

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

STÉPHANE BELLEMARE

INFLUENCE DU pH ET DE LA DURETÉ SUR LA CINÉTIQUE DE  
BIOACCUMULATION ET D'ÉLIMINATION DU CD PAR DEUX  
MOUSSES AQUATIQUES

Décembre 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## RÉSUMÉ

Cette étude permet de vérifier l'influence du pH et de la dureté sur l'accumulation et l'élimination du Cd par les mousses *Platyhypnidium riparioides* et *Fontinalis dalecarlica*. L'étude se limite à étudier trois combinaisons de duretés variables ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) et pH variables (15, et 6,6, 45 et 7,2 et 95 et 7,8). La concentration de  $2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd est utilisée lors de la période d'accumulation de 28 jours.

Les résultats de la physicochimie lors de la bioaccumulation montrent des pH variant de 7,1 à 8,1 et des duretés de 12 à 91  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . La température est stable à 18°C et les autres paramètres (oxygène, conductivité, etc.) varient suivant la dureté.

Les concentrations de Cd dans l'eau sont retrouvées à des concentrations inférieures à  $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les 3 systèmes (de 0,88 à  $0,97\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd). La bioaccumulation du Cd est forte et rapide dans les mousses aquatiques, démontrant à la fois le potentiel intégrateur exceptionnel et la sensibilité de ce traceur. Parmi les deux mousses utilisées, les résultats démontrent que *P. riparioides* ( $85\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd) accumule presque 2 fois plus que *F. dalecarlica* ( $45\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). De plus, *P. riparioides* obtient un facteur de bioconcentration (FB) moyen de 82000 alors qu'il n'est que de 52000 pour l'autre.

Les vitesses d'accumulation de *P. riparioides* sont supérieures ( $0,105\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) à celles obtenus par *F. dalecarlica* ( $0,07\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Cependant, les vitesses d'accumulation ne sont pas significativement différentes pour une même mousse. De plus, les résultats de l'expérience avec pH variables montrent que l'accumulation est semblable d'un aquarium à un autre, malgré le fait que les duretés des milieux soient différentes.

Les valeurs prédites par le modèle appliqué lors de cette expérience s'ajustent difficilement aux mesures observées chez les mousses aquatiques en eau très douce et douce (*P. riparioides*: prédite 140 , obtenue  $85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd; *F. dalecarlica*: prédite 100, obtenue  $45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). En eau dure, elles s'ajustent mieux (*P. riparioides*: prédite 85 , obtenue  $85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd; *F. dalecarlica*: prédite 50, obtenue  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Il faut cependant noter que le modèle provient d'une expérience à pH stable étudiant les variations de la dureté et par conséquent, ne tient pas compte de l'effet du pH. La compétition entre les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cd}^{++}$  pour les sites de fixation cellulaire empêche l'accumulation de Cd dans la membrane de la mousse aquatique, limitant la bioaccumulation. Contrairement à cela, les mousses en eau dure sont protégées contre l'accumulation de Cd par l'action des ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ .

Au cours des deux expériences, l'élimination est très lente. Les vitesses d'élimination de Cd chez les mousses aquatiques et le modèle de prédiction ne sont pas influencés par la dureté de l'eau, ni par l'espèce choisie. De fait, dans plusieurs systèmes expérimentaux, il n'y a pas de différence significative entre les vitesses d'élimination des mousses exposées aux toxiques à différentes duretés.

Les mousses aquatiques ont un pouvoir accumulateur très fort, démontrant leur sensibilité même à de très faibles concentrations de Cd. Elles sont donc un excellent choix de traceur. Le choix d'une espèce de mousse peut se faire aussi selon sa présence dans le milieu d'étude. Lors d'étude *in vivo*, il devient intéressant de suivre l'évolution des contaminants à partir du dosage de mousses allochtones et autochtones.

## REMERCIEMENTS

Je dois premièrement remercier mon directeur de recherche, Monsieur Guy Vaillancourt, D.Sc., qui par sa présence, ses encouragements et son expérience scientifique, m'a permis de poursuivre et de compléter ma maîtrise sur un sujet qui m'intéresse.

Je tiens à donner un sincère remerciement à Monsieur LeRoy Pazdernik, Ph.D., co-directeur de cette recherche. Il a été de grand secours grâce à ses compétences en chimie, sa disponibilité et ses critiques m'ont permis de bien élaborer ce projet.

Je remercie Claudie Gagnon pour les nombreuses heures que nous avons passées à travailler comme des acharnés afin d'analyser les milliers de données accumulées par nos différentes expériences.

Sans le soutien de différents étudiants du baccalauréat en biologie ou en chimie, cette recherche n'aurait pu être exécutée. Je remercie Guillaume Grenier, Sébastien Bolté, Martin Dessureault, Dominique Pelletier ainsi qu'Éric Dufour pour toutes les tâches qu'ils ont effectuées. De plus, je remercie Sonia Vadeboncoeur, technicienne en chimie-biologie.

Je remercie les partenaires qui ont permis la réalisation de cette recherche, soit le Ministère de l'Environnement et de la Faune et l'Université du Québec à Trois-Rivières pour la contribution financière et logistique qu'ils ont apportée.

Je remercie finalement toutes les autres personnes, qui de près ou de loin, m'ont apporté du rire, du divertissement, du soutien et de l'encouragement.

<b>TABLE DES MATIÈRE</b>	<b>page</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	ii
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	iv
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	v
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	vii
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	viii
<b>LISTE DES ANNEXES</b> .....	ix
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	1
<b>2. REVUE DE LA LITTÉRATURE</b> .....	2
<b>3 BUTS DE L'ÉTUDE</b> .....	7
<b>4. MÉTHODOLOGIE</b> .....	8
4.1 Échantillonnage et identification des mousses.....	8
4.2 Nettoyage et acclimatation des systèmes.....	8
4.3 Montage expérimental.....	9
4.4 Aperçu de la phase expérimentale.....	10
4.5 Reconstitution de l'eau.....	10
4.6 Instruments de mesure.....	11
4.7 Prélèvements des mousses contaminées.....	11
4.7.1 Période d'accumulation.....	11
4.7.2 Période de relargage.....	11
4.8 Prélèvements et ajustements du Cd dans l'eau.....	12
4.9 Préparation et dosage des échantillons de mousses.....	12
4.10 Contrôles de qualité.....	13
4.10.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.....	13
4.10. 2 Spectrophotométrie d'absorption atomique avec four au graphite.....	14
4.11 Statistiques.....	14

<b>5.</b>	<b>RÉSULTATS</b>	<b>18</b>
<b>5.1</b>	<b>Accumulation de Cd à dureté et pH variables</b>	<b>18</b>
5.1.1	Physicochimie de l'eau	18
5.1.2	Concentration de Cd dans l'eau	18
5.1.3	Accumulation de Cd par les mousses aquatiques	21
5.1.3.1	Accumulation réelle de Cd et modèle de prédiction	21
5.1.3.2	Facteurs de bioconcentration (FB)	24
5.1.3.3	Vitesses d'accumulation (VA)	25
<b>5.2</b>	<b>Élimination de Cd à dureté et pH variables</b>	<b>27</b>
5.2.1	Physicochimie de l'eau	27
5.2.2	Concentration de Cd dans l'eau	27
5.2.3	Élimination de Cd par les mousses aquatiques	28
5.2.3.1	Élimination réelle de Cd et modèle d'élimination	28
5.2.3.2	Pourcentages d'élimination (%É)	32
5.2.3.3	Vitesses d'élimination (VE)	33
<b>6.</b>	<b>DISCUSSION</b>	<b>35</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>40</b>
<b>8.</b>	<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>42</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	page
1. Description détaillée des différentes concentrations de chaque bac pour les volets expérimentaux.....	10
2. Quantités de sels nécessaires pour la préparation du milieu synthétique reconstitué.....	10
3. Moyennes ( $\pm$ écarts types) des paramètres physicochimiques de l'eau lors de l'accumulation à pH variables (n=20).....	18
4. Concentrations moyennes de Cd ( $\pm$ écart type) durant la phase d'accumulation selon la contamination nominale et le type de dureté (n=33).....	19
5. Facteurs de bioconcentration (FB) selon la contamination de Cd nominale et mesurée, le type de dureté et le pH.....	24
6. Moyennes ( $\pm$ écarts types) des paramètres physicochimiques de l'eau lors de l'élimination à dureté et à pH variables (n=35).....	27
7. Concentrations moyennes de Cd ( $\pm$ écart type) durant la phase d'élimination selon la contamination nominale et le type de dureté (n=34)...	28
8. Pourcentages d'élimination (%É) selon l'exposition subie (Cd nominal) et le type de dureté pour l'élimination à dureté et pH variables.....	33

## LISTE DES FIGURES

Figures	page
1. Schéma explicatif de la circulation de l'eau du système expérimental dynamique. ....	9
2. Accumulation théorique de Cd dans le temps à une concentration de $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , à pH 7,3 et à des duretés de 15, 45 et $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{CaCO}_3$ . ....	17
3. Évolution des concentrations de Cd dans l'eau lors de la phase d'accumulation pour les systèmes à la concentration nominale de $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a) en eau très douce, b) eau douce, c) eau dure. ....	20
4. Cinétique d'accumulation (✚) et modèle de prédiction (—▶—) pour <i>F. dalecarlica</i> et <i>P. riparioides</i> à dureté et pH variables. ....	26
5. Vitesses d'accumulation de Cd pour <i>F. dalecarlica</i> et <i>P. riparioides</i> ( $\pm$ écarts types) à différentes duretés d'eau et sous différents pH ....	29
6. Évolution des concentrations de Cd dans l'eau lors de la phase d'élimination pour les systèmes préalablement contaminés à la concentration nominale de $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a) eau très douce, b) eau douce, c) eau dure. ....	30
7. Cinétique d'élimination (⊕) et modèle de prédiction (—●—) pour <i>F. dalecarlica</i> et <i>P. riparioides</i> à dureté et pH variables. ....	30
8. Vitesses d'élimination de Cd pour <i>F. dalecarlica</i> et <i>P. riparioides</i> ( $\pm$ écarts types) à différentes duretés d'eau et sous différents pH ....	34

**LISTE DES ANNEXES**

<b>Annexes</b>	<b>page</b>
1. Tests de covariance pour les deux mousses afin de comparer les vitesses d'accumulation de Cd à dureté et pH variables (n=2). .....	49
2. Tests de covariance pour les deux mousses afin de comparer les vitesses d'élimination de Cd à dureté et pH variables (n=2). .....	49

## 1. INTRODUCTION

Suite aux déversements de nombreux produits toxiques dans l'environnement, l'écosystème est sérieusement hypothéqué. L'introduction des produits tels les BPC, les DDT, d'autres organochlorés, le plomb, le mercure et le cadmium sont à l'origine de conséquences importantes dans les chaînes alimentaires et par ricochet sur la biodiversité. Bien que l'on sache que ces produits sont présents dans le milieu, il arrive que l'instrumentation dont on dispose ne soit pas suffisamment sensible pour les détecter. C'est pourquoi, depuis quelques années, les chercheurs se tournent vers une nouvelle méthode: les bioindicateurs, dont font partie entre autres les mousses aquatiques.

Ces bryophytes accumulent de façon relativement importante les toxiques présents dans les eaux douces. On les retrouve en général dans les cours d'eau de faible débit, un peu partout au Québec. Bien que leur utilisation soit courante dans plusieurs pays européens, elle n'est encore qu'à l'étude au Canada, soit au stade expérimental au Québec. Cependant, à cause de leur grand pouvoir d'absorption, leur emploi facile et leur abondance, les mousses aquatiques présentent toutes les qualités d'un excellent outil de travail dans la détection des micropolluants.

