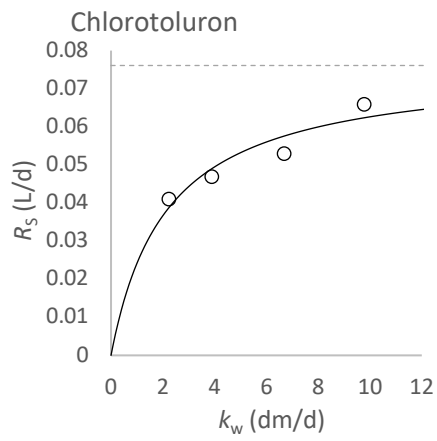
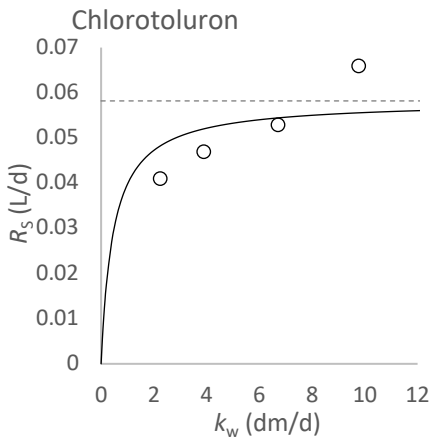
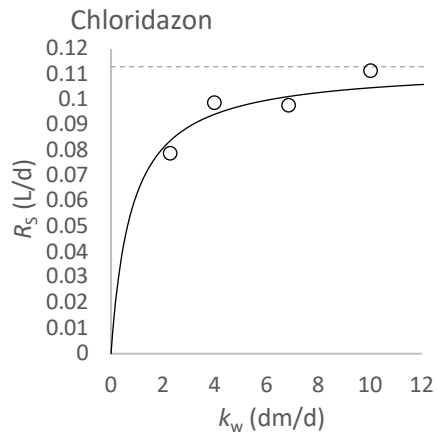
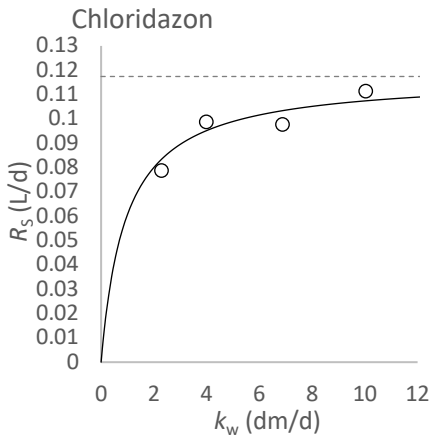
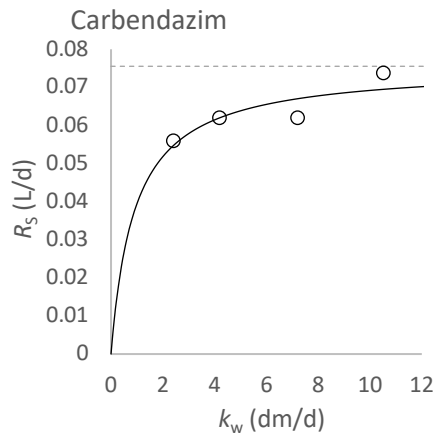
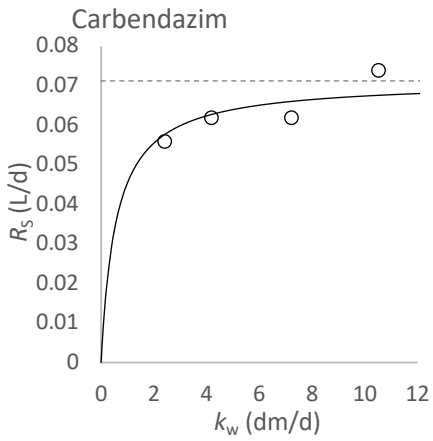
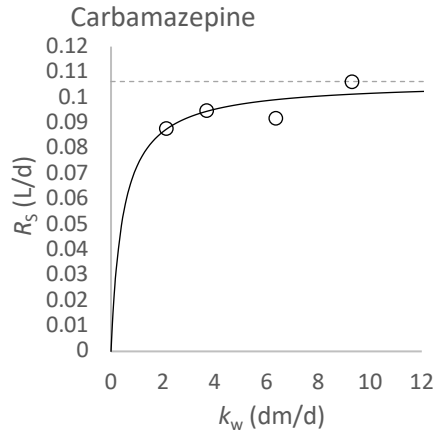
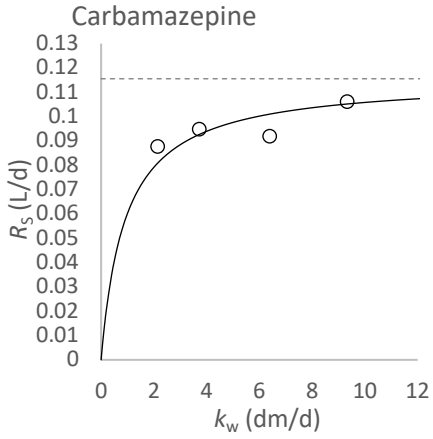
Figure S7.1: Comparison of sampling rates (R_s) determined in this study (y-axis) and previous studies (x-axis) using SDB-RPS disks covered by a PES membrane. Black solid line : equal sampling rate, dashed lines : deviation of a factor two in the sampling rates, Pointed blue line : regression line.

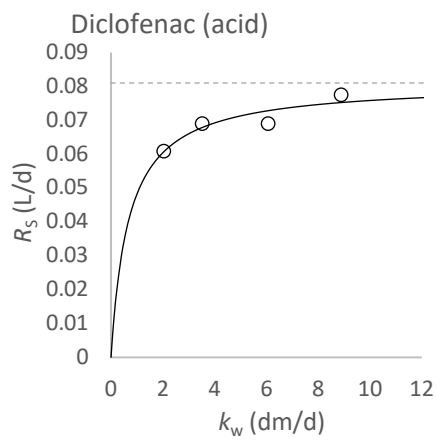
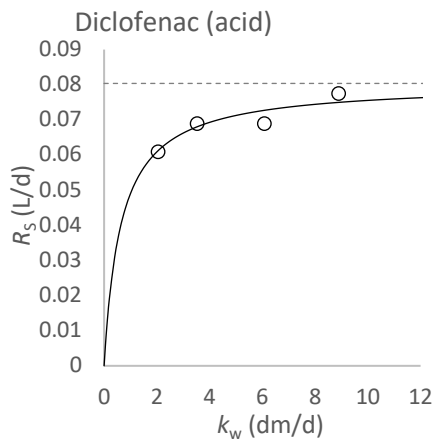
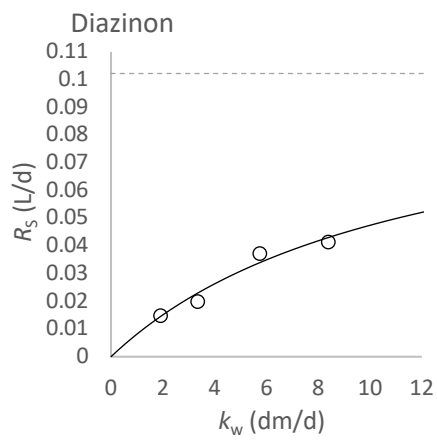
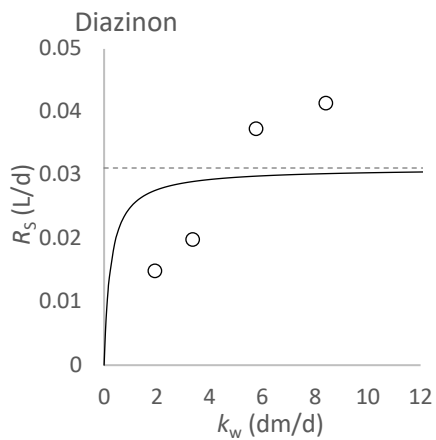
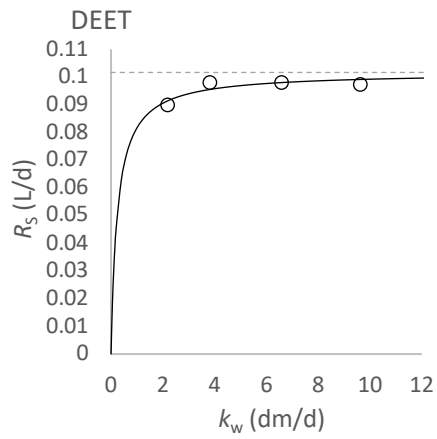
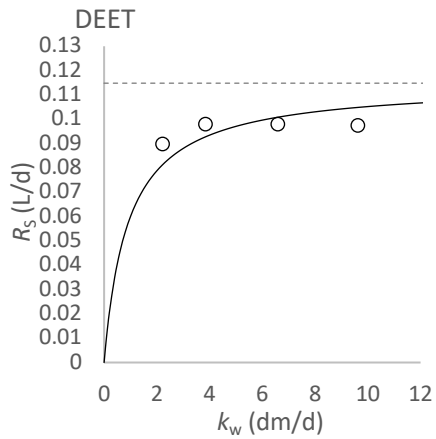
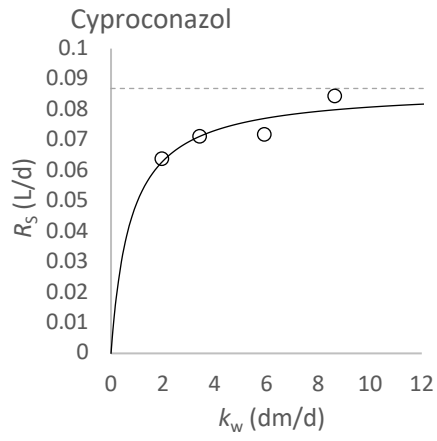
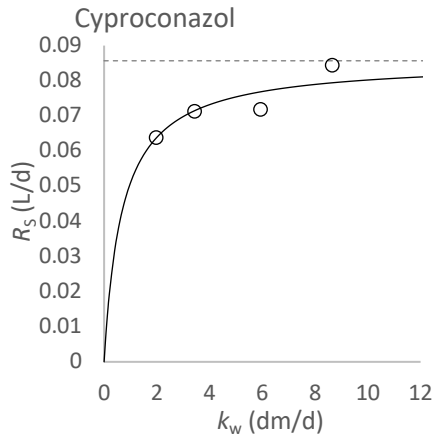
P2 S8: $k_w - R_s$ relationships

