

Etude expérimentale de la dégradation des traceurs fluorescents sous l'influence des variations de paramètres environnementaux

par Nevila Jozja (1), Christian Défarge (1,2), & Audrey Dufour (1)

(1) Université d'Orléans, CETRAHE (Cellule R&D d'Expertise et de Transfert en TRAçages Appliqués à l'Hydrogéologie et à l'Environnement), Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans Cedex 2, nevila.jozja@univ-orleans.fr

(2) Université d'Orléans, Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans – UMR 6113, Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans Cedex 2, christian.defarge@univ-orleans.fr

Résumé

La réalisation des traçages à l'aide de traceurs fluorescents conduit, dans certains cas, à des bilans de restitution très déficitaires. Compte tenu de l'incidence que ce phénomène peut avoir sur la forme de la distribution des temps de séjour, qui est à la base de toute l'interprétation d'un traçage, il devient nécessaire de s'interroger sur le comportement des traceurs fluorescents une fois injectés dans le milieu naturel. Seule l'influence du facteur pH sur la capacité de fluorescence est bien documentée dans la littérature. La photodégradation des traceurs est également un phénomène connu, mais peu de données sont disponibles sur les taux et les vitesses de dégradation. L'effet d'autres paramètres comme la température reste méconnu, surtout pour les traceurs autres que l'uranine.

Cet article présente les premiers résultats d'une étude expérimentale de plusieurs mois portant sur l'impact de facteurs environnementaux tels que la lumière et la température, sur la fluorescence des traceurs les plus couramment utilisés (uranine, éosine). Cette étude essaie de quantifier l'impact de chaque paramètre sur chaque traceur, donnant également une idée de la cinétique de dégradation.

Nous avons constaté une décroissance très rapide de la fluorescence de l'uranine à la lumière naturelle: une perte de 23 % au bout de 1 h, et de 99 % au bout de 2 semaines pour des concentrations de 25 µg/L. Nous observons également une nette influence de la lumière sur l'intensité de fluorescence de l'éosine, mais avec une décroissance plus lente que pour l'uranine. De manière inattendue, nous avons constaté une influence non négligeable des fortes températures (40 °C) sur la diminution de la fluorescence de l'uranine, alors que rien de tel n'a été observé pour l'éosine.

Ces résultats devraient aider à une meilleure compréhension du comportement de chaque traceur dans des conditions naturelles changeantes, pour une adaptation plus adéquate à des contextes variés, et permettre un usage plus informé de ces traceurs dans le cadre des multitraçages.

1. Introduction

Les facteurs environnementaux (pH, lumière, température, microorganismes, etc.) ayant un impact sur les traceurs fluorescents couramment employés dans le cadre des traçages hydrogéologiques, sont connus, mais leurs effets sont souvent peu documentés et quantifiés (KÄSS 1998, SCHUDEL *et al.* 2002, DÖRFLIGER *et al.* 2010). Ces effets ont pourtant une grande influence sur les résultats de traçages et il convient de les étudier précisément afin de s'affranchir de ces sources d'incertitudes et d'erreurs. Certains auteurs ont étudié l'influence de la lumière sur le pouvoir de fluorescence de certains traceurs, en particulier de l'uranine. Les travaux de SMART & LAIDLAW (1977), CAI & STARK (1997) et KÄSS (1998) ont montré une forte et rapide dégradation de ce traceur sous l'effet de la lumière. En revanche, leurs expériences renseignent peu sur l'ordre de grandeur à long terme de cette dégradation ainsi que sur sa cinétique. Quant à l'impact de ce paramètre sur d'autres traceurs fluorescents, la littérature est moins abondante. Peu d'études portant sur ces traceurs ont été vraiment placées dans le contexte des traçages artificiels appliqués à l'hydrogéologie. La bibliographie nous montre encore moins de résultats au sujet de l'effet de la température sur l'intensité de la fluorescence. SMART & LAIDLAW (1977) et

KÄSS (1998) montrent que l'intensité de la fluorescence chute avec l'augmentation de la température et que la variation dépend du type de traceur.

Cet article présente les premiers résultats d'une étude qui a pour objectif de quantifier le phénomène de la dégradation à long terme, pour plusieurs traceurs fluorescents, et sous l'effet de plusieurs paramètres tels que la lumière, la température, le pH et les microorganismes. Nous présentons ici les résultats de la cinétique de la dégradation sous l'effet de la lumière et de la température pour deux traceurs fluorescents : uranine et éosine.