Plusieurs facteurs vont influencer la cinétique de leur accumulation: la dureté, le pH, l'alcalinité, la lumière, la température, etc. Il importe donc de bien connaître l'effet de chacun d'entre eux pour pouvoir utiliser ces bioindicateurs avec une efficacité maximale. Cette étude se concentrera sur le pH et la dureté parmi ces facteurs, pour mieux en déterminer les rôles dans le processus d'accumulation et de relargage des mousses aquatiques. L'objectif de cette étude vise à vérifier la cinétique d'accumulation et d'élimination du cadmium réalisée par les mousses *P. riparioïdes* et *F. dalecarlica* sous l'influence de différents pH et duretés.

## 2. REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les milieux aquatiques sont généralement les plus affectés par la dégradation de l'environnement. Des chercheurs se penchent depuis plusieurs années sur l'étude des rejets de métaux lourds affectant la qualité des cours d'eau. Entre autres, les micropolluants, qui agissent sur les différents niveaux trophiques, font l'objet de plusieurs travaux (Goulet et Laliberté, 1982 ; Gignac, 1987; Berryman 1991). Les techniques analytiques n'étant pas suffisamment développées, les métaux étaient auparavant directement dosés dans l'eau. Cependant, les concentrations des éléments à l'état de trace étaient souvent trop faibles pour être détectables, bien que leur présence puisse tout de même être nuisible. Devant ce problème, les scientifiques développent des nouvelles techniques capables d'évaluer la présence de micropolluants dans les milieux, en utilisant des organismes vivants dont la principale caractéristique est de concentrer les éléments toxiques disponibles dans le milieu. Selon Berryman (1990), les bioindicateurs présentent deux principaux avantages comparativement aux dosages effectués directement dans l'eau: ils indiquent les substances qui sont bioaccumulables et constituent une solution au problème de la limite de détection des appareils d'analyse.

Parmi les nombreux bioindicateurs tels les macrophytes, les invertébrés et les poissons, les mousses aquatiques constituent un instrument important de détection des métaux traces. Elles sont très utilisées à l'échelle mondiale (Empain, 1976; Wehr *et al.*, 1983) dans plusieurs études sur la pollution par les métaux lourds (Brown et Becket, 1985; Mouvet, 1986; Mouvet *et al.*, 1986a, 1986b et 1986c; Sigwalt, 1986; André et Lascombe, 1987; Gignac, 1987; Jackson *et al.*, 1991) ou par des organochlorées (Mouvet *et al.*, 1985 et 1988; Berryman, 1991) ainsi que pour la surveillance des rejets radioactifs (Hébrard *et al.*, 1972; Foulquier *et al.*, 1987; Baudin *et al.*, 1991; Foulquier et

Baudin-Jaulent, 1991). De plus, leur utilisation dans le programme de suivi environnemental de la France a donné d'excellents résultats (Mouvet, 1980 et 1983).

Au Québec, ce procédé est présentement utilisé à titre expérimental (Berryman, 1990 et 1991; Berryman et Richard, 1992; Samson *et al.*, 1994). Les résultats d'une étude sur la rivière Saint-Maurice indiquent que les mousses aquatiques constituent de bons bioindicateurs et fournissent de meilleurs résultats que les moules d'eau douce, les sangsues et les jeunes poissons de l'année (Berryman, 1991).

Les mousses aquatiques sont les bioindicateurs qui répondent le mieux aux critères nécessaires à une information juste sur la pollution de l'eau par les métaux lourds. En voici les principaux avantages:

- Elles ne tirent aucun nutriment de leurs supports naturels (Mouvet, 1987);
- Elles sont pérennes (Mouvet, 1983; Shacklette, 1984; André et Lascombe, 1987);
- Elles sont sédentaires, ubiquistes et ont une morphologie simple (Mouvet *et al.*, 1985; André et Lascombe, 1987; Berryman, 1990);
- Leur système physiologique est d'une grande simplicité (André et Lascombe, 1987);
- Leur concentration en métaux reflète le niveau de contamination de l'eau (Mouvet, 1983 et 1986);
- Leurs facteurs d'accumulation sont très élevés (Mouvet, 1983 et 1986; André et Lascombe, 1987);
- L'apport de mousses allochtones est facile s'il y a absence de mousses autochtones (Mouvet, 1986; André et Lascombe, 1987; Berryman, 1990; Claveri, 1995);

Parce qu'il existe une variabilité des vitesses d'accumulation et d'élimination entre les espèces (Mouvet, 1987), nous utiliserons deux espèces de mousses aquatiques. Le choix s'est porté sur deux espèces du Québec (Belland et Favreau, 1987), *Fontinalis dalecarlica* Schimp *ex. B.S.G.* et *Platyhypnidium riparioides* (Hedw.) Dix. L'espèce *F. dalecarlica* est une mousse pérenne de grande dimension à reproduction principalement asexuée (Glime, 1982), retrouvée dans des cours d'eau où le courant est relativement rapide; *P. riparioides* vit principalement dans les petits cours d'eau et cascades du Québec où elle colonise le dessus des roches calcaires. Elle est indifférente à la nature du substrat, à l'agitation et à la turbidité de l'eau et montre une très grande résistance aux polluants (Empain, 1978). Cette bryophyte supporte bien une émergence prolongée (Empain, 1974).

Le cadmium a été choisi pour plusieurs raisons: il ne joue aucun rôle dans la physiologie des espèces vivantes et est considéré comme toxique pour la plupart d'entre elles (Goulet et Laliberté, 1982; Robinson et Ryan, 1986; Tejendra et Epple, 1992). En effet, il peut affecter l'action des enzymes végétaux en occupant certains sites d'échange. De plus, il est semblable au zinc, qui est un élément essentiel, et peut donc usurper la place de ce dernier dans différents processus du métabolisme des organismes (Campbell et Stokes (1985). Le Cd se retrouve naturellement à une concentration de 0,1 à 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans la croûte terrestre (Lymburner, 1974). On le retrouve aussi à des concentrations naturelles normales de 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  à 0,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les eaux douces, de 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les eaux salines près des côtes et à plus de 5000  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans les sédiments (Lepp et Roberts, 1977). Il est habituellement présent sous forme de sulfure, le greenockite ( $\text{CdS}$ ); il est aussi associé aux minerais de sulfure de zinc, comme la sphalerite (Goulet et Laliberté, 1982). Il est utilisé dans l'électroplacage, les piles électriques (Ni-Cd), les céramiques, les explosifs, les réacteurs nucléaires, les fongicides et les produits photographiques. Il est également rejeté par les fonderies au cours de

l'exploitation minière, par l'utilisation de matières combustibles, par les industries fabriquant des peintures, des accumulateurs et des matières plastiques (Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, 1989). La norme sur le Cd total en eaux douces se situe entre 0,2 et 1,8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , selon de la dureté du milieu aquatique (0 à 60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à 180  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ )(Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, 1989).

Le Ca a pour effet de diminuer la toxicité des métaux (Miller et MacKay, 1980; Pagenkopf, 1983; Bradley et Sprague, 1985); le Mg a aussi le même effet mais de façon moins importante (O'Shea et Mancy, 1978). Cette action est d'ailleurs démontrée chez des poissons où la dureté (ions calcium et magnésium) limite la toxicité de différents métaux (Cu, Zn). L'augmentation de la proportion d'un élément essentiel tel le Ca dans l'eau peut inhiber l'accumulation d'un produit analogue non-essentiel (Markich et Jeffree, 1994) en limitant sa présence aux sites de la fixation cellulaire.

En faible présence d'éléments physiologiques voisins tels que les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ , le Cd, élément non physiologique, profiterait d'une forte capacité de complexation avec les sites de fixation cellulaire et de certaines propriétés chimiques pour passer la membrane plasmique (Wells et Brown, 1987 et 1990).

Holcombe et Andrew (1978) trouvent que l'alcalinité et la dureté, étudiées indépendamment, exercent une protection contre la toxicité du zinc. En outre, plus la dureté et l'alcalinité du milieu sont élevées, moins la toxicité du cuivre est forte (Wurts et Perschbacher, 1994). Andrew *et al.*, (1977) démontrent que l'ajout de substances alcalines inorganiques à l'eau peut réduire la toxicité du cuivre.

L'alcalinité résulte de la quantité d'ions basiques titrés dans une solution. Plus le pH est élevé, plus les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  sont en grande quantité dans l'eau et améliorent la capacité de neutralisation acide du tampon du milieu, c'est-à-dire la capacité

du milieu à capter les ions  $H^+$ . Inversement, plus le pH est bas, moins il y a d'ions  $HCO_3^-$  et le  $H_2CO_3$  est plus présent dans la solution. L'alcalinité est directement proportionnelle au pH de la solution.

Le pH est un facteur pouvant influencer l'accumulation des métaux chez plusieurs organismes; il est intimement associés à la dureté et à l'alcalinité. En effet, les ions  $H^+$  peuvent jouer un rôle, soit directement en affectant les sites d'échanges ou indirectement en déterminant la spéciation chimique du métal dissous dans l'eau (Peterson *et al.*, 1984; Harrison *et al.*, 1986; Parent *et al.*, 1988; Schenck *et al.*, 1988).

Cusimano *et al.* (1986) soulignent que la présence d'ions  $H^+$  nuit à la captation d'ions métalliques à pH acide. À pH faible, on peut rencontrer une compétition entre les ions  $H^+$  et les métaux pour les sites de fixation cellulaire, réduisant ainsi la quantité de métal entrant dans les cellules d'algues. Harrison *et al.* (1986) montrent que les réponses ou modifications biologiques ne sont pas seulement dues à l'augmentation de la concentration de  $H^+$  mais aussi à la concentration totale ou à la spéciation du métal présent dans l'eau.

Les variations du pH peuvent modifier la spéciation des métaux en solution ou encore la réponse biologique au niveau de la surface des organismes (Campbell et Stokes, 1985). Engels *et al.* (1981) et Gardiner (1974) constatent que la spéciation du Cd ne varie pas ou très peu en fonction du pH. Selon Campbell et Stokes (1985) et Cusimano *et al.* (1986), 95% de la composition principale du Cd dans des solutions de pH 4 à 7,8 se retrouve sous la forme  $Cd^{++}$ .

Deux types de comportement en réponse à l'acidification peuvent être anticipés. Premièrement, si l'acidification change peu la spéciation du métal et que la quantité de métal fixé à la surface de la cellule est minime, l'effet général d'une diminution du pH sera de réduire la toxicité du métal due à la compétition des ions  $H^+$  pour les sites de fixation

cellulaire ou de changer la conformité aux sites de fixation cellulaire réduisant l'accumulation (type 1) (Campbell et Stokes, 1985; Harrison *et al.*, 1986). Dans le second comportement, si l'acidification change fortement la spéciation chimique et que le métal se fixe énergiquement à la surface cellulaire, l'effet principal sera d'augmenter la biodisponibilité du métal (type 2). Le Cd a tendance à démontrer un comportement de type 1 (Campbell et Stokes, 1985).