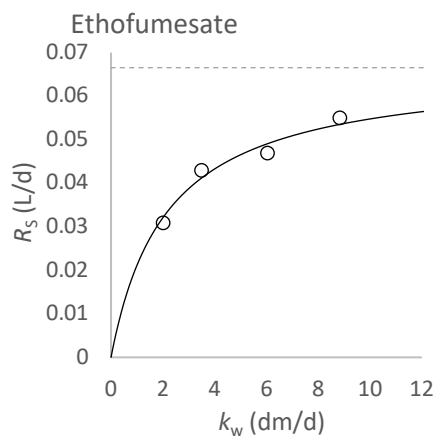
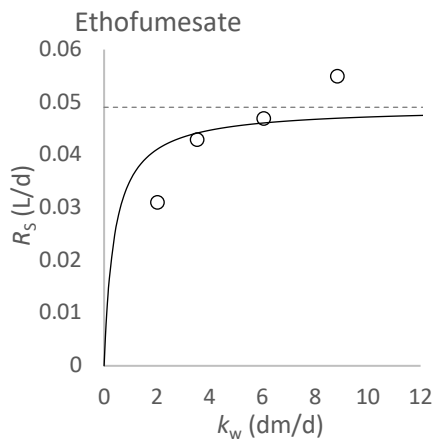
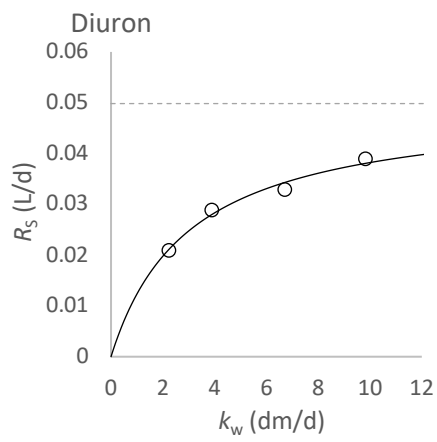
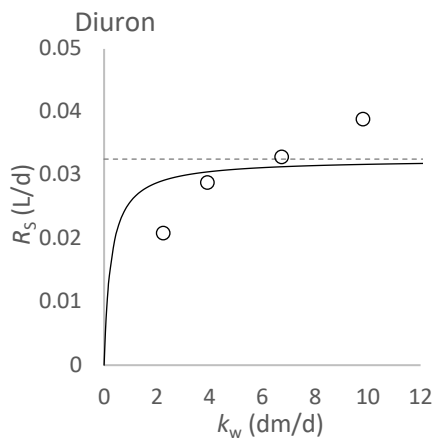
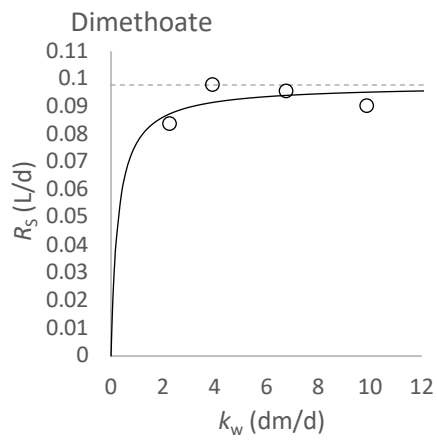
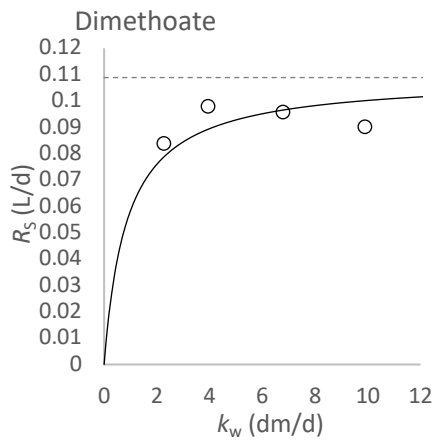
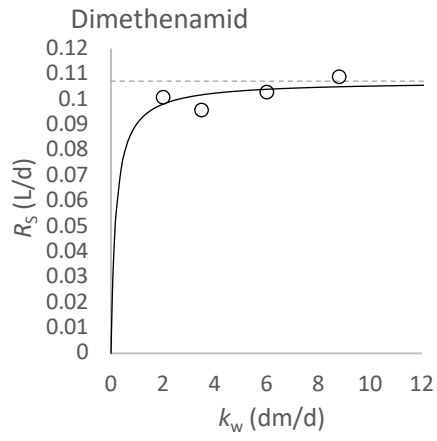
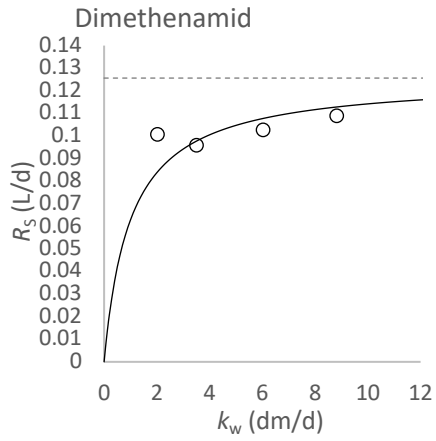
Table S8.1: Sampling rates (R_s) as a function of mass transfer coefficient of the water boundary layer (k_w) using the MRC model (column 1) and the adapted MRC model (column 2) to fit the data.

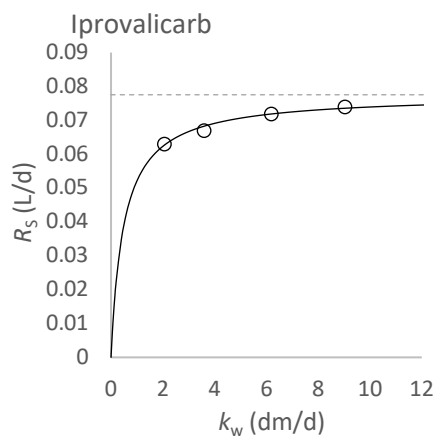
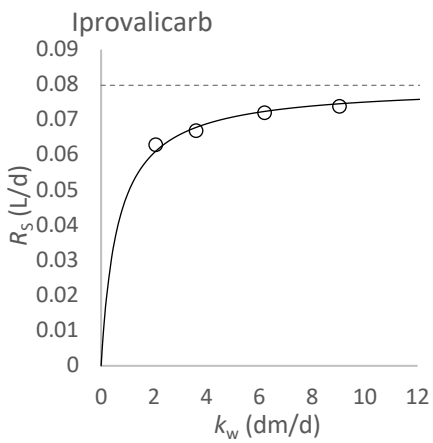
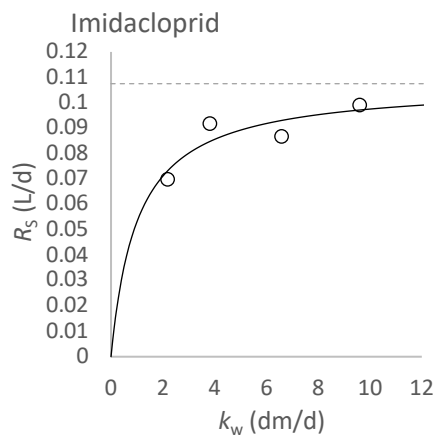
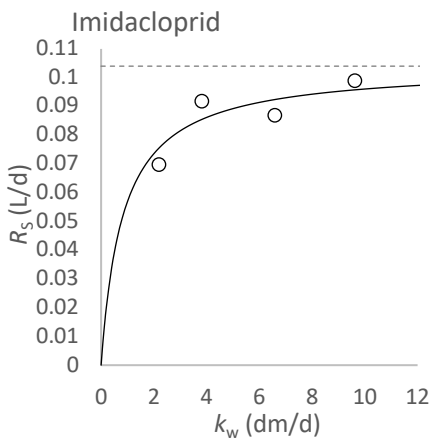
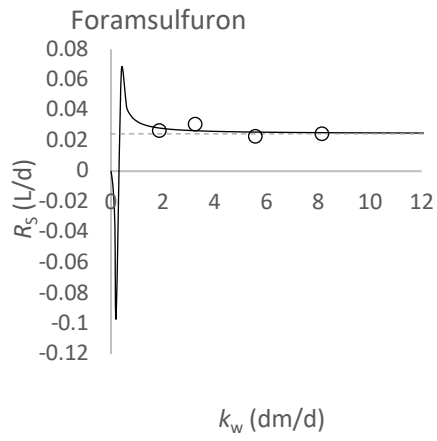
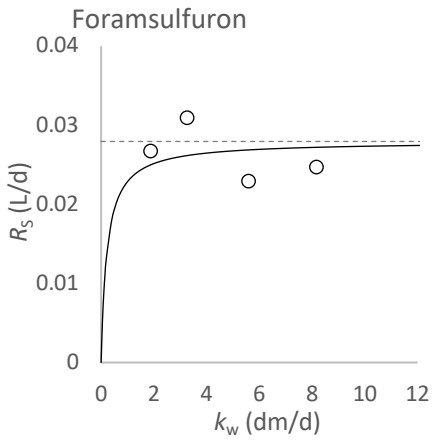
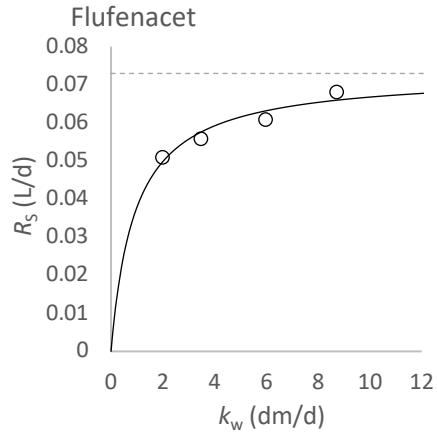
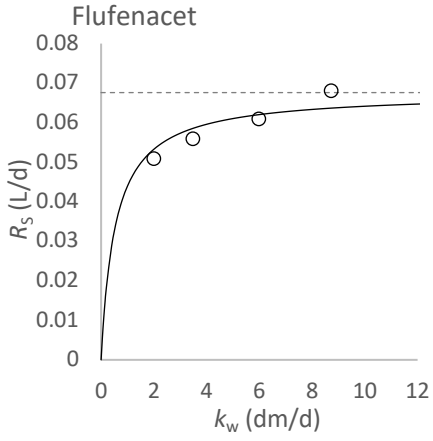