2. Protocole expérimental

Comme cette étude est envisagée dans le contexte de l'utilisation des traceurs fluorescents dans le domaine de l'hydrogéologie et de l'environnement, nous avons essayé d'adapter le protocole expérimental aux conditions les plus proches du milieu naturel lors de traçages, ainsi qu'aux contraintes liées à la conservation des échantillons et aux conditions analytiques au laboratoire. Les protocoles pour les deux études sont détaillés ci-dessous :

Expériences sur l'effet de la lumière : Trois séries de concentrations de 0,5 ; 1 ; 5 ; 10 et 25 µg/L ont été préparées à partir de traceurs en poudre et d'eau déminéralisée tamponnée à pH 7 à l'aide d'une solution de NaOH 0,1 N. La gamme de concentration a été choisie en fonction des concentrations couramment mesurées dans le milieu naturel lors de traçages, ainsi qu'en fonction de la gamme de réponse du spectrofluorimètre utilisé. La 1^{ère} série, préparée dans des flacons en verre brun et renforcés par du papier aluminium, a été placée à l'obscurité. La 2^{ème} série, préparée dans des fioles en verre clair borosilicaté, a été exposée à la lumière ambiante du laboratoire 10-11 heures par jour (dans une pièce éclairée par la lumière naturelle, et à une distance de 2 m sous 2 tubes au néon Philips TL-D 56 W). Une 3^{ème} série a été laissée en contact avec la même lumière, mais dans des flacons en verre brun pour évaluer l'utilité de ce type de flaconnage considéré comme plus protecteur que le verre clair. Les 3 séries ont été conservées à température ambiante (20-25 °C). Pour chacune des séries, l'intensité de fluorescence a été mesurée, à cette même température, à des intervalles de temps précis : 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 1 h 30, 3 h 45, 5 h, 7 h 30, 24 h, 2 jours, 5 jours, 1 semaine, 2 semaines.

Expériences sur effet de la température : Trois séries de la même gamme de concentrations ont été préparées. Les 3 séries dans les flacons en verre brun et renforcés par du papier aluminium ont été soigneusement gardées à l'obscurité. La 1^{ère} a été placée à température ambiante, la 2^{ème} dans un réfrigérateur à une température de 4 °C, tandis que la 3^{ème} a été placée dans une étuve à 40 °C. Pour chacune des séries, l'intensité de fluorescence a été mesurée, à des intervalles de temps précis qui sont les mêmes que pour l'étude sur la lumière, à la température la plus proche de la température de conservation des échantillons, aussitôt après leur sortie de réfrigérateur ou de l'étuve.

Les traceurs utilisés pour cette étude sont des échantillons de traceurs en poudre vendus dans le commerce. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre HITACHI F-7000 équipé d'une lampe Xe.

3. Résultats

La dégradation des traceurs au cours du temps a été déterminée par rapport à la valeur de l'intensité de départ, mesurée au démarrage des expériences de dégradation. Elle est exprimée en pourcentage de concentration résiduelle en fonction du temps.

Effet de la lumière

En cohérence avec des études recensées par la littérature, une forte décroissance de fluorescence est constatée dès les premières heures d'exposition à la lumière naturelle pour les deux traceurs, et cette dégradation s'accroît fortement au cours du temps. Les figures 2 et 5 présentent la cinétique de dégradation de l'uranine, et de l'éosine, respectivement, sous l'influence de la lumière naturelle, par comparaison à l'obscurité. Pour les deux traceurs, la dégradation atteint 99 % de la concentration initiale au bout de seulement 2 semaines, mais pour l'éosine, on observe une décroissance plus lente que pour l'uranine ; de l'ordre de 20 % au bout de 1 h pour l'uranine et au bout de 5 h pour l'éosine. Il est à noter que dans les expériences menées par CAI & STARK (1997),

la dégradation de l'uranine à la lumière en bécher de verre a été nettement plus rapide, atteignant 50 % au bout de 15 min pour une concentration initiale de 750 µg/L. Une explication de ces différences pourrait être cherchée dans la qualité des poudres de départ ou l'intensité de la lumière. Ce dernier facteur devra être plus strictement contrôlé lors des prochaines expériences. Pour les deux traceurs, on remarque peu d'effet de la concentration sur la cinétique de dégradation (Fig. 2 et 5).

On constate une différence sensible du taux de dégradation des traceurs exposés à la lumière ambiante, entre ceux conservés en flacons en verre clair, et ceux conservés dans des flacons en verre brun (Fig. 1 et 4). Par exemple, pour l'éosine conservée en verre brun, on ne perd qu'environ 20 % de concentration pour une période de 2 mois d'exposition. Le phénomène de dégradation est donc fortement minimisé pour les flacons en verre brun, confirmant que ce type de flaconnage protège la fluorescence des effets de la lumière ; cette protection, toutefois, n'est pas absolue, et doit être complétée autant que faire se peut par une mise à l'obscurité. Il est à noter que, même dans le cas de traceurs conservés à l'obscurité, une dégradation due à la lumière se manifeste dans le laps de temps où ils doivent être exposés au laboratoire pour leur préparation et leur analyse, expliquant leur concentration résiduelle seulement légèrement supérieure à 90 % (Fig. 2 et 5).