### 3. BUTS DE L'ÉTUDE

Beaucoup d'études portent sur la biocinétique de différents contaminants dans les organismes vivants. Peu d'entre elles portent sur les facteurs (dureté, alcalinité, pH, température, etc.) pouvant influencer cette cinétique. Il est donc proposé dans cette étude de vérifier la cinétique d'accumulation et d'élimination du cadmium réalisée par *P. riparioïdes* et *F. dalecarlica* sous des conditions variables de dureté et de pH en laboratoire. Les buts recherchés dans ce travail sont:

- Évaluer l'efficacité et la sensibilité des mousses aquatiques comme bioaccumulateurs en fonction de différents paramètres: facteurs de bioconcentration (FB), taux d'accumulation (pente), de différents pH et de dureté;
- Vérifier l'hypothèse selon laquelle le pH aurait une influence sur la cinétique du Cd par les mousses aquatiques.

## 4. MÉTHODOLOGIE

### 4.1 Échantillonnage et identification des mousses

Afin de réduire le temps de séjour des bryophytes en laboratoire, elles sont récoltées juste avant les expérimentations, dans un affluent de la rivière Matawin, de la Réserve faunique Mastigouche. L'identification est réalisée par Mme Lucie Fortin de l'Institut de Recherche en Biologie Végétale de Montréal et M. Claude Roy de l'Herbier Louis-Marie de l'Université Laval à Québec. Les caractéristiques physicochimiques du milieu (température, pH, oxygène dissous et conductivité) sont mesurées lors des prélèvements.

Un nettoyage minutieux est effectué au laboratoire (boue, cailloux, etc.). Une acclimatation des mousses est effectuée dans un bassin oxygéné rempli d'eau déchlorée, maintenue en circulation et à 15°C.

### 4.2 Nettoyage et acclimatation des systèmes

Les systèmes sont décontaminés avec de l'eau chlorée et savonneuse. Les systèmes sont ensuite exposés au Cd (standard commercial de Fisher sous forme d'une solution de 1 000 mg•L<sup>-1</sup> de CdCl<sub>2</sub> en milieu acide) pour une période de trois jours; ceci pour éviter un biais dû à l'adsorption sur les parois (Thain, 1984, Mersch *et al.*, 1993b). Pendant ce temps, les paramètres physicochimiques sont vérifiés et le Cd est ajusté aux concentrations voulues. Le temps zéro représente le moment où les bryophytes sont déposées dans l'aquarium, à raison de 360 grammes par 215 litres d'eau.

Les systèmes sont soumis à une photopériode de 16 heures de lumière (luminosité de 250 micromoles•m<sup>-2</sup>•sec<sup>-1</sup>) et 8 heures d'obscurité. Les expériences se déroulent à une température d'environ 17°C.

### 4.3 Montage expérimental

Les expérimentations sont faites en circuit dynamique, le système étant constitué d'un aquarium (25 litres) relié par tuyauterie à un baril d'une capacité supérieure à 190 litres (figure 1). La circulation de l'eau vers l'aquarium est réalisée par poussée d'air comprimé et le retour de l'eau vers le baril sera fonction de l'équilibre des niveaux d'eau.

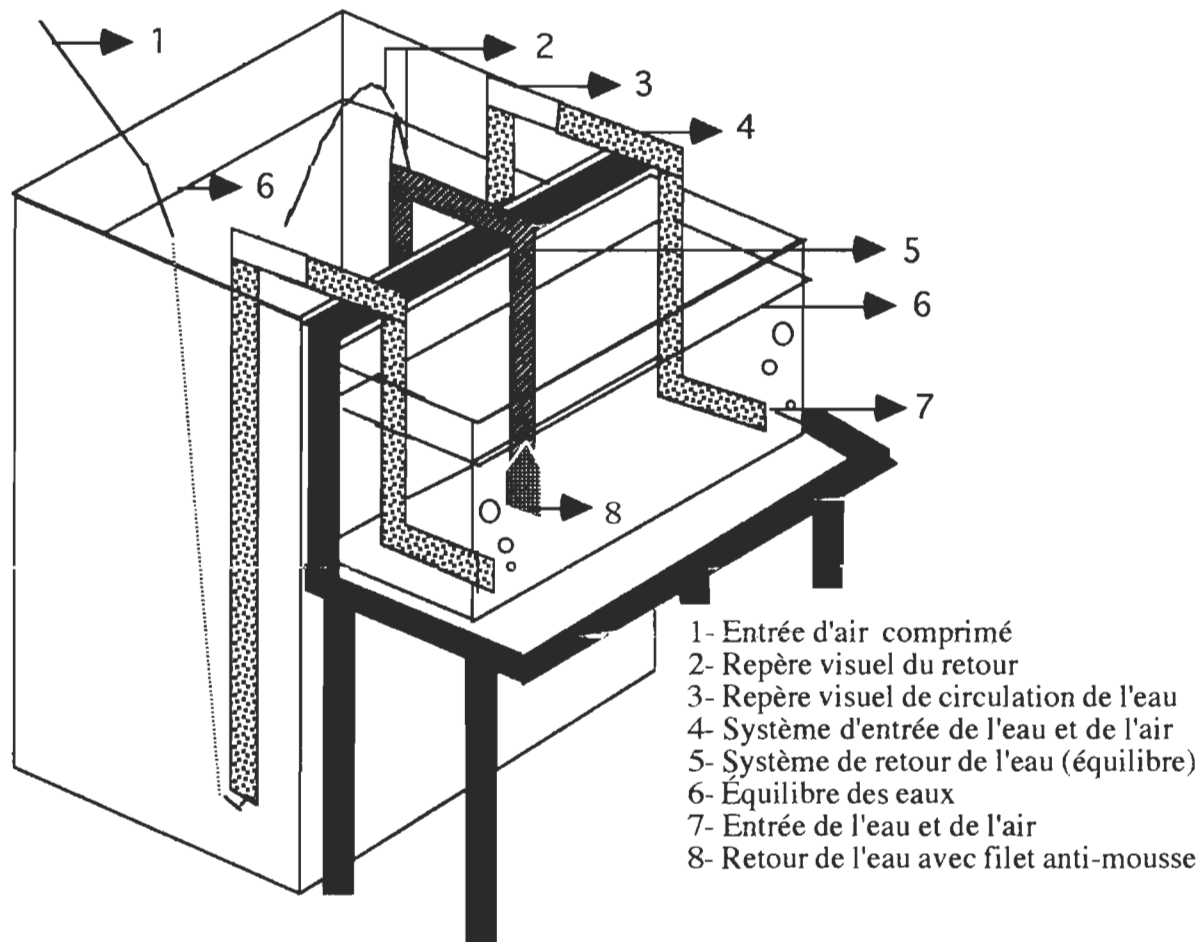


Figure 1. Schéma explicatif de la circulation de l'eau du système expérimental dynamique.

Une entrée d'eau se retrouve dans chacun des compartiments de l'aquarium. Cela permettra une entrée d'eau totale de 3,4 litres par minute. Il est nécessaire de maintenir

une circulation d'eau, ceci pour que les conditions expérimentales restent homogènes ainsi que pour simuler le courant de l'eau en milieu naturel (Mouvet, 1987).

#### 4.4 Aperçu de la phase expérimentale

L'expérience comprend trois systèmes à des duretés et des pH variables. La concentration de Cd nominale est de  $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (tableau 1) dans les trois systèmes.

Tableau 1. Description détaillée des différentes concentrations de chaque bac pour les volets expérimentaux.

Bac	Conc. Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{CaCO}_3$ )	pH
1	2	10-15	6,6
2	2	40-50	7,2
3	2	90-100	7,8

#### 4.5 Reconstitution de l'eau

La procédure de reconstitution de l'eau est inspirée de la méthode utilisée par "American Society for Testing and Materials" (1987). Les sels utilisés à cette fin sont présentés au tableau 2.

Tableau 2. Quantités de sels nécessaires pour la préparation du milieu synthétique reconstitué.

	Sels requis ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )				Dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinité	pH
	$\text{NaHCO}_3$	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	KCl			
très douce	12	7,5	7,5	0,5	10-15	10-15	6,4-6,8
douce	48	30,0	30,0	2,0	40-50	30-35	7,2-7,6
dure	96	60,0	60,0	4,0	90-100	70-80	7,4-7,8

Source: American Society for testing and Materials, 1987.

## 4.6 Instruments de mesure

À chaque prélèvement des mousses et de l'eau, des mesures physicochimiques sont effectuées à l'aide de différents appareils: le pH et la température par un pH mètre de type HANNA, modèle HI 9025 (exactitude:  $\pm 0,01$  (pH),  $\pm 1$  mV (PE), et  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). La conductivité est évaluée avec un conductivimètre HANNA, modèle HI 9033 (exactitude: 1%). Ces appareils sont calibrés hebdomadairement. L'oxygène dissous et le pourcentage d'oxygène sont dosés par un oxymètre YSI modèle 58 (exactitude:  $\pm 0,03$  mg•L<sup>-1</sup> et  $\pm 0,3$  % d'oxygène dissous). La calibration de l'oxymètre est effectuée par la méthode de l'air (100% d'humidité relative dans l'air).

La dureté des milieux étudiés est déterminée par titrage (méthodes APHA, 1989) à l'aide d'un échantillon non acidifié prélevé des enceintes expérimentales. De plus, une calibration hebdomadaire est effectuée sur les solutions de titrage.

## 4.7 Prélèvements des mousses contaminées

### 4.7.1 Période d'accumulation

Vingt prélèvements de neuf grammes humides de mousses sont effectués, soit trois réplicats de trois grammes chacun, durant 28 jours, pour évaluer la cinétique d'accumulation du Cd. Pour chaque aquarium, un prélèvement est effectué au temps zéro (pré-exposition), puis les autres aux temps 1,5, 3, 6, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336, 384, 432, 480, 528, 576, 624 et 672 heures d'exposition après le début de l'expérience.

### 4.7.2 Période de relargage

Suivant la période d'accumulation, la période de relargage comporte aussi vingt prélèvements de neuf grammes de mousses durant 28 jours, mais n'est effectuée que dans

l'aquarium et non dans tout le système. Pour chaque aquarium, un prélèvement est effectué au temps zéro (dernier temps de la période d'accumulation), puis les autres aux temps 1,5, 3, 6, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336, 384, 432, 480, 528, 576, 624 et 672 heures d'exposition après le début de l'expérience. Un système de circulation simplifié pompe l'eau d'un côté à l'autre du séparateur, ce qui permet une circulation dans tout l'aquarium. L'eau de tous les aquariums est renouvelée chaque jour à partir de réserves des trois types d'eau (très douce, douce et dure), dont la physicochimie est déterminée avant chaque changement.

#### **4.8 Prélèvements et ajustements du Cd dans l'eau**

Les mousses aquatiques accumulent fortement le Cd dans l'eau, il faut donc corriger la concentration de Cd à tous les jours. Des échantillons de 20 ml d'eau sont prélevés des aquariums par éprouvette au même moment que les mousses. Ils sont acidifiés avec de l'acide nitrique (1 %). Par la suite, les échantillons sont dosés au spectrophotomètre d'absorption atomique avec four au graphite. Les résultats obtenus servent à ajuster les concentrations au niveau initial. Un autre échantillon est prélevé une heure après et ensuite dosé pour vérifier l'ajustement de la concentration.

#### **4.9 Préparation et dosage des échantillons de mousses**

Après avoir été prélevé des aquariums, les mousses sont lavées à l'eau déminéralisée afin d'enlever les fines particules incrustées (Mouvet, 1991) et le Cd adsorbé (Claveri, 1995). Elles sont ensuite séparées en trois réplicats de trois grammes, puis séchées à l'air libre. Chacun de ces réplicats est entreposé individuellement dans une enveloppe de papier préidentifiée (aquarium, temps, numéro de réplikat).