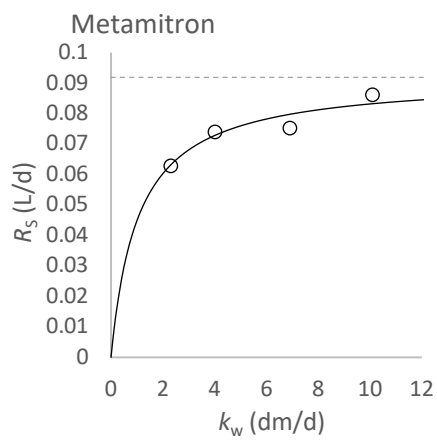
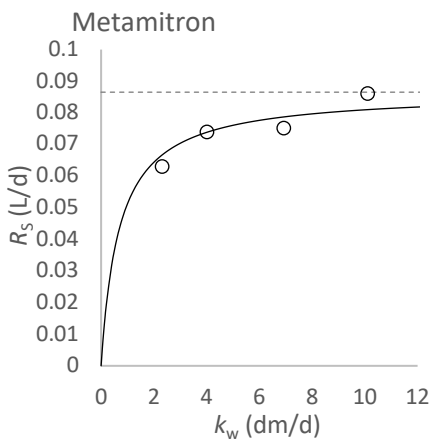
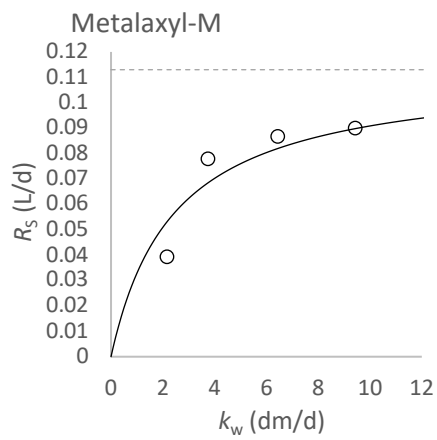
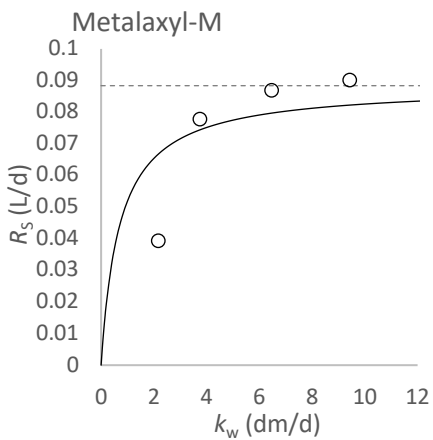
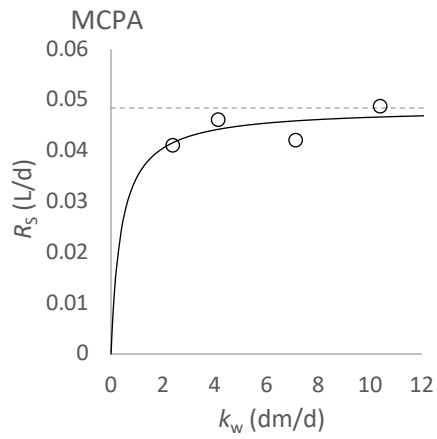
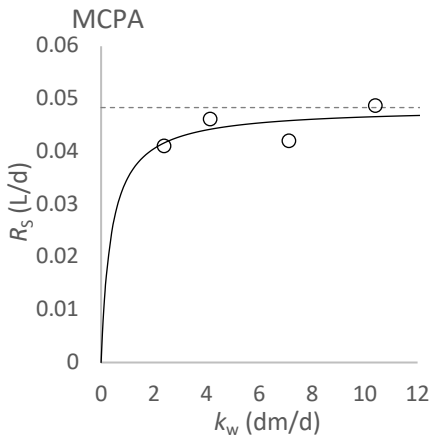
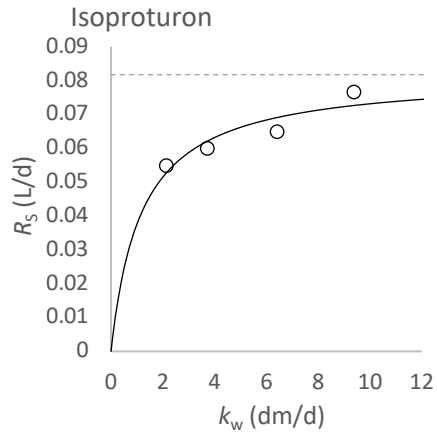
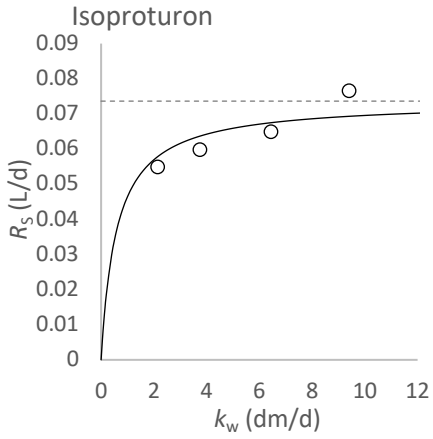