Effet de la température

Nous constatons une influence importante des fortes températures (40°C) sur la dégradation de l'uranine, phénomène d'autant plus important pour les fortes concentrations (Fig. 3) ; en effet, le traceur s'est dégradé de plus de 26 % au bout d'une semaine pour une concentration initiale de 10 µg/L, contre 7 % à température ambiante ou à 4°C. L'effet est moins net pour les faibles concentrations en uranine (0,5 µg/L ; Fig. 3), et pour l'éosine quelle que soit sa concentration (Fig. 6). Ces expériences devront donc être reproduites et cet effet observé sur un plus long terme dans la suite de l'étude. Les relatives fluctuations de l'intensité au cours de ces expériences sont vraisemblablement dues à des variations d'intensité de l'émission de la lampe du spectrofluorimètre. On cherchera à évaluer et corriger ces variations dans la suite de l'étude.

4. Conclusion

Les premiers résultats obtenus pour l'uranine et l'éosine confirment l'impact très net et très rapide de la lumière sur leur dégradation. Dans le cas de l'uranine, il est montré que les fortes températures (40 °C) ont également un effet sur la dégradation. La conservation dans du verre brun a un effet atténuateur très net sur la dégradation par la lumière, mais qui n'est pas absolu et doit être complété par une mise à l'obscurité.

Ces résultats seront complétés par des études, en cours, ou en préparation, sur les autres traceurs fluorescents courants et l'influence d'autres paramètres environnementaux, ainsi que par des expériences comparatives sur les différents produits vendus dans le commerce, ceci afin d'évaluer leur pureté et leur qualité. Toutes ces expériences devront être reproduites afin de tenter d'en tirer des données quantitatives pouvant aider à une meilleure interprétation des traçages dans les conditions naturelles.

Références

CAI S.S. & STARK J.D. 1997. Evaluation of five fluorescent dyes and triethyl phosphate as atmospheric tracers of agricultural sprays. *Journal of Environmental Science and Health*, B32(6), 969-983.

DÖRFLIGER N., CROCHET P., GUÉRIN R., JOZJA N., MARSAUD B., MONDAIN P.H., MUET P., & PLAGNES V. 2010. Guide méthodologique. Les outils de l'hydrogéologie karstique. BRGM RP-58237-FR. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans.

KÄSS W. 1998. Tracing technique in geohydrology. Balkema, Rotterdam.

SCHUDEL B., BIAGGI D., DERVEY T., KOZEL R., MÜLLER I., ROSS J.H., & SCHINDLER U. 2002. Utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie – Guide pratique. Rapp. OFEG, Sér. Géol. 3. Office Fédéral des Eaux et de la Géologie, Berne.

SMART P.L & LAIDLAW I.M.S. 1977. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resources Research*, 13(1), 15-33.

Remerciements : Les commentaires d'un reviewer anonyme nous ont permis d'améliorer sensiblement la présentation et la discussion des résultats.

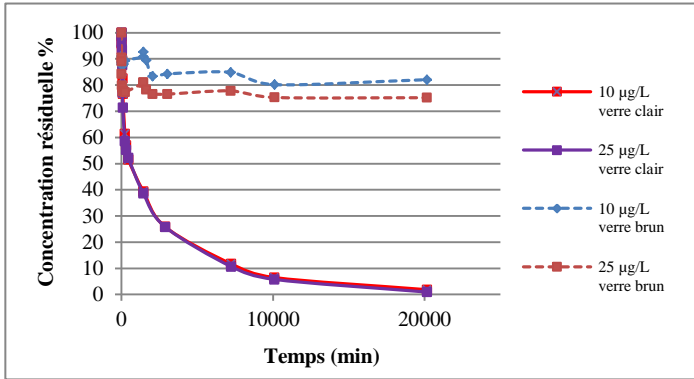


Figure 1. Cinétique de dégradation de l'Uranine pour différentes concentrations en fonction du contenant (verre brun ou verre clair) sous l'influence de la lumière naturelle, et pour différentes concentrations..

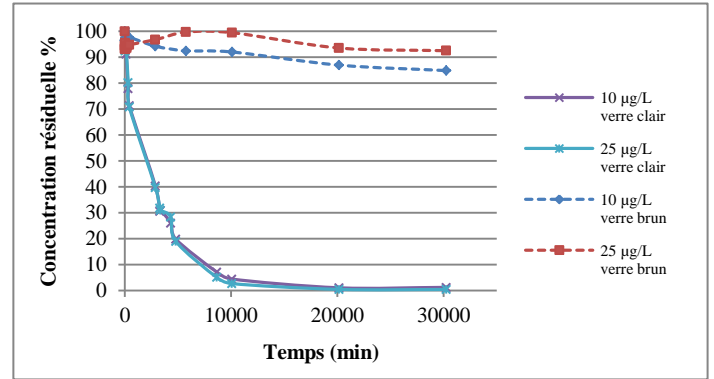


Figure 4. Cinétique de dégradation de l'Eosine pour différentes concentrations en fonction du contenant (verre brun ou verre clair) sous l'influence de la lumière naturelle, et pour différentes concentrations.