Préalablement à leur digestion, les mousses sont déshumidifiées à l'étuve (100° C pendant 24 heures) et pesées précisément dans une éprouvette. Puis, elles sont digérées

à l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  70%, réactif A.C.S.) pendant environ 12 heures et ultérieurement chauffées sur des supports d'aluminium afin d'accélérer le processus de minéralisation. Parfois, une goutte de peroxyde d'hydrogène peut être ajoutée afin de provoquer une décomposition rapide des composés organiques. La digestion est complète lorsque la solution est jaune clair.

Suite à la digestion, les éprouvettes sont jaugées à 25 ml avec de l'eau distillée et préservées à température de 4°C jusqu'aux dosages. Juste avant les dosages, les échantillons sont homogénéisés puis remis à la température de la pièce. De temps à autre, il faudra peser les éprouvettes afin de déterminer le poids sec des petites roches ( jusqu'à 50% du poids total des mousses) dans le fond de celles-ci.

Les mesures sont faites selon les techniques suggérées par American Public Health Association (APHA, 1989). Le Cd des échantillons de mousses est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (spectromètre Varian). Les concentrations sont déterminées à l'aide d'une courbe étalon faite à partir d'un standard commercial de Cd.

#### **4.10 Contrôles de qualité**

##### **4.10.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme**

Les dosages du Cd sont faits selon les techniques suggérées par APHA (1989). La justesse de la courbe est vérifiée sur 28 % des dosages. Cela est constitué par des blancs (7 % des dosages), des standards commerciaux (12 %) et un standard certifié d'eau (2%) (National Institute of Standards and Technology, Maryland). De plus, la réponse de l'appareil est vérifiée par des ajouts dosés pour 1% des dosages. La courbe étalon est vérifiée pour 6% des dosages avec un standard certifié *P. riparioides*, BCR #61(Community Bureau of Reference, Belgium). Une variation de 5% de l'absorbance

des standards entraîne une recalibration de la courbe. La limite de détection de l'appareil utilisé est de  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 4.10. 2 Spectrophotométrie d'absorption atomique avec four au graphite

La courbe étalon est effectuée à tous les trente dosages. L'utilisation de blancs sert à vérifier la présence de contamination externe (ex: manipulations, vaisselle...). Plus de 29% des dosages consistent en des vérifications de la validité de la courbe, à l'aide de blancs (9%), de standards commerciaux (9%), de standards certifiés (9%) et de duplicata d'échantillons (2%). Le dosage du Cd, d'environ le quart des échantillons d'eau, a été effectué par la firme de conseil en environnement Pluritec Ltée. La limite de détection de l'appareil est de  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 4.11 Statistiques

Les concentrations moyennes de Cd dans l'eau sont évaluées pour chacun des systèmes. Les écarts types sont calculés sur la moyenne de chaque paire d'observations (dosages de Cd avant et après la correction de la concentration). Chaque fois qu'un test statistique ou un calcul nécessite une quantification des dosages de Cd, la valeur de  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd dans l'eau est utilisée lorsque les mesures sont sous la limite de détection de l'appareil ( $< 0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Lors de l'accumulation, un facteur de bioconcentration (FB) portant sur l'absorption maximale atteinte lors de la période d'accumulation est calculé. Pour diminuer l'étendue des variations intra espèce, les deux derniers temps de dosages (624 et 672 heures) de Cd dans les mousses sont intégrés au calcul (Mouvet, 1987). Le FB indique l'importance quantitative de l'accumulation selon la concentration moyenne de Cd dans l'eau.

Lors de la phase d'élimination, le pourcentage d'élimination (%É) est déterminé. C'est le pourcentage de perte de Cd entre le temps zéro de l'élimination et la moyenne des deux derniers temps (à 624 et 672 heures d'élimination). Pour diminuer l'étendue des variations intraspécifiques, les valeurs de dosages de Cd des deux derniers temps dans les mousses sont intégrés au calcul.

$FB = \frac{[(M_2 + M_3)/2] - [M_1]}{[C_m]}$	$\%É = \left[ \frac{M_1 - ((M_2 + M_3)/2)}{M_1} \right] * 100$
<p>Où</p> <p>FB = Facteur de bioconcentration</p> <p>M1 = Moyenne de Cd à 0 heure d'étude (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math> poids sec)</p> <p>M2 = Moyenne de Cd à 624 heures d'étude (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math> poids sec)</p> <p>M3 = Moyenne de Cd à 672 heures d'étude (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math> poids sec)</p> <p>Cm = Concentration moyenne de Cd (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</p> <p>%É = Pourcentage d'élimination</p> <p>M1 = Moyenne de Cd à 0 heure d'élimination (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math> poids sec)</p> <p>M2 = Moyenne de Cd à 624 heures d'élimination (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math> poids sec)</p> <p>M3 = Moyenne de Cd à 672 heures d'élimination (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math> poids sec)</p>	

Les cinétiques d'accumulation et d'élimination dans les bioindicateurs ne sont généralement pas des phénomènes linéaires. En effet, après un certain temps, l'accumulation et l'excrétion chez les organismes tendent vers l'équilibre: c'est le plateau d'accumulation (Mouvet, 1987). Bien qu'à long terme, ces cinétiques ne soient pas linéaires; l'accumulation et l'élimination de Cd restent quasi linéaires durant toute la période d'étude (672 heures). La relation *in vitro* entre les teneurs d'exposition en métal et les concentrations accumulées par les mousses est quasi linéaire; du moins pour une gamme de concentrations similaires à celles que l'on observe dans la nature (Mouvet, 1987; Claveri, 1995), comme c'est le cas dans ces expériences. Pour ces raisons, les analyses se basent sur des tests statistiques linéaires.

La régression simple est utilisée pour déterminer la vitesse d'accumulation ou d'élimination (pente) de chacun des systèmes expérimentaux. Par la suite, les vitesses sont comparées deux à deux selon le type d'exposition à l'aide du test de la covariance. La covariance est une généralisation du concept de variance pour deux dimensions (temps et dureté de l'eau) (Scherrer, 1984). Ce test permet d'étudier si la dureté de l'eau influence les vitesses d'accumulation ou d'élimination de Cd chez les mousses aquatiques.

Enfin, le modèle prédictif basé sur le test de la régression multiple de type pas à pas ("Stepwise Regression" de Dixon et Massey (1969)) qui est utilisé par Gagnon *et al.* (1996) est exploité lors de cette expérience (Figure 2). Ce test permet de résumer la relation existant entre une variable dépendante (concentration de Cd dans les mousses aquatiques) et plusieurs variables aléatoires (concentration de Cd dans l'eau, temps, dureté de l'eau, espèce de mousses utilisées et les variables interactives de ces différents paramètres)(Gagnon *et al.*, 1996); rappelons que ces variables sont retenues pour l'élaboration des modèles. Ainsi, la régression de type pas à pas procède par étapes successives, ajoutant une variable aléatoire significative de plus, mais s'assurant que les variables déjà incluses dans la régression restent significatives.

Pour utiliser le modèle illustré à la figure 2, il suffit d'introduire les données des résultats obtenus lors de l'expérimentation. L'utilisation de ce modèle permet de vérifier si la courbe des données expérimentales de cette expérience se confond avec la courbe de l'accumulation théorique.

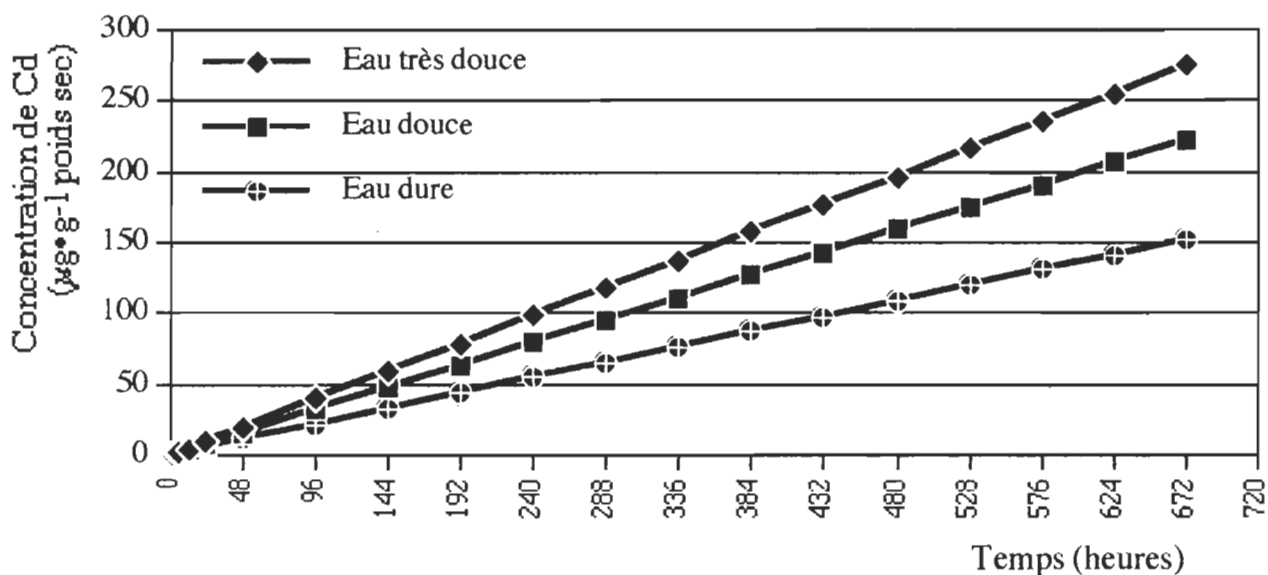


Figure 2. Accumulation théorique de Cd dans le temps à une concentration de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , à pH 7,3 et à des duretés de 15, 45 et  $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .

$$\text{Accumulation de Cd} = -5,5080 + (0,2174 \cdot \text{var1}) - (0,0013 \cdot \text{var2}) + (0,1036 \cdot \text{var3}) + (23,1927 \cdot \text{var4})$$

- var1 = le temps (heures) et la concentration de Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- var2 = le temps, la concentration de Cd et la dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ )
- var3 = la concentration de Cd et la dureté
- var4 = la mousse soit  $\gamma$ . *dalecarlica* = 0 et *P. riparioides* = 1

élaboré à partir de (Gagnon *et al.*, 1996)

## 5. RÉSULTATS

### 5.1 Accumulation de Cd à dureté et pH variables

#### 5.1.1 Physicochimie de l'eau

Les valeurs moyennes et les écarts types des paramètres physicochimiques sont présentés au tableau 3. Les trois types d'eau se singularisent pour les paramètres dureté de l'eau, alcalinité, pH et conductivité. Les températures de l'eau et les pourcentages d'oxygène dissous sont constants dans les trois systèmes. Les plus faibles valeurs de pH sont associées aux plus faibles valeurs de duretés. Pour des écarts de 79,5 mg•L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> de dureté et de 51,7 de mg•L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>, le pH augmente de 7,10 à 8,17.

Tableau 3: Moyennes ( $\pm$  écarts types) des paramètres physicochimiques de l'eau lors de l'accumulation à pH variables (N=20).

Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinité	pH	Température (°C)	Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	%O <sub>2</sub> dissous
2	11,9 $\pm$ 0,9	9,1 $\pm$ 0,9	7,10 $\pm$ 0,22	18,0 $\pm$ 1,0	44 $\pm$ 4	89 $\pm$ 4
2	43,2 $\pm$ 2,2	29,1 $\pm$ 1,7	7,73 $\pm$ 0,23	17,8 $\pm$ 1,1	155 $\pm$ 10	89 $\pm$ 4
2	91,4 $\pm$ 7,0	60,8 $\pm$ 5,5	8,17 $\pm$ 0,20	17,6 $\pm$ 1,1	313 $\pm$ 27	89 $\pm$ 4

#### 5.1.2 Concentration de Cd dans l'eau

La moyenne et l'écart type des mesures de la concentration de Cd obtenus pour les trois aquariums lors de la phase d'accumulation apparaissent au tableau 4. Les concentrations nominales et les moyennes mesurées diffèrent; les valeurs nominales sont 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les trois types de dureté, alors que les moyennes mesurées sont de

0,88  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en eau très douce, 0,95  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en eau douce, et 0,97  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd en eau dure. La concentration de Cd dans l'eau diminue épisodiquement car il y a bioaccumulation par les mousses.

Tableau 4. Concentrations moyennes de Cd ( $\pm$  écart type) durant la phase d'accumulation selon la contamination nominale et le type de dureté (n=33).

Contamination nominale ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Types de dureté	Moyenne mesurée de Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2,0	eau très douce	0,88 $\pm$ 0,26
2,0	eau douce	0,95 $\pm$ 0,29
2,0	eau dure	0,97 $\pm$ 0,30

La difficulté d'obtenir des concentrations mesurées près des concentrations nominales a persisté tout au long de cette expérience. Selon une analyse de variance (ANOVA), les concentrations de Cd retrouvées dans les trois systèmes ne sont pas significativement différentes (n=102, F=0,15 p=0,86). A l'examen de la figure 3, on constate que les données de la concentration de Cd dans les trois systèmes varient autour de 2 à 0,15  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  jusqu'au temps 576 heures. On observe ensuite une déséquilibration anormale du milieu vers la fin de l'expérience (temps 624 heures) où la concentration varie de 1 à 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd.

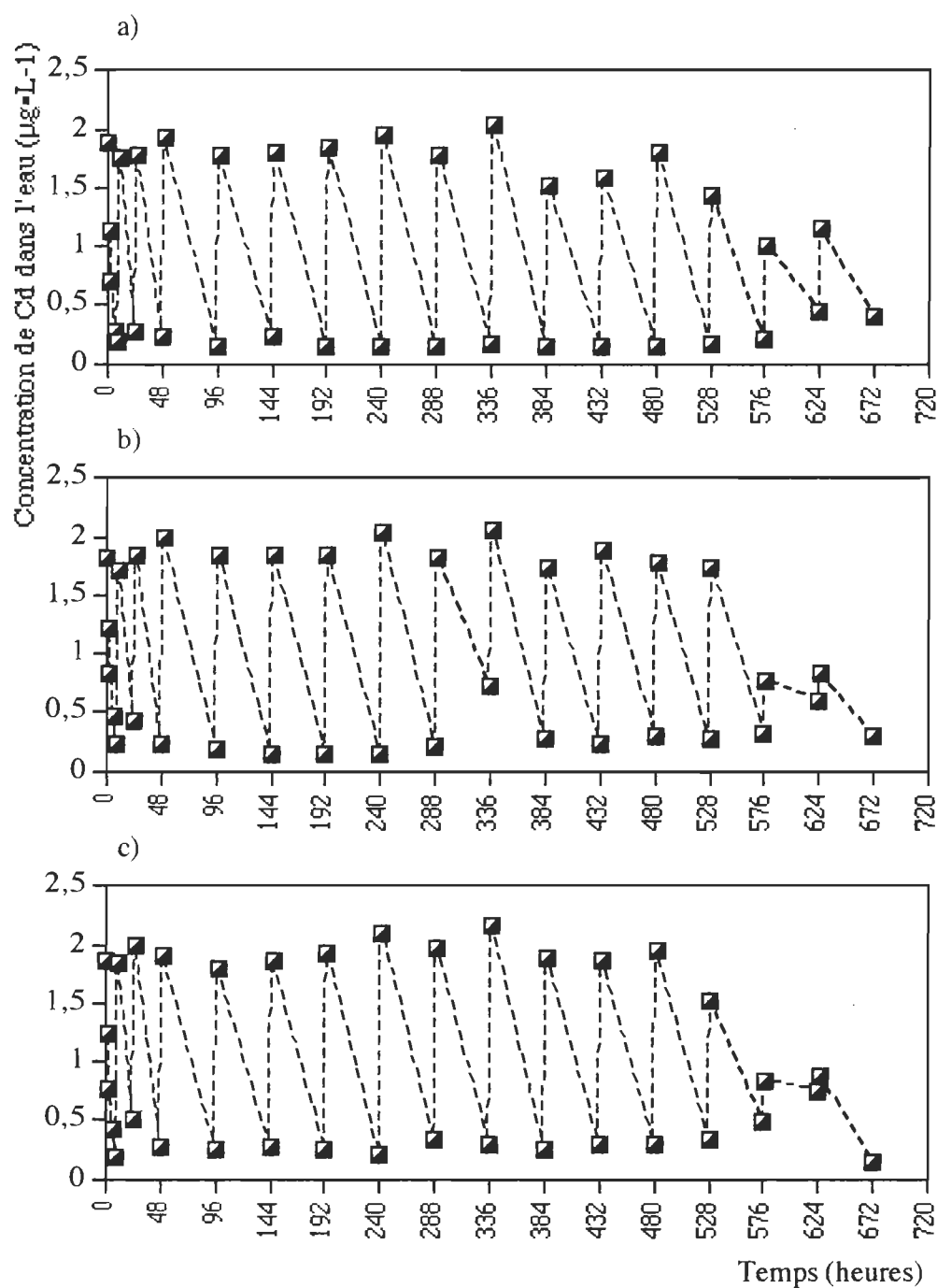


Figure 3: Évolution des concentrations de Cd dans l'eau lors de la phase d'accumulation pour les systèmes à la concentration nominale de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a) eau très douce, b) eau douce, c) eau dure.

### 5.1.3 Accumulation de Cd par les mousses aquatiques

#### 5.1.3.1 Accumulation réelle de Cd et modèle de prédiction

La figure 4 présente les résultats de la cinétique d'accumulation des mousses aquatiques à une contamination nominale de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd et les résultats du modèle de prédiction. Les valeurs de la concentration de Cd dans les bryophytes sont exprimées par une moyenne de trois dosages différents ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec).

#### pH=7,2: eau très douce

La mousse *F. dalecarlica* accumule graduellement jusqu'au temps 240 heures ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Il s'installe par la suite un plateau légèrement surélevé où l'accumulation atteint finalement au temps 672 heures une concentration de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd. Le modèle indique quant à lui, une progression constante jusqu'au temps 672 heures ( $115 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). On remarque toutefois qu'au temps 240 heures, (dernier contact entre les 2 courbes) les courbes ont la même accumulation ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Les points sont bien situés dans le bas de la pente.

La mousse *P. riparioides* accumule tout au long de l'expérience. Au temps 240 heures, l'accumulation est  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd et de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 672 heures. Le modèle est légèrement supérieur: au temps 240 heures, la concentration est de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd et de  $140 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 672 heures. Les points sont bien situés dans le bas de la pente (jusqu'au temps 144 heures).

#### pH=7,7 : eau douce

La mousse *F. dalecarlica* accumule graduellement jusqu'au temps 288 heures ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Il s'installe par la suite une légère sigmoïde où

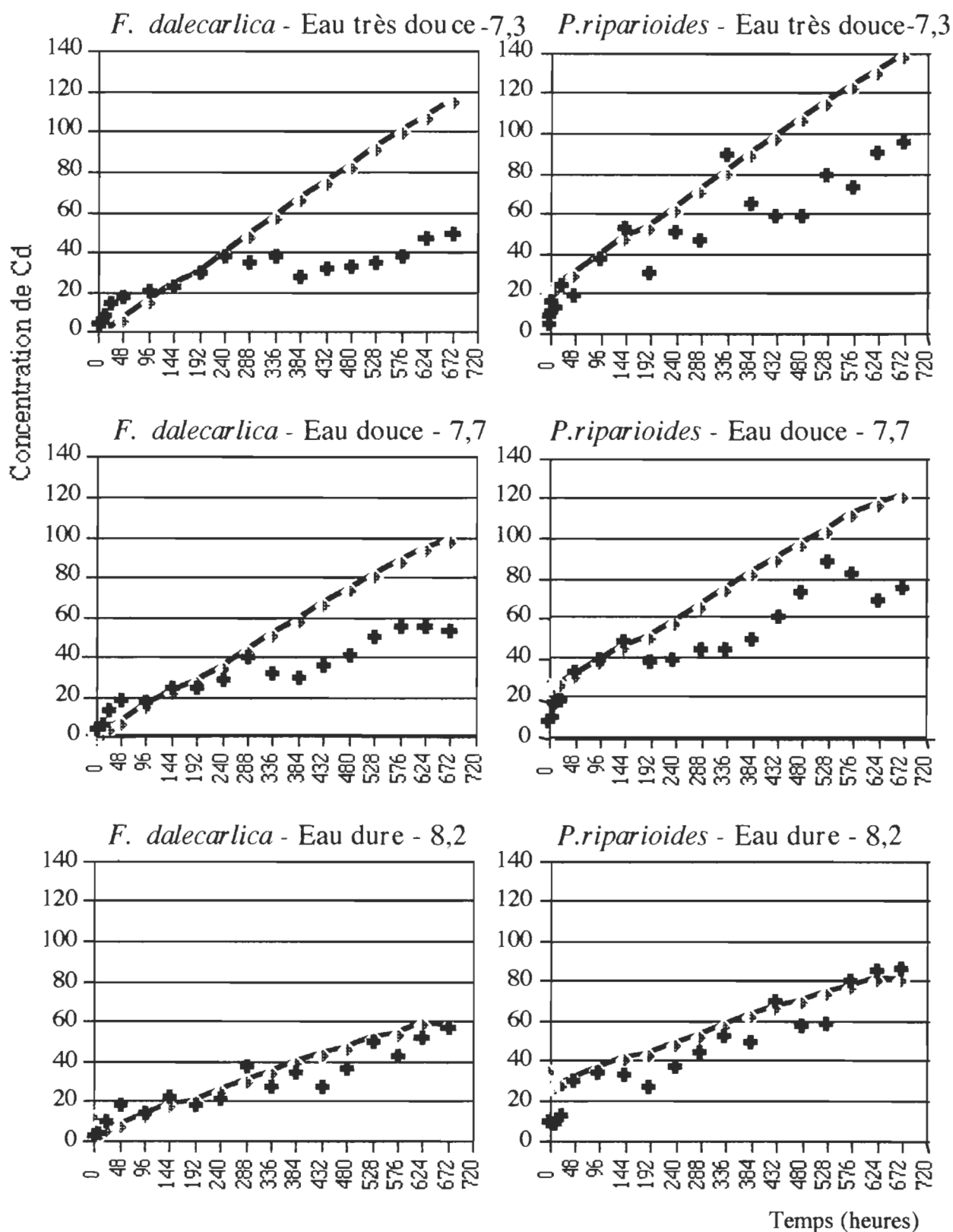


Figure 4. Cinétique d'accumulation (■) et modèle de prédiction (—▶—) pour *F. dalecarlica* et *P. riparioides* à dureté et pH variables.

l'accumulation atteint finalement au temps 672 heures une concentration de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd. Le modèle indique, quant à lui, une progression constante jusqu'au temps 672 heures ( $115 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). On remarque toutefois qu'au temps 288 heures, (dernier contact entre les 2 courbes) elles ont la même accumulation ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Les points sont bien situés dans le bas de la pente (jusqu'au temps 288 heures).