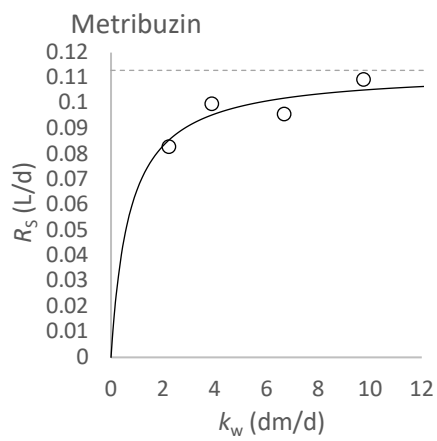
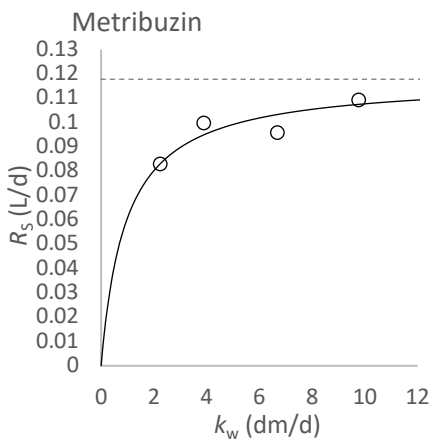
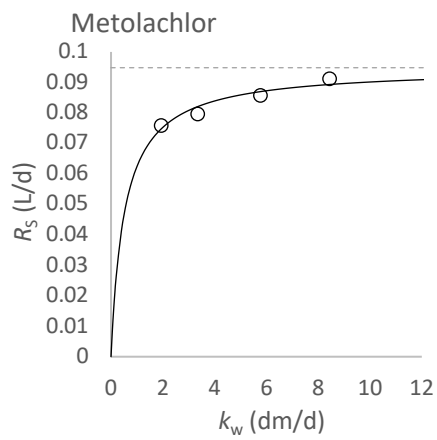
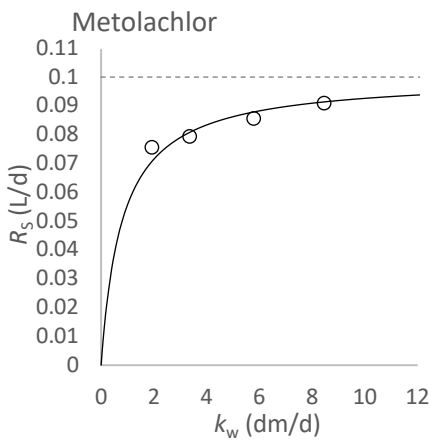
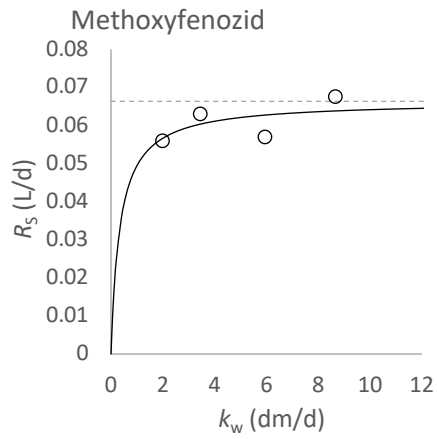
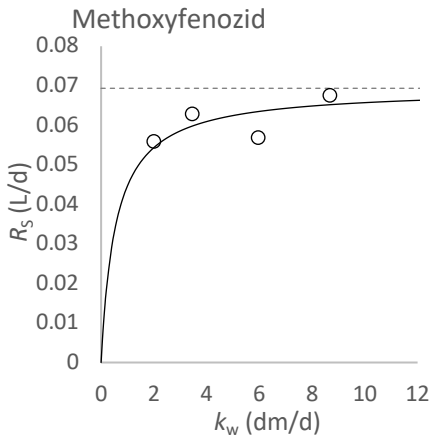
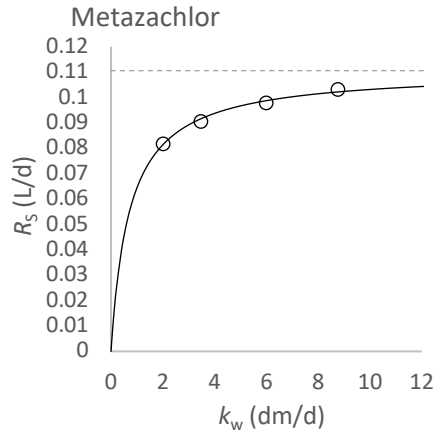
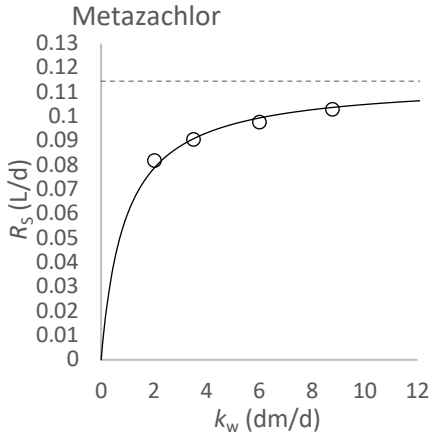


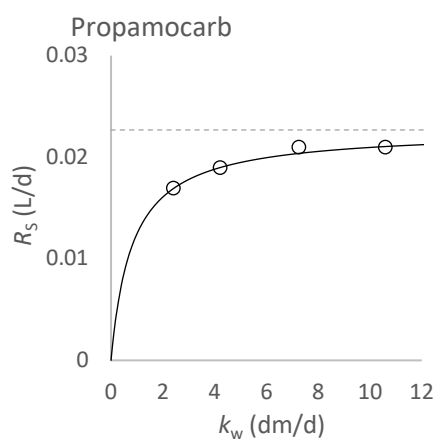
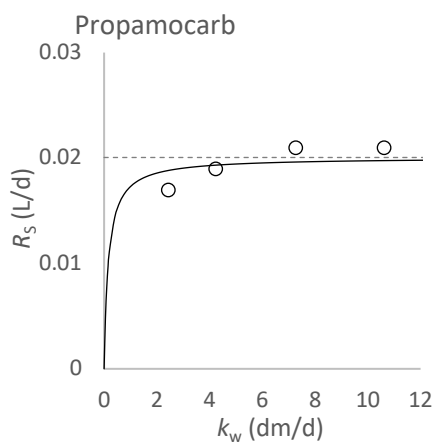
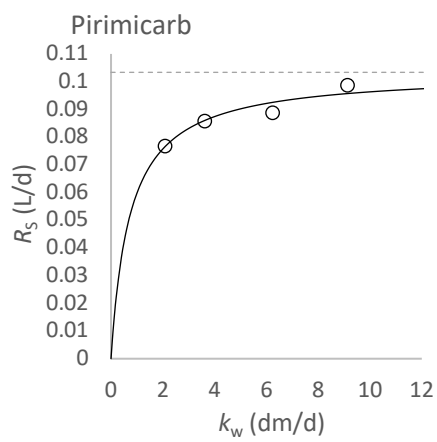
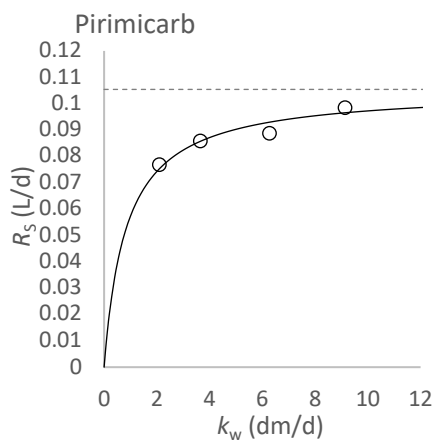
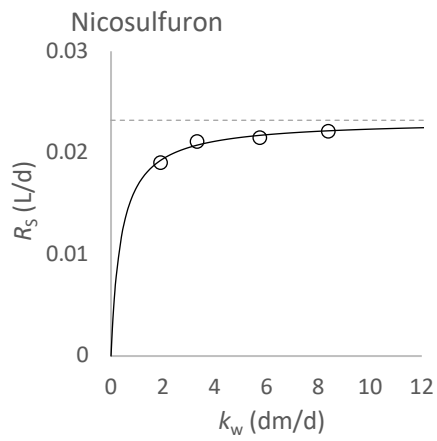
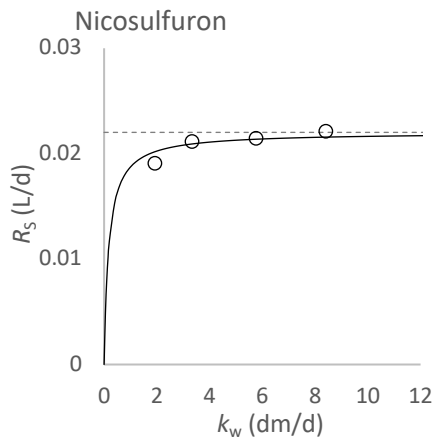
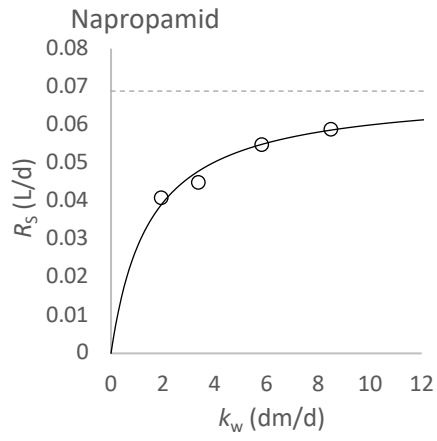
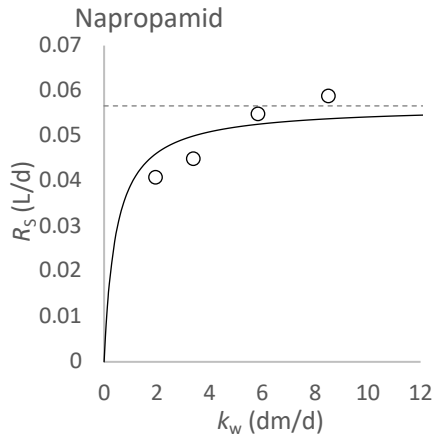