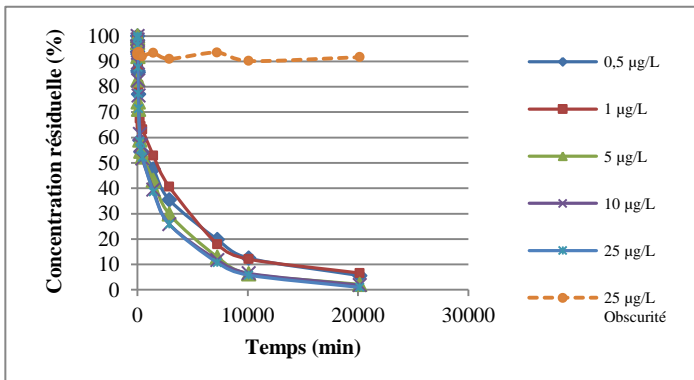


Figure 2. Cinétique de dégradation de l'Uranine sous l'influence de la lumière naturelle, par comparaison à l'obscurité, et pour différentes concentrations.

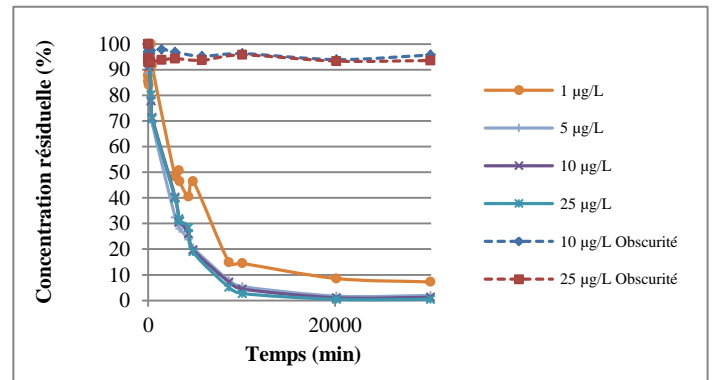


Figure 5. Cinétique de dégradation de l'Eosine pour différentes concentrations sous l'influence de la lumière naturelle, par comparaison à l'obscurité, et pour différentes concentrations.

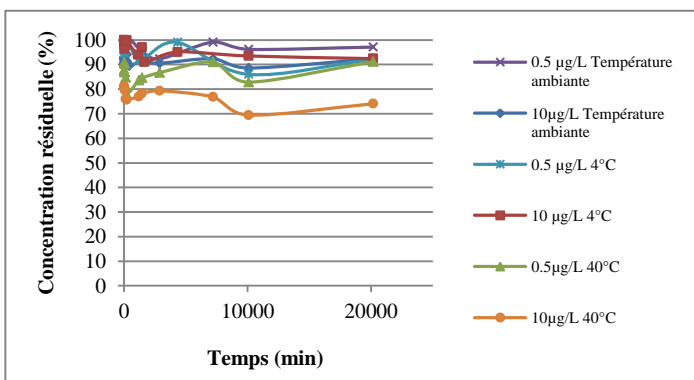


Figure 3. Cinétique de dégradation de l'Uranine sous l'influence de la lumière naturelle, par comparaison à l'obscurité, et pour différentes concentrations.

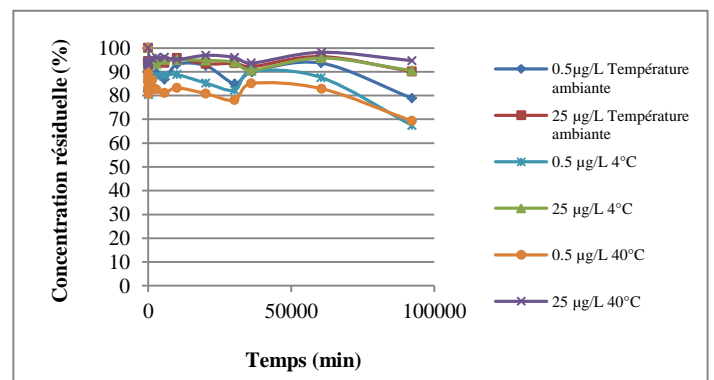


Figure 6. Cinétique de dégradation de l'Eosine sous l'influence de la lumière naturelle, par comparaison à l'obscurité, et pour différentes concentrations.