La mousse *P. riparioides* accumule tout au long de l'expérience. Cependant, elle ralentit et stagne à partir du temps 192 heures ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Au temps 288 heures, l'accumulation est  $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd et de  $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 672 heures. Le modèle est légèrement supérieur; au temps 192 heures, la concentration est de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd et de  $120 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 672 heures. Les points sont bien situés dans le bas de la pente (jusqu'au temps 144 heures).

#### pH=8,2 : eau dure

La mousse *F. dalecarlica* accumule graduellement jusqu'au temps 672 heures ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Au temps 240 heures, l'accumulation est  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd. Le modèle montre une progression constante qui se superpose à l'autre courbe jusqu'au temps 672 heures ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). De plus, l'accumulation est  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 240 heures. Les points sont bien situés tout le long de la pente.

La mousse *P. riparioides* accumule tout au long de l'expérience. Au temps 240 heures, l'accumulation est  $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd et de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 672 heures. Le modèle est légèrement supérieur: au temps 240 heures, la concentration est de  $45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd et de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd au temps 672 heures. Les points sont bien situés tout le long de la pente.

Dans l'ensemble, chez la mousse *F. dalecarlica*, l'accumulation est semblable d'un système à un autre (temps 672 heures :  $45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Chez *P. riparioides*, l'accumulation varie très peu d'un système à un autre (temps 672 heures, 95, 80 et  $85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  poids sec de Cd). Selon ces derniers résultats, la mousse *P. riparioides* accumule davantage que *F. dalecarlica*, peu importe la dureté et le pH.

### 5.1.3.2 Facteurs de bioconcentration (FB)

Le tableau 5 présente les résultats des calculs des FB pour les trois systèmes contaminés au Cd. Chez *F. dalecarlica*, le FB à une eau très douce et à pH 7,2 est de 50000. Il est légèrement inférieur à ceux de l'eau douce et à pH 7,7 et de l'eau dure et à pH 8,2 qui ont des FB égaux à 53 000. Le FB moyen est de 52 000. Chez *P. riparioides* le FB à une eau très douce et à pH 7,2 est de 100 000, il est supérieur à ceux de l'eau douce et à pH 7,7 (67000) et de l'eau dure et à pH 8,2 (79 000). Le FB moyen est de 82 000. Le FB moyen est plus grand chez *P. riparioides* (82 000) que chez *F. dalecarlica* (52 000).

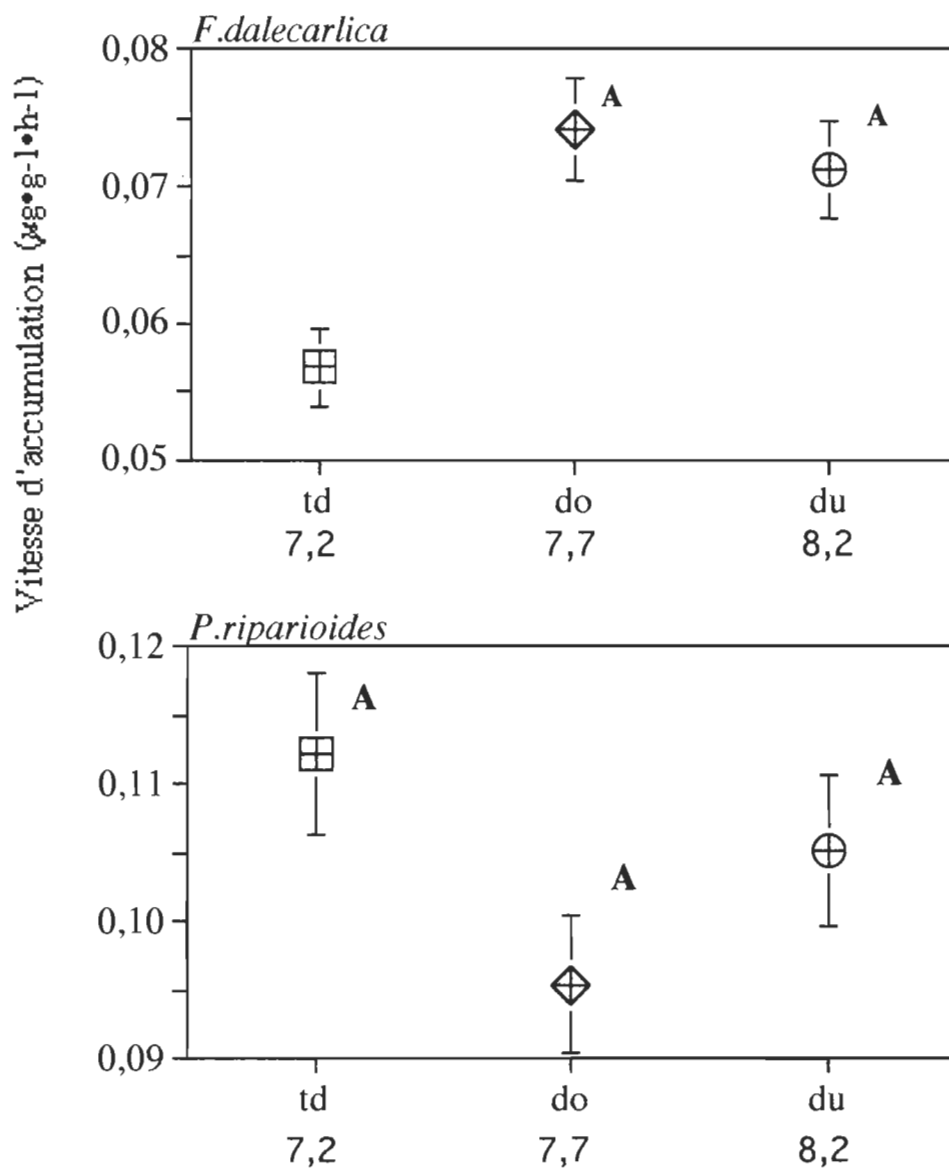
Tableau 5. Facteurs de bioconcentration (FB) selon la contamination de Cd nominale et mesurée, le type de dureté et le pH.

Mousse	Cont. nominale et mesurée* ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Type de dureté	pH	FB
<i>F. dalecarlica</i>	2 (0,88)*	très douce	7,2	50 000
	2 (0,95)*	douce	7,7	53 000
	2 (0,97)*	dure	8,2	53 000
			<u>moy :</u>	<u>52 000</u>
<i>P. riparioides</i>	2 (0,88)*	très douce	7,2	100 000
	2 (0,95)*	douce	7,7	67 000
	2 (0,97)*	dure	8,2	79 000
			<u>moy :</u>	<u>82 000</u>

### 5.1.3.3 Vitesses d'accumulation (VA)

La vitesse d'accumulation, c'est-à-dire la pente, a été calculée par régression simple pour chacun des systèmes. Les VA et les écarts types obtenus dans les trois systèmes expérimentaux sont présentés à la figure 5, sous la forme d'un graphique par espèce de mousses aquatiques.

L'influence du pH dans l'eau sur les VA de Cd dans les mousses aquatiques a été vérifiée par des tests de covariance. Les VA qui ne sont pas significativement différentes selon le test de covariance sont notées sur la figure 5. Les VA réalisées au pH 7,7 et 8,2 ne sont pas significativement différentes chez *F. dalecarlica* (figure 5), l'eau à pH 7,2 étant différente des deux autres types de pH. Les VA en eau à pH 7,2, 7,7 et 8,2 ne sont pas significativement différentes chez *P. riparioides*, telles que présentées à la figure 5. Les résultats complets des tests de covariance sont présentés à l'annexe 1 pour les deux espèces.



Types de duretés et pH

A Les vitesses identifiées par cette lettre ne sont pas significativement différentes (covariance;  $p > 0,05$ ).

7,2: Vitesse d'accumulation à pH 7,2

7,7: Vitesse d'accumulation à pH 7,7

8,2: Vitesse d'accumulation à pH 8,2

Figure 5. Vitesses d'accumulation de Cd pour *F.dalecarlica* et *P.riparioides* ( $\pm$  écarts types) à différentes duretés d'eau et sous différents pH.

## 5.2 Élimination de Cd à dureté et pH variables

### 5.2.1 Physicochimie de l'eau

Les valeurs moyennes et les écarts types des paramètres physicochimiques lors de l'élimination sont présentés au tableau 6. Les trois types d'eau se singularisent selon les paramètres de la dureté de l'eau, de l'alcalinité, du pH et de la conductivité. Les températures de l'eau et le pourcentage d'oxygène dissous sont stables dans les trois systèmes.

Tableau 6. Moyennes ( $\pm$  écarts types) des paramètres physicochimiques de l'eau lors de l'élimination à dureté et à pH variables (n=35).

Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Dureté* ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCO}_3$ )	Alcalinité*	pH	Température (° C)	Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	%O <sub>2</sub> dissous
0	12,6 $\pm$ 1,7	9,9 $\pm$ 1,2	7,08 $\pm$ 0,14	16,0 $\pm$ 0,6	45 $\pm$ 6	94 $\pm$ 3
0	51,0 $\pm$ 4,0	32,7 $\pm$ 2,2	7,75 $\pm$ 0,14	16,4 $\pm$ 1,2	172 $\pm$ 13	91 $\pm$ 4
0	100,0 $\pm$ 8,8	63,0 $\pm$ 2,6	8,20 $\pm$ 0,12	16,2 $\pm$ 0,6	321 $\pm$ 21	92 $\pm$ 4

\*n=18 au lieu de 35

### 5.2.2 Concentration de Cd dans l'eau

La moyenne et l'écart type des mesures de la concentration de Cd obtenus pour les trois aquariums lors de la phase d'élimination sont montrés au tableau 7. Les systèmes expérimentaux ne sont pas exempts de contamination, car les mousses évacuent une certaine quantité de Cd, ce qui fait augmenter sa concentration dans l'eau. Les bryophytes qui sont mises à l'origine en présence d'une contamination nominale de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd baignent à l'élimination dans une eau contaminée en moyenne de 0,18

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd. Les concentrations moyennes de Cd observées à l'élimination (tableau 7) ne sont pas significativement différentes dans les trois aquariums (ANOVA,  $n=102$ ,  $F=0,73$ ,  $p=0,47$ ).

L'évolution de la concentration de Cd dans l'eau pour chaque aquarium en fonction du temps est montrée à la figure 6. Les concentrations de Cd dans les trois systèmes sont élevées dans les premières 48 heures de la phase d'élimination ( $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd). Par la suite, avec les changements d'eau, celles-ci descendent pour s'aligner au niveau du seuil de détection jusqu'à la fin de l'expérimentation. Il est possible d'observer quelques faibles variations en eau dure.

Tableau 7. La concentration moyenne de Cd ( $\pm$  écart type) durant la phase d'élimination selon la contamination nominale et le type de dureté ( $n=34$ ).

Contamination nominale ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Type de dureté	Moyenne mesurée de Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
0	très douce	$0,17 \pm 0,05$
0	douce	$0,19 \pm 0,09$
0	dure	$0,19 \pm 0,05$

### 5.2.3 Élimination de Cd par les mousses aquatiques

#### 5.2.3.1 Élimination réelle de Cd et modèle d'élimination

La figure 7 présente les résultats de la cinétique d'élimination des mousses aquatiques à une contamination nominale de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd. Les valeurs de la concentration de Cd éliminée par les bryophytes en fonction du temps sont exprimées sous forme d'une moyenne constituée de trois dosages différents ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec).