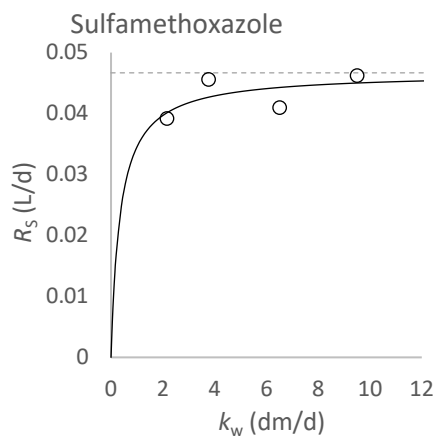
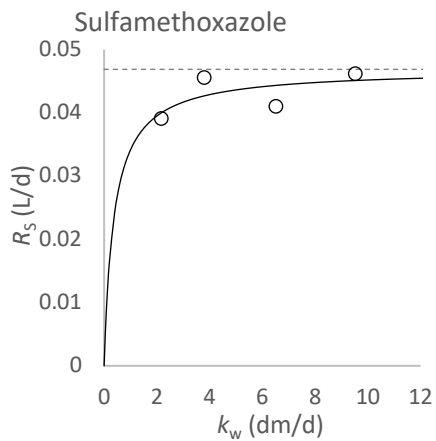
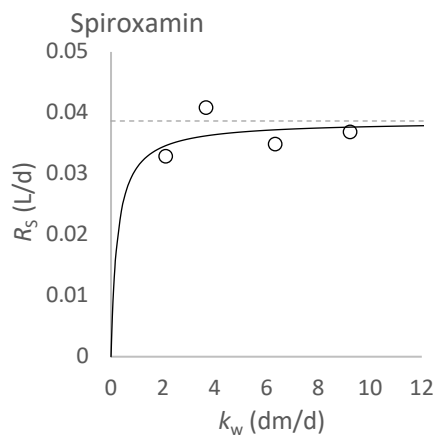
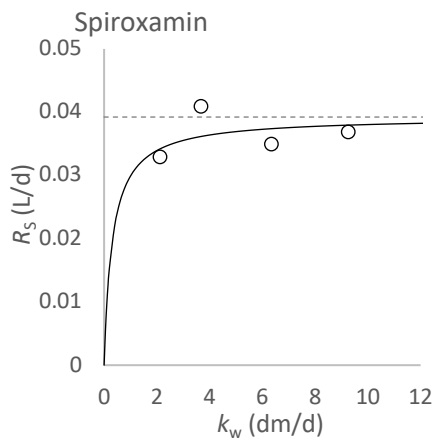
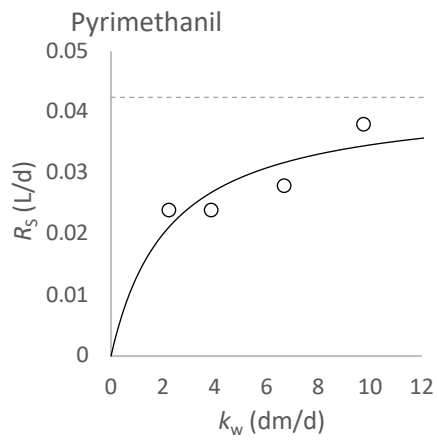
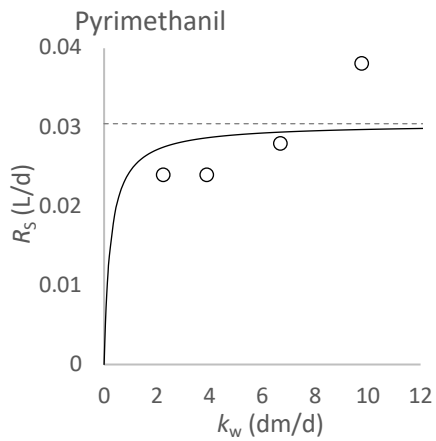
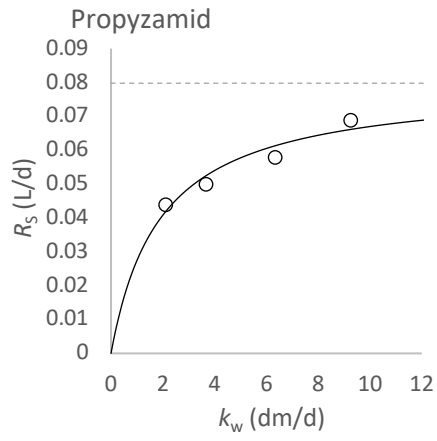
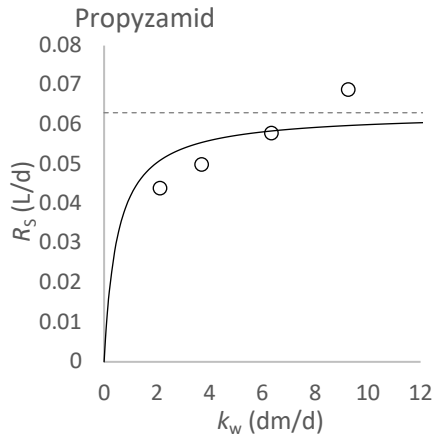


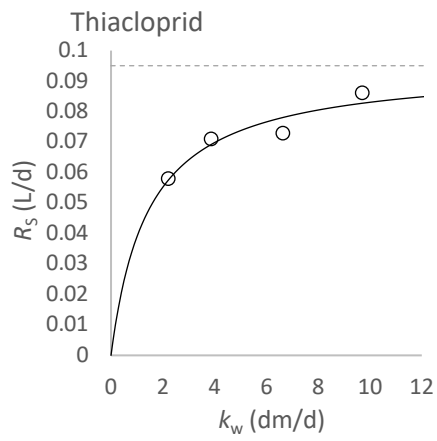
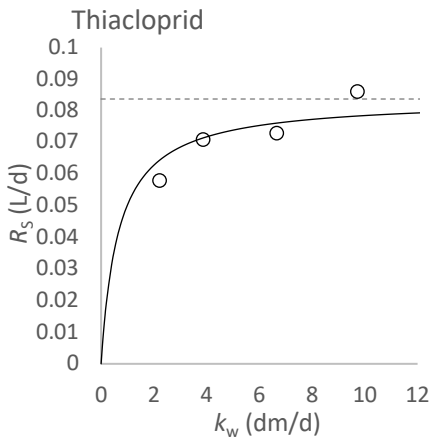
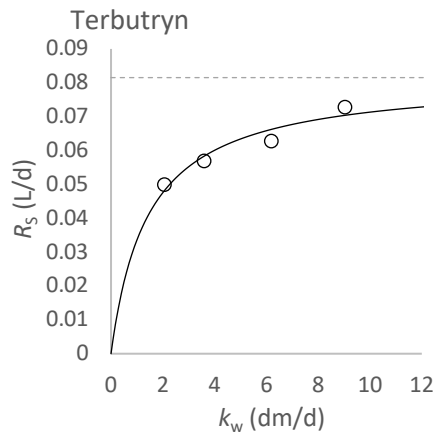
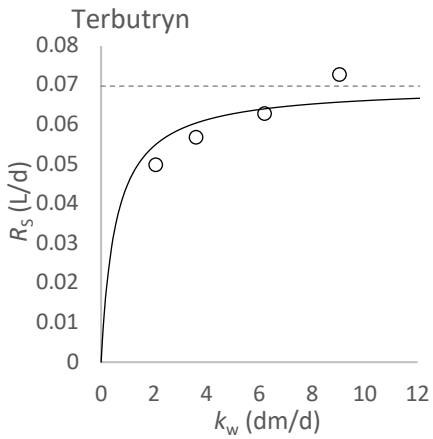
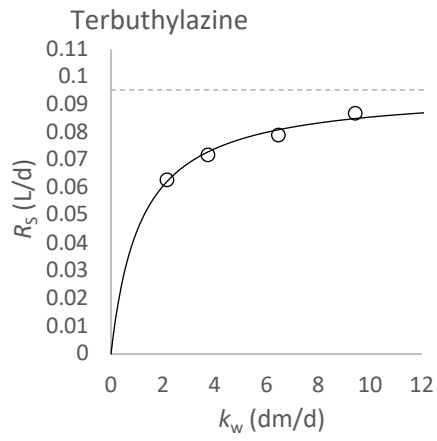
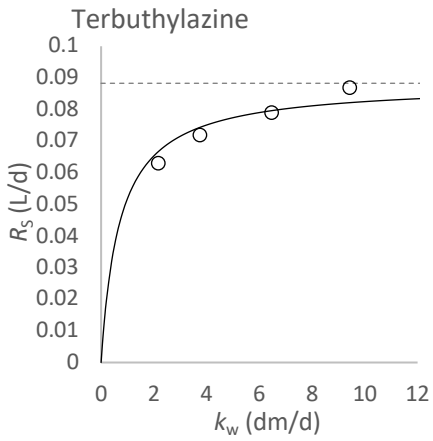
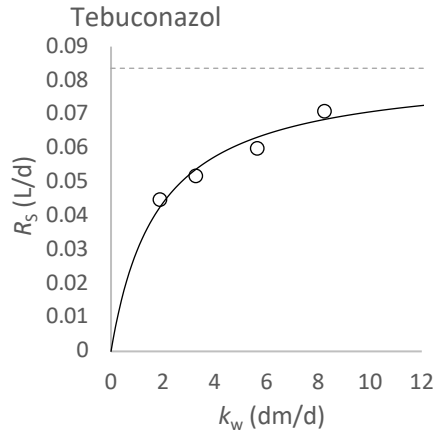
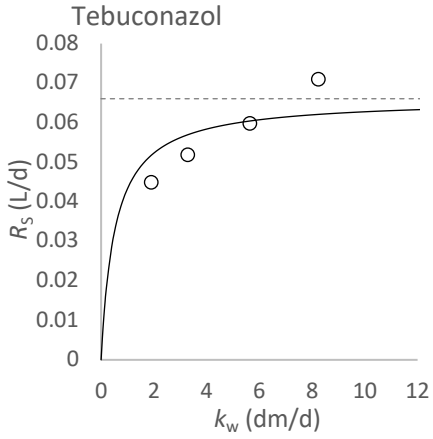