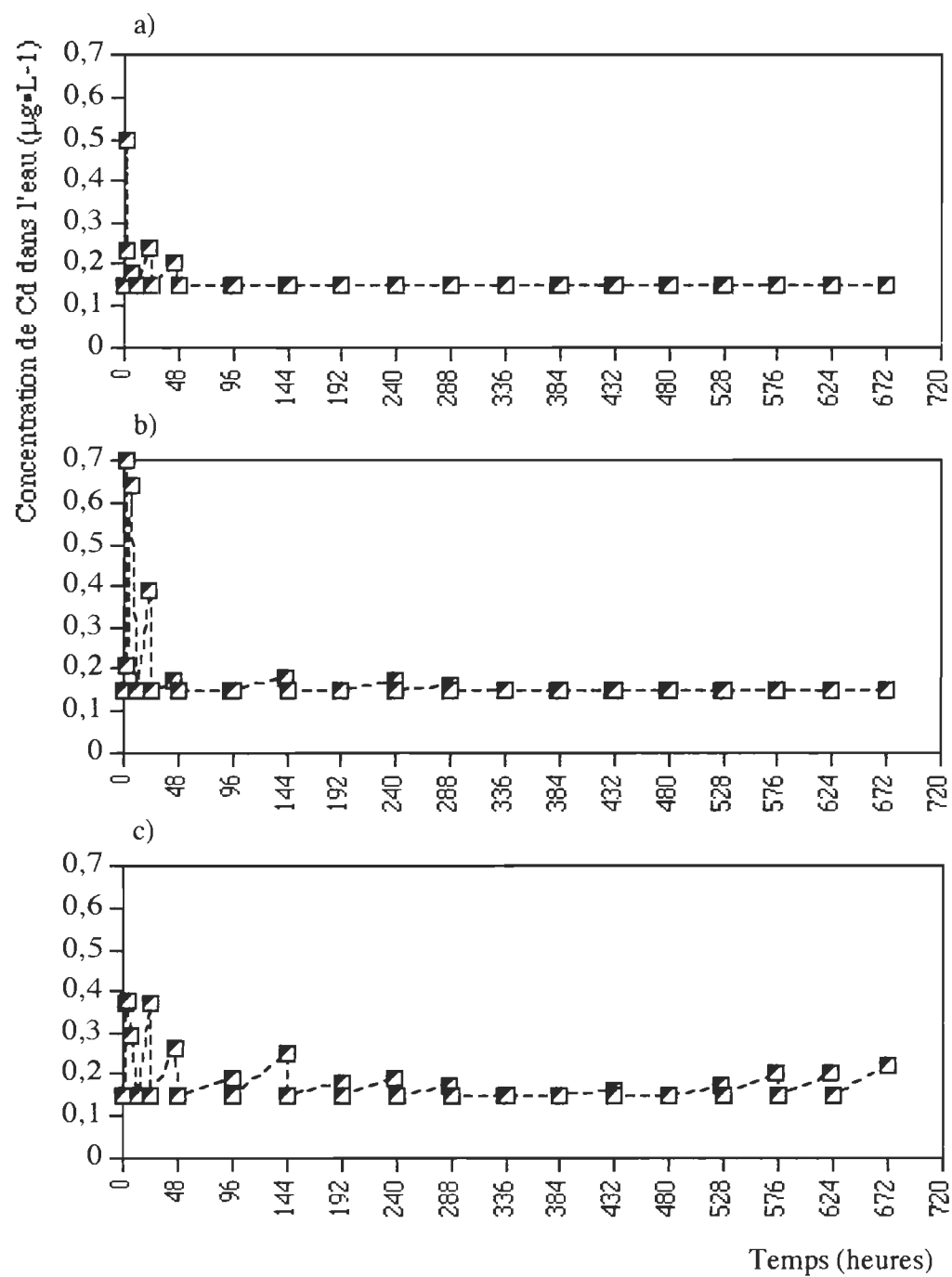


Figure 6. Évolution des concentrations de Cd dans l'eau lors de la phase d'élimination pour les systèmes préalablement contaminés à la concentration nominale de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a) eau très douce, b) eau douce, c) eau dure.

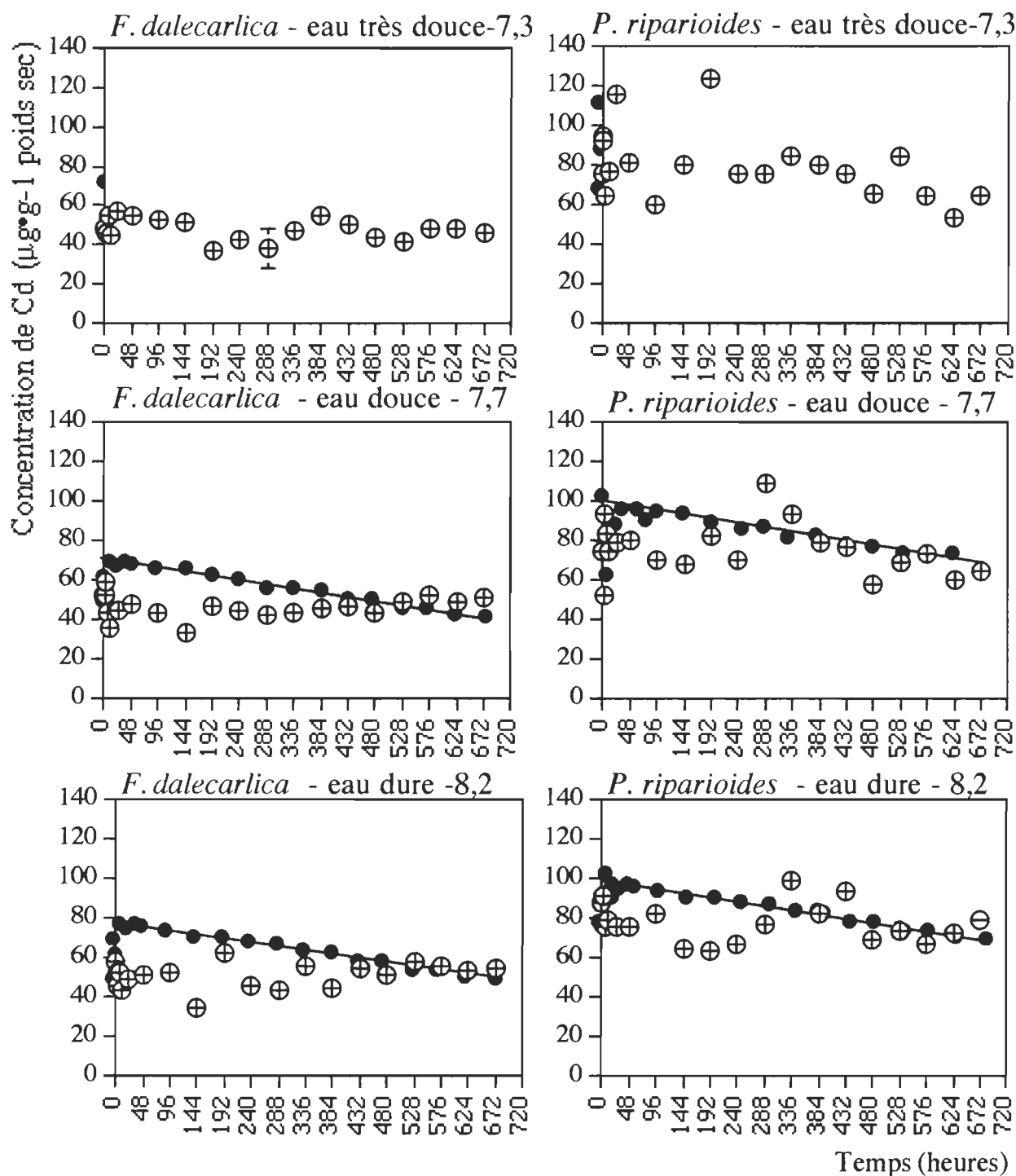


Figure 7. Cinétique d'élimination du Cd (⊕) et modèle de prédiction (●) pour *F. dalecarlica* et *P. riparioides* à dureté et pH variables.

pH=7,2, : eau très douce

L'élimination débute avec une concentration de Cd de  $55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec pour la mousse *F. dalecarlica* puis diminue lentement pour atteindre la concentration de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec. Les points suivent une direction légèrement ondulée. Le modèle, quant à lui, montre une diminution un peu plus progressive, l'élimination débutant à  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec et se terminant à  $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd.

Pour la mousse *P. riparioides*, l'élimination débute une concentration de Cd de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec puis diminue peu à peu pour atteindre la concentration de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec. Certaines valeurs, comme au temps 192 heures, ( $130 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec) sortent de la tendance générale. Le modèle, quant à lui, montre une diminution plus progressive, l'élimination débutant à  $120 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec et se terminant à  $80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd.

pH=7,7 : eau douce

L'élimination débute avec une concentration de Cd de  $55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec pour la mousse *F. dalecarlica* puis diminue lentement pour atteindre la concentration de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec. Les points suivent une direction linéaire. Le modèle, quant à lui, montre une diminution un peu plus progressive, l'élimination débutant à  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec et se terminant à  $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd.

Pour la mousse *P. riparioides*, l'élimination débute à une concentration de Cd de  $95 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec puis diminue peu à peu pour atteindre la concentration de  $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec.

Les données sont plutôt désordonnées comme on peut l'observer au temps 288 heures ( $110 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd) et au temps 480 heures ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd). Le modèle quant à lui montre une diminution un peu plus progressive, l'élimination débute à  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec et se termine à  $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd.

#### pH=8,2 : eau dure

L'élimination débute avec une concentration de Cd de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec pour la mousse *F. dalecarlica* puis varie lentement pour atteindre la même concentration de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec. Les points suivent une direction assez linéaire. Le modèle, quant à lui, montre une diminution lente, l'élimination passant de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec à  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd.

Pour la mousse *P. riparioides*, l'élimination débute une concentration de Cd de  $90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec puis diminue graduellement pour atteindre la concentration de  $85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec. Les données sont plutôt désordonnées comme on peut l'observer au temps 144 heures ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd), au temps 336 heures ( $105 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd) et au temps 432 heures ( $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd). Le modèle, quant à lui, montre une diminution lente, l'élimination débutant à  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec et se terminant à  $80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de Cd.

#### 5.2.3.2 Pourcentages d'élimination (%É)

Le tableau 8 présente les %É pour les deux espèces à l'étude. Chez *F. dalecarlica*, l'élimination de Cd se fait lentement (10,9% en eau dure et 3,5% en eau douce). Cependant, il y a eu une légère accumulation de 1% dans l'ensemble en eau très douce. Chez la mousse *P. riparioides*, les %É sont de l'ordre de 20%, démontrant une forte élimination au cours du processus, peu importe le type d'eau et le pH. Les plus

grands %É sont obtenus par *P. riparioides* où l'on double au moins l'élimination effectuée par *F. dalecarlica*.