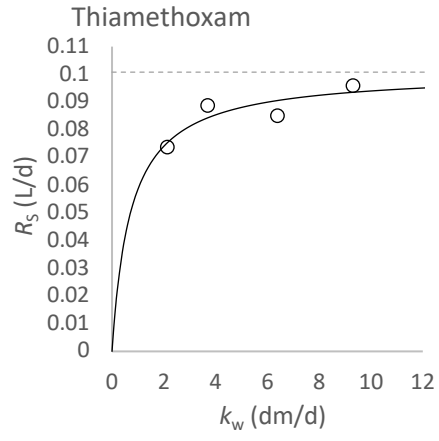
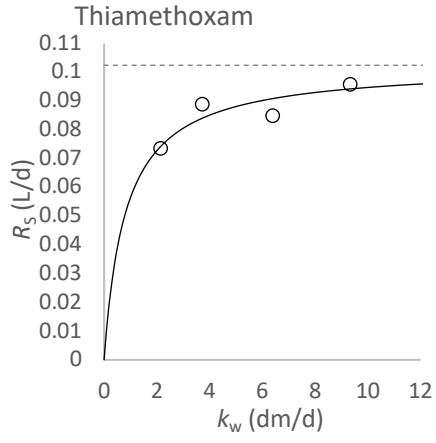












Publication 3 : Supplementary information

An Improved Chemcatcher-based Method for the Integrative Passive Sampling of 44 Hydrophilic Micropollutants in Surface Water – Part B: Field Application, and Comparison with Automated Active Sampling

Naomi Reymond^{a,*}, Vick Glanzmann^a, Cécile Plagellat^b, Nicolas Estoppey^{a,c}, Céline Weyermann^a

^a School of Criminal Justice, University of Lausanne, Batochime building, 1015 Lausanne, Switzerland

^b Chimie des Eaux, Direction Générale de l'Environnement, 1003 Lausanne, Switzerland

^c Norwegian Geotechnical Institute, Sandakerveien 140, 0484 Oslo, Norway

* Corresponding author: Tel.: +41 21 692 46 00; Fax: +41 21 692 46 05; E-mail address: naomi.reymond@unil.ch

Supporting Information

S1: Selected analytes and internal standards for LC-MS/MS analysis

S2: LC-MS/MS method, transitions and LOQ

S3: Results (Number of detected and quantified compounds, Measured $k_{w,PRC}$)

S4: Water Temperature in the River

S5: Time scales for lateral diffusion and PRC dissipation

P3 S1: Selected analytes and internal standards for LC-MS/MS analysis

Table S1.1: Selected analytes for active and passive sampling. *Not analyzed by active sampling

| Analyte | Analyte | Analyte |
|----------------------|----------------|------------------|
| 2,4-D | Dimethenamid | Metribuzin |
| 5MethylBenzotriazole | Dimethoate | Napropamid |
| Atrazine | Diuron | Nicosulfuron |
| Bentazon | Ethofumesate* | Pirimicarb |
| Benzotriazole | Flufenacet | Propamocarb |
| Boscalid | Foramsulfuron | Propyzamid |
| Caffeine* | Imidacloprid | Pyrimethanil* |
| Carbamazepine | Iprovalicarb | Spiroxamin |
| Carbendazim | Isoproturon | Sulfamethoxazole |
| Chloridazon | MCPA | Tebuconazol |
| Chlorotoluron | Metalaxyl-M | Terbutylazine |
| Cyproconazol | Metamitron | Terbutryn |
| DEET | Metazachlor | Thiacloprid |
| Diazinon | Methoxyfenozid | Thiamethoxam |
| Diclofenac | Metolachlor | |

Table S1.2: Internal standards

| Internal Standard | Internal Standard | Internal Standard |
|-------------------------|-------------------|---------------------|
| 2,4-D d3 | Diclofenac-d4 | Napropamid-d10 |
| 5MethylBenzotriazole-d6 | Dimethoate d6 | Nicosulfuron-d6 |
| Atrazine-d5 | Diuron-d6 | Pirimicarb d6 |
| Azoxystrobin-d4 | Ethofumesate-d5 | Propamocarb d7 |
| Bentazon-isopropyl-d6 | Flufenacet-d4 | Propyzamid-d3 |
| Benzotriazole-d4 | Imidacloprid d4 | Pyrimethanil-d5 |
| Boscalid-d4 | Isoproturon-d6 | Sulfamethoxazole-d4 |
| Caffeine-13C3 | MCPA d3 | Tebuconazol d6 |
| Carbamazepine-d10 | Metalaxyl-M-d6 | Terbutylazine-d5 |
| Carbendazim-d3 | Metamitron-d5 | Terbutryn-d5 |
| Chloridazon-d5 | Metazachlor-d6 | Thiacloprid-d4 |
| Chlorotoluron-d6 | Methoxyfenozid-d9 | Thiamethoxam-d3 |
| DEET-d7 | Metolachlor-d6 | |
| Diazinon d10 | Metribuzin-d3 | |

P3 S2: LC-MS/MS method and MRM transitions

Table S2.1 : LC-MS/MS Parameters

| Liquid Chromatography | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------|-------|-----|----|------|----|---|----|----|-----|----|-----|------|----|----|----|
| Autosampler | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Injection Volume | 10 uL | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Injection Speed | 4 uL s ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Injection Temperature | 8 °C | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Column | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Type | Omega Luna (150 mm x 2.1 mm x 1.6 um) C18, 100 A | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Temperature | 40 °C | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pump | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Flow | 0.4 mL min ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mobile phase | A : water + 0.1 % formic acid (FA) | B : acetonitrile + 0.1 % FA | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gradient | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time [min]</th> <th>B [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.5</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>0.51</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>13.1</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>25</td> </tr> </tbody> </table> | | Time [min] | B [%] | 0.5 | 25 | 0.51 | 25 | 4 | 60 | 11 | 100 | 13 | 100 | 13.1 | 25 | 14 | 25 |
| | Time [min] | B [%] | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0.5 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0.51 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 60 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 11 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 13 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 13.1 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mass Spectrometer | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Source | ESI (Turbo Spray IonDrive) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Scan type | Scheduled MRM (Basic) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Polarity | Positive et negative (polarity switching) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MRM detection window | 45 s | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Target scan time | 0.750 s | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MS Source | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Curtain gas (CUR) | 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Collision gas (CAD) | Medium | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IonSpray voltage (TEM) | 600 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ion source gas 1 (GS1) | 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ion source gas 2 (GS2) | 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Entrance potential (EP) | - 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Table S2.2: MRM Transitions

| Composé | Q1 | Q3 | DP | CE | CXP |
|---------------------------|---------|-------|-----|-----|-----|
| 2,4-D 1 | 219 | 160,9 | -21 | -14 | -15 |
| 2,4-D 2 | 219 | 124,9 | -21 | -34 | -15 |
| 2,4-D d3 | 221,98 | 163,9 | -21 | -13 | -15 |
| 5MethylBenzotriazole 1 | 134,027 | 77 | 46 | 33 | 10 |
| 5MethylBenzotriazole 2 | 134,027 | 79 | 46 | 25 | 10 |
| 5MethylBenzotriazole-d6 1 | 140,08 | 85,1 | 41 | 27 | 10 |
| Atrazine 1 | 216,033 | 174 | 61 | 23 | 18 |
| Atrazine 2 | 216,033 | 96 | 61 | 31 | 10 |
| Atrazine-d5 1 | 221,128 | 179,1 | 51 | 25 | 10 |
| bentazon 1 | 239,1 | 132 | -51 | -32 | -15 |
| bentazon 2 | 239,1 | 197 | -51 | -24 | -15 |
| bentazon d6 | 245,08 | 131,8 | -51 | -29 | -15 |
| Benzotriazole 1 | 120,006 | 65 | 36 | 29 | 8 |
| Benzotriazole 2 | 120,006 | 92 | 36 | 23 | 10 |
| Benzotriazole-d4 1 | 124,059 | 95,8 | 51 | 35 | 8 |
| boscalid 1 | 343 | 307 | 71 | 27 | 15 |
| boscalid 2 | 343 | 139,9 | 71 | 27 | 15 |
| boscalid d4 | 347,07 | 311,1 | 71 | 21 | 15 |
| Caffein-13C3 1 | 198,059 | 140 | 61 | 27 | 14 |
| Caffeine 1 | 194,978 | 138 | 65 | 27 | 16 |
| Caffeine 2 | 194,978 | 109,9 | 65 | 21 | 12 |
| Carbamazepine 1 | 237,043 | 194,1 | 56 | 53 | 22 |
| Carbamazepine 2 | 237,043 | 193,6 | 56 | 45 | 22 |
| Carbamazepine-d10 1 | 247,112 | 204,2 | 71 | 29 | 12 |
| Carbendazim 1 | 192,02 | 160 | 41 | 23 | 18 |
| Carbendazim 2 | 192,02 | 132 | 41 | 41 | 14 |
| Carbendazim-d3 1 | 195,059 | 160 | 21 | 25 | 16 |
| Chloridazon 1 | 221,976 | 103,9 | 101 | 31 | 12 |
| Chloridazon 2 | 221,976 | 91,9 | 101 | 33 | 10 |
| Chloridazon-d5 1 | 226,963 | 81,1 | 41 | 41 | 10 |
| chlorotoluron 1 | 213,1 | 72 | 36 | 33 | 15 |
| chlorotoluron 2 | 213,1 | 140 | 36 | 33 | 15 |
| chlortoluron d6 | 219,12 | 78 | 36 | 21 | 15 |
| cyproconazol 1 | 292,1 | 70,2 | 16 | 35 | 15 |
| cyproconazol 2 | 292,1 | 125,1 | 16 | 35 | 15 |
| DEET 1 | 192,068 | 119 | 46 | 25 | 14 |
| DEET 2 | 192,068 | 91 | 46 | 39 | 10 |
| DEET-d7 | 199,096 | 126 | 61 | 25 | 14 |
| Diazinon 1 | 304,979 | 169 | 65 | 27 | 20 |
| Diazinon 2 | 304,979 | 153 | 65 | 27 | 18 |
| Diazinon-d10 1 | 315,131 | 170 | 31 | 29 | 20 |
| Diclofenac (acid) 1 | 295,953 | 215 | 16 | 27 | 12 |
| Diclofenac (acid) 2 | 295,953 | 214,1 | 16 | 43 | 12 |
| Diclofenac-d4 1 | 300,006 | 219,1 | 81 | 27 | 12 |
| dimethenamid 1 | 276,1 | 244,1 | 11 | 19 | 15 |

Annexes

| Composé | Q1 | Q3 | DP | CE | CXP |
|--------------------|---------|---------|-----|-----|-----|
| dimethenamid 2 | 276,1 | 168,1 | 11 | 33 | 15 |
| dimethoate 1 | 230 | 125 | 11 | 29 | 15 |
| dimethoate 2 | 230 | 198,8 | 11 | 13 | 15 |
| dimethoate d6 | 236,05 | 131 | 11 | 21 | 15 |
| Diuron 1 | 232,955 | 72 | 51 | 21 | 18 |
| Diuron 2 | 232,955 | 159,9 | 51 | 35 | 20 |
| Diuron-d6 1 | 239,09 | 78,1 | 61 | 23 | 10 |
| ethofumesate 1 | 287,008 | 121,044 | 36 | 21 | 14 |
| ethofumesate 2 | 304,1 | 161,2 | 36 | 31 | 15 |
| ethofumsate d5 | 292,028 | 122,054 | 41 | 23 | 14 |
| flufenacet 1 | 364,1 | 194,2 | 11 | 17 | 15 |
| flufenacet 2 | 364,1 | 152,1 | 11 | 27 | 15 |
| flufenacet d4 | 368,009 | 156,057 | 26 | 25 | 18 |
| foramsulfuron 1 | 453,1 | 182,2 | 51 | 27 | 15 |
| foramsulfuron 2 | 453,1 | 139,2 | 51 | 63 | 15 |
| imidacloprid 1 | 256,1 | 175 | 46 | 25 | 15 |
| imidacloprid 2 | 256,1 | 208,9 | 46 | 21 | 15 |
| imidacloprid d4 | 260,09 | 179,1 | 46 | 21 | 15 |
| iprovalicarb 1 | 321,2 | 119 | 46 | 23 | 15 |
| iprovalicarb 2 | 321,2 | 202,9 | 46 | 13 | 15 |
| Isoproturon 1 | 207,082 | 72,1 | 41 | 23 | 8 |
| Isoproturon 2 | 207,082 | 165,1 | 41 | 19 | 16 |
| Isoproturon-d6 1 | 213,171 | 78 | 41 | 23 | 10 |
| MCPA 1 | 199 | 140,8 | -46 | -18 | -15 |
| MCPA 2 | 201,01 | 143 | -46 | -15 | -15 |
| MCPA d3 | 201,947 | 144,031 | -20 | -20 | -9 |
| mecoprop-P 1 | 213 | 140,7 | -51 | -14 | -15 |
| mecoprop-P 2 | 215,03 | 143 | -51 | -20 | -15 |
| mecoprop-P d3 | 216,05 | 144 | -51 | -20 | -15 |
| metalaxyl-M 1 | 280,1 | 220 | 46 | 19 | 15 |
| metalaxyl-M 2 | 280,1 | 159,9 | 46 | 31 | 15 |
| metalaxyl-M d6 | 286,107 | 226,162 | 36 | 19 | 14 |
| metamitron 1 | 203,1 | 175 | 46 | 29 | 15 |
| metamitron 2 | 203,1 | 104,1 | 46 | 29 | 15 |
| metamitron d5 | 208,13 | 42,1 | 46 | 49 | 15 |
| metazachlor 1 | 278,1 | 210,1 | 1 | 15 | 15 |
| metazachlor 2 | 278,1 | 134,2 | 1 | 29 | 15 |
| metazachlor d6 | 284,15 | 140,2 | 1 | 25 | 15 |
| methoxyfenozid 1 | 369,2 | 149,1 | 36 | 23 | 15 |
| methoxyfenozid 2 | 369,2 | 133 | 36 | 31 | 15 |
| methoxyfenozide d9 | 378,28 | 149,1 | 36 | 17 | 15 |
| Metolachlor 1 | 284,091 | 252,1 | 26 | 19 | 14 |
| Metolachlor 2 | 284,091 | 176,1 | 26 | 33 | 20 |
| Metolachlor-d6 1 | 290,14 | 258,2 | 21 | 23 | 16 |
| metribuzin 1 | 215,1 | 187,2 | 31 | 25 | 15 |
| metribuzin 2 | 215,1 | 84 | 31 | 29 | 15 |
| metribuzin d3 | 218,04 | 190,093 | 51 | 25 | 22 |

Annexes

| Composé | Q1 | Q3 | DP | CE | CXP |
|-----------------------|---------|---------|----|----|-----|
| napropamid 1 | 272,1 | 129,3 | 31 | 21 | 15 |
| napropamid 2 | 272,1 | 171,1 | 31 | 23 | 15 |
| napropamid d10 | 282,2 | 171,1 | 31 | 16 | 15 |
| nicosulfuron 1 | 411,1 | 182,1 | 61 | 25 | 15 |
| nicosulfuron 2 | 411,1 | 213 | 61 | 23 | 15 |
| nicosulfuron d6 | 417,15 | 188 | 61 | 28 | 15 |
| pirimicarb 1 | 239,1 | 72,1 | 16 | 31 | 15 |
| pirimicarb 2 | 239,1 | 181,9 | 16 | 21 | 15 |
| pirimicarb d6 | 245,19 | 78,2 | 16 | 33 | 15 |
| propamocarb 1 | 189,2 | 102 | 16 | 23 | 15 |
| propamocarb 2 | 189,2 | 144 | 16 | 17 | 15 |
| propamocarb d7 | 196,21 | 103 | 16 | 17 | 15 |
| propyzamid 1 | 256 | 173,1 | 36 | 31 | 15 |
| propyzamid 2 | 256 | 190 | 36 | 19 | 15 |
| propyzamid d3 | 258,955 | 193,017 | 36 | 19 | 12 |
| pyrimethanil 1 | 200,1 | 82 | 51 | 35 | 15 |
| pyrimethanil 2 | 200,1 | 106,9 | 51 | 33 | 15 |
| pyrimethanil d5 | 205,15 | 108 | 51 | 19 | 15 |
| spiroxamin 1 | 298,3 | 144,2 | 41 | 27 | 15 |
| spiroxamin 2 | 298,3 | 100,1 | 41 | 41 | 15 |
| Sulfamethoxazole 1 | 253,987 | 155,9 | 26 | 21 | 16 |
| Sulfamethoxazole 2 | 253,987 | 92,1 | 26 | 33 | 10 |
| Sulfamethoxazole-d4 1 | 258,03 | 160 | 41 | 23 | 18 |
| tebuconazol 2 | 308,1 | 124,9 | 21 | 47 | 15 |
| tebuconazol 1 | 308,1 | 70 | 21 | 39 | 15 |
| tebuconazol d6 | 314,19 | 72,1 | 21 | 29 | 15 |
| Terbutylazine 1 | 230,058 | 174,1 | 36 | 23 | 20 |
| Terbutylazine 2 | 230,058 | 96 | 36 | 35 | 10 |
| Terbutylazine-d5 1 | 235,116 | 179,1 | 31 | 23 | 16 |
| Terbutryn 1 | 242,082 | 186 | 61 | 25 | 20 |
| Terbutryn 2 | 242,082 | 91 | 61 | 35 | 10 |
| Terbutryn-d5 1 | 247,138 | 191,1 | 30 | 25 | 16 |
| thiacloprid 1 | 253 | 126 | 81 | 29 | 15 |
| thiacloprid 2 | 253 | 186 | 81 | 19 | 15 |
| thiacloprid d4 | 257,06 | 126 | 81 | 25 | 15 |
| thiamethoxam 1 | 292 | 211 | 51 | 17 | 15 |
| thiamethoxam 2 | 292 | 181 | 51 | 31 | 15 |
| thiamethoxam d3 | 294,97 | 214,074 | 31 | 17 | 12 |

Table S2.2: Limits of Quantification LOQ

| Compound | LOQ (ng/L) |
|----------------------|------------|
| 2,4-D | 25 |
| 5MethylBenzotriazole | 5 |
| Atrazine | 5 |
| Bentazon | 1 |
| Benzotriazole | 25 |
| Boscalid | 10 |
| Carbamazepine | 25 |
| Carbendazim | 10 |
| Chloridazon | 5 |
| Chlorotoluron | 10 |
| Cyproconazol | 10 |
| DEET | 5 |
| Diazinon | 1 |
| Diclofenac (acid) | 10 |
| Dimethenamid | 1 |
| Dimethoate | 10 |
| Diuron | 10 |
| Flufenacet | 5 |
| Foramsulfuron | 5 |
| Imidacloprid | 25 |
| Iprovalicarb | 10 |
| Isoproturon | 5 |
| MCPA | 25 |
| Metalaxyl-m | 10 |
| Metamitron | 25 |
| Metazachlor | 5 |
| Methoxyfenozid | 50 |
| Metolachlor | 5 |
| Metribuzin | 10 |
| Napropamid | 5 |
| Nicosulfuron | 5 |
| Pirimicarb | 5 |
| Propamocarb | 1 |
| Propyzamid | 25 |
| Spiroxamin | 5 |
| Sulfamethoxazole | 10 |
| Tebuconazol | 5 |
| Terbuthylazine | 10 |
| Terbutryn | 10 |
| Thiacloprid | 5 |
| Thiamethoxam | 25 |

P3 S3: Results (Number of detected and quantified compounds, $k_{w,PRC}$, C_{PS}/C_{AS})

Table S3.1: Number of detected (> LOD) and quantified (> LOQ) compounds with passive sampling (PS) and active sampling (AS). If the analyte was detected/quantified on only 1 of the 2 passive sampler, it counted as 0.5.

| Compound | > LOD PS | > LOD AS | > LOQ PS | > LOQ AS |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 2,4-D | 8 | 4 | 6 | 1 |
| 5MethylBenzotriazole | 10 | 11 | 10 | 11 |
| Atrazine | 11 | 11 | 11 | 7 |
| Bentazon | 11 | 11 | 11 | 7 |
| Benzotriazole | 9 | 11 | 9 | 9 |
| Boscalid | 8 | 11 | 8 | 10 |
| Carbamazepine | 3.5 | 0 | 0 | 0 |
| Carbendazim | 0 | 2 | 0 | 0 |
| Chloridazon | 6 | 1 | 6 | 0 |
| Chlorotoluron | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cyproconazol | 0 | 0 | 0 | 0 |
| DEET | 9 | 10 | 9 | 10 |
| Diazinon | 1 | 1 | 1 | 0 |
| Diclofenac (acid) | 10 | 9 | 10 | 0 |
| Dimethenamid | 5.5 | 7 | 5.5 | 1 |
| Dimethoate | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Diuron | 6.5 | 8 | 6.5 | 0 |
| Flufenacet | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Foramsulfuron | 3 | 2 | 3 | 2 |
| Imidacloprid | 6 | 4 | 1.5 | 0 |
| Iprovalicarb | 3 | 3 | 3 | 1 |
| Isoproturon | 0.5 | 2 | 0.5 | 0 |
| MCPA | 7 | 6 | 6 | 2 |
| Metalaxyl-m | 5.5 | 4 | 5.5 | 0 |
| Metamitron | 6 | 6 | 6 | 5 |
| Metazachlor | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Methoxyfenozyd | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Metolachlor | 6 | 9 | 6 | 4 |
| Metribuzin | 4 | 0 | 4 | 0 |
| Napropamid | 5 | 10 | 5 | 4 |
| Nicosulfuron | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Pirimicarb | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Propamocarb | 5 | 5 | 5 | 1 |
| Propyzamid | 1 | 1 | 1 | 0 |
| Spiroxamin | 3 | 5 | 3 | 0 |
| Sulfamethoxazol | 10 | 10 | 10 | 8 |
| Tebuconazol | 2 | 9 | 2 | 4 |
| Terbuthylazine | 4 | 10 | 4 | 4 |
| Terbutryn | 3 | 2 | 2 | 0 |
| Thiacloprid | 8 | 4 | 8 | 2 |
| Thiamethoxam | 4 | 0 | 0 | 0 |
| TOTAL | 35 | 33 | 33 | 22 |
| | > LOD PS | > LOD AS | > LOQ PS | > LOQ AS |

Table S3.2: Measured mass transfer coefficient of the WBL for PRC ($k_{w,PRC}$ (dm d⁻¹)) and calculated water velocity (U (m s⁻¹)) with $k_w = \frac{D_w}{L} 0.52 \left(\frac{\nu}{D_w}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{UL}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}}$ (Glanzmann et al. (2022)), with D_w the diffusion in water (m² s⁻¹) at 11 °C, L the length of the disk (m), ν the water viscosity (m² s⁻¹) at 11 °C.

| Deployment Date | Duplicate 1 | | Duplicate 2 | |
|--------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | $k_{w,PRC}$ (dm d ⁻¹) | U (cm s ⁻¹) | $k_{w,PRC}$ (dm d ⁻¹) | U (cm s ⁻¹) |
| 03.03.21 | 2.12 | 2.58 | 2.45 | 3.44 |
| 16.03.21 | 4.57 | 11.98 | 6.84 | 26.85 |
| 30.03.21 | 7.05 | 28.52 | 4.60 | 12.14 |
| 13.04.21 | 6.44 | 23.80 | 3.86 | 8.55 |
| 27.04.21 | 6.35 | 23.14 | 8.57 | 42.14 |
| 11.05.21 | 6.45 | 23.87 | 9.08 | 47.31 |
| 25.05.21 | 5.32 | 16.24 | 9.42 | 50.92 |
| 08.06.21 | 6.16 | 21.77 | 9.19 | 48.46 |
| 22.06.21 | 5.40 | 16.73 | 7.39 | 31.34 |
| 06.07.21 | 13.36 | 102.42 | 21.12 | 255.94 |
| 20.07.20 | 3.55 | 7.23 | 4.49 | 11.57 |

P3 S4: Water Temperature in the River

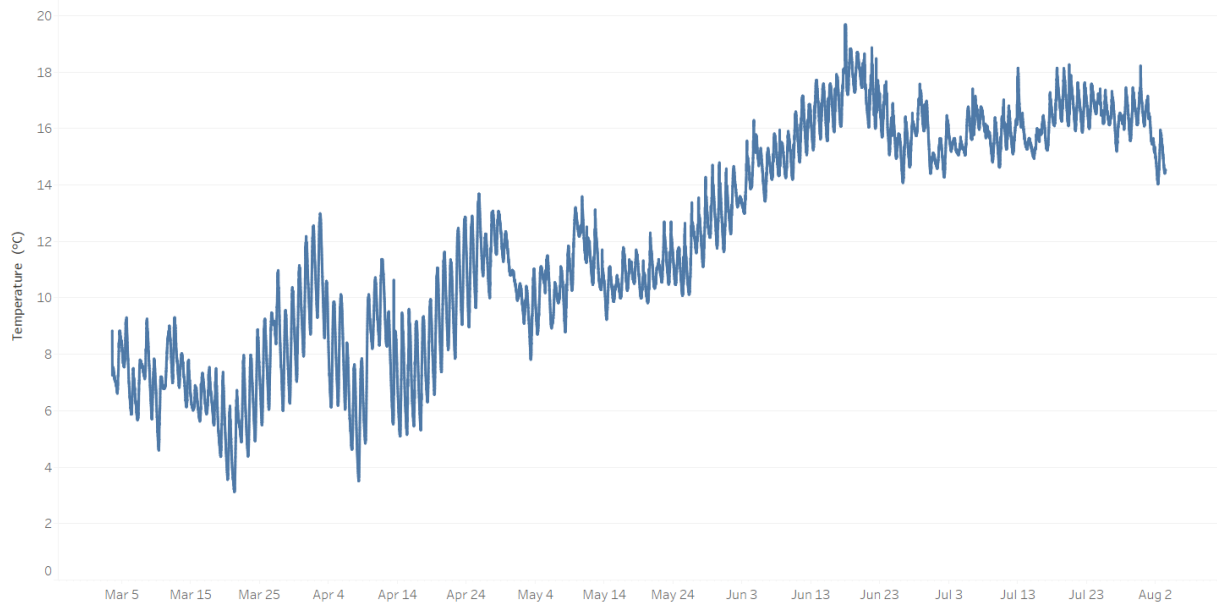


Figure S4.28: Water temperature in the river Boiron de Morges (Switzerland) from March 3rd to August 3rd, 2021. The temperature was measured every 10 minutes by a logger (HOBO Pendant MX2201, Onset Computer Corporation, USA) attached to the steel rod.

P3 S5: Time scales for lateral diffusion and PRC dissipation

From Glanzmann et al. (2022):

“The time scale for lateral diffusion from the rim to the exposed area needs to be much shorter than the time scale of PRC dissipation. The time scale for lateral diffusion is given by the ratio length^2/D_p , where the length is the lateral distance, and D_p is the diffusion coefficient in the polymer. The time scale for PRC dissipation is given by the ratio $K_{pw}m/k_wA$.”

In the present study, the silicone disk and the exposed area had a diameter of 42 and 40 mm, respectively. Adopting a D_p value of $10^{-10.26} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for PCB14, it was determined that the time scale for lateral diffusion (approximately 5 h) was about 150 times shorter than the time scale for PRC dissipation at 20 cm s^{-1} .

Using a silicone disk of 44 mm diameter and keeping an exposed area of 40 mm, the lateral diffusion (approximately 19 h) is about 42 times shorter than the time scale for PRC dissipation at 20 cm s^{-1} .

Therefore, a uniform PRC distribution over the whole silicone volume can be assumed with both silicone diameters (42 or 44 mm diameter with an exposed area of 44 mm).