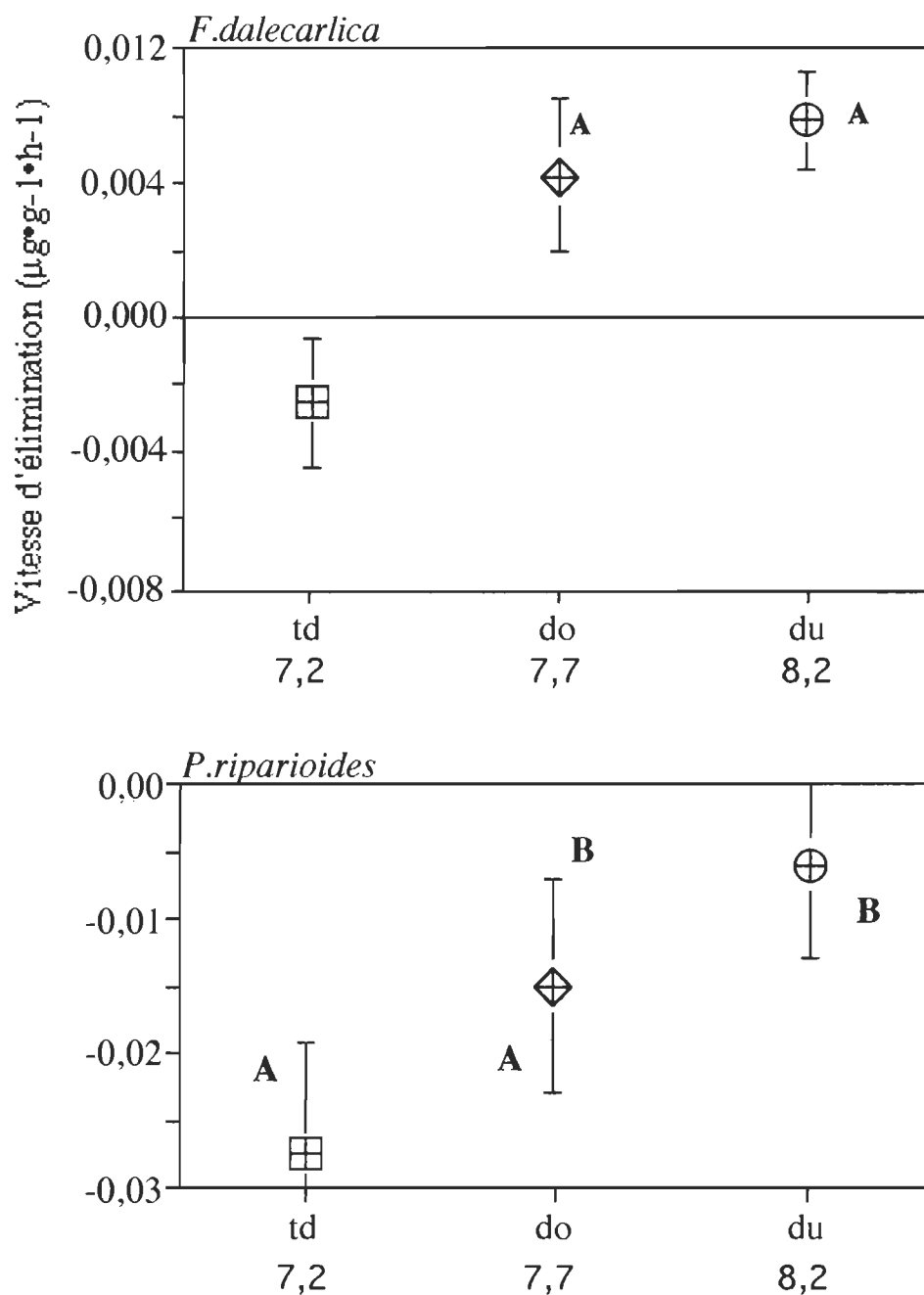
Tableau 8. Pourcentages d'élimination (%É) selon l'exposition subie (Cd nominal) et le type de dureté pour l'élimination à dureté et pH variables.

Mousse	Exposition subie ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Type de dureté	%É
<i>F. dalecarlica</i>	2,0	très douce	-1,0
	2,0	douce	3,5
	2,0	dure	10,9
<i>P. riparioides</i>	2,0	très douce	23,0
	2,0	douce	23,0
	2,0	dure	24,0

### 5.2.3.3 Vitesses d'élimination (VE)

La VE, c'est à dire la pente, a été calculée par régression simple pour chacun des systèmes. Les VE et les écarts types obtenus dans les trois systèmes expérimentaux sont présentés à la figure 8, sous la forme d'un graphique par espèce de mousses aquatiques.

L'influence du pH de l'eau sur les VE de Cd dans les mousses aquatiques a été vérifiée par des tests de covariance. Les VE qui ne sont pas significativement différentes selon le test de covariance sont notées sur la figure 8. Les VE observées aux pH 7,7 et 8,2 ne sont pas significativement différentes chez *F. dalecarlica* (figure 8), mais à pH 7,2 étant différente des deux autres types de pH. Les VE observées aux pH 7,7 et 8,2 montrent une pente positive. Les VE en eau à pH 7,2 et 7,7 ainsi qu'à pH 7,7 et 8,2 ne sont pas significativement différentes chez *P. riparioides* telles que présentées à la figure 8. Les résultats complets des tests de covariance sont présentés à l'annexe 2 pour les deux espèces.



Types de duretés et pH

A et B Les vitesses identifiées par cette lettre ne sont pas significativement différentes (covariance;  $p > 0,05$ ).

7,2: Vitesse d'accumulation à pH 7,2

7,7: Vitesse d'accumulation à pH 7,7

8,2: Vitesse d'accumulation à pH 8,2

Figure 8. Vitesses d'élimination de Cd pour *F.dalecarlica* et *P.riparioides* ( $\pm$  écarts types) à différentes duretés d'eau et sous différents pH

## 6.DISCUSSION

Au cours de notre expérimentation, il ressort que les valeurs du pH sont étroitement associées aux valeurs de dureté de l'eau, les pH les plus élevés étant associés aux plus fortes duretés du milieu. En effet, entre les eaux très douces et eaux dures, il y a un écart d'une unité de pH ( $7,10 \pm 0,00$  et  $8,14 \pm 0,20$ ), autant lors de l'accumulation que de l'élimination.

Une des principales difficultés rencontrées est relative au maintien de la concentration initiale de Cd. Les concentrations de Cd qui, à l'origine étaient de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , ont toujours été sous cette valeur. Les variations les plus faibles sont enregistrées dans les trois milieux à la fin de l'expérimentation. Toutefois, les variations ne sont pas significativement différentes. Déjà mentionnées par Gagnon *et al.*, 1996, ces variations sont imputables au système expérimental ouvert qui nécessite des ajustements quotidiens. Il sera préférable d'utiliser un système fermé où des appareils pourraient permettre de garder dans le milieu des concentrations stables, sinon le seul autre moyen serait de travailler avec d'énormes quantités d'eau dans un bassin de 5 000 L au lieu de 250 L.

Les courbes d'accumulation du Cd en eau très douce et à pH 7,2 en eau douce et à pH 7,7 et en eau dure et à pH 8,2 sont semblables chez *F. dalecarlica*. L'accumulation du Cd en une eau très douce et à pH 7,2 est plus élevée chez l'espèce *P. riparioides*. Il en est de même pour une eau douce et à pH 7,7 et une eau dure et à pH 8,2. Le fait que les courbes sont semblables d'un aquarium à un autre chez les deux espèces rentrent en contradiction avec les résultats obtenus par Gagnon *et al.*, (1998). En effet, lors de cette expérience à duretés variables et à pH 7,3, les accumulations ont toujours été fortes en eau très douce et faible en eau dure. Tout comme Gagnon *et al.*, (1998), il ressort que la

meilleure mousse est *P. riparioides* et qu'elle accumule le plus à une eau très douce et à pH 7,2.

Les facteurs de bioconcentration du Cd chez *F. dalecarlica* se situent à un niveau moyen de 52 000, à un niveau plus faible que chez *P. riparioides* où le FB moyen est de 82 000. Les résultats obtenus par Gagnon *et al.*, (1998), lors d'une expérimentation à duretés variables et à pH 7,3 et concentration de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd, sont d'environ de 200 000 pour *P. riparioides* à une eau très douce comparée à 100 000 pour cette expérience. Il en est de même pour *F. dalecarlica* où, à une eau très douce, le FB est de 82 000 par rapport à 50 000 pour cette expérience. On observe les mêmes résultats pour les autres types d'eau. Il en est ainsi pour les vitesses d'accumulation (VA) observées dans l'expérience de Gagnon *et al.*, (1998): la VA moyenne est 2 fois plus élevée pour *F. dalecarlica* à  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  de Cd comparativement à  $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  de Cd pour cette expérience. Il en est de même pour *P. riparioides* où la VA moyenne est  $0,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  de Cd comparativement à  $0,11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  de Cd pour cette expérience.

Le modèle surestime les valeurs de concentration surtout dans le cas où la dureté de l'eau est très douce à pH 7,2, et douce et à pH 7,7, alors qu'en eau dure à pH 8,2, le modèle s'applique bien. Les valeurs prédites par le modèle sont supérieures aux concentrations réelles dans les mousses. Cette surévaluation par le modèle vient soutenir l'hypothèse que le pH pourrait venir intervenir dans le processus de bioaccumulation.

Les valeurs prédites par le modèle appliqué lors de cette expérience s'ajustent difficilement aux mesures observées dans les mousses aquatiques en eau très douce et douce. Elles sont très éloignées lorsque le pH est jumelé à une faible dureté, alors qu'inversement, elles s'ajustent mieux quand le pH est jumelé à une forte dureté, un peu

comme dans l'expérience à pH stable. Il est important de noter que le modèle provient d'une expérience à pH stable qui ne tenait compte que des variations de la dureté. Le modèle est par conséquent moins approprié en eau très douce parce qu'il ne considère pas l'effet du pH, un facteur très important qui viendrait influencer l'accumulation de Cd (Campbell et Stokes, 1985; Harrison *et al.*, 1986). En effet, l'expérience à pH variables montre que le taux d'accumulation est lié aux variations du pH, qui n'est pas pris en compte dans le modèle. Cette expérience vient en partie invalider l'application du modèle utilisé dans l'expérience à pH stable (Gagnon *et al.*, 1996). De fait, le modèle n'est pas finalisé dans son état actuel, mais offre malgré tout un bel aperçu de l'effet isolé de la dureté.

L'effet inhibiteur de la présence du  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sur l'accumulation de Cd extra et intracellulaire de la bryophyte *Rhytidiadelphus squarrosus*, a été observé par Wells et Brown (1987, 1990), et a démontré l'effet de l'environnement ionique sur l'accumulation de Cd. Ces ions inhibent l'accumulation intracellulaire de Cd, ce qui suggère qu'ils utilisent les mêmes sites de transport ou de fixation cellulaire. Selon les résultats obtenus lors de cette expérience, l'ion hydrogène lorsque sa concentration est élevée dans le milieu viendrait aussi jouer ce rôle et inhiberait ainsi l'accumulation du Cd par les mousses.

Le pH est reconnu pour sa grande influence sur la spéciation chimique des métaux (Campbell et Stokes, 1985). Une baisse de pH entraînerait une plus grande concentration de métaux sous forme libre dans l'environnement. Par contre, les protons  $\text{H}^+$  associés au pH seraient compétiteurs des métaux pour les sites de fixation cellulaire à la surface des bryophytes. En effet, Mersch *et al.* (1993a) obtiennent une corrélation entre la désorption des métaux et la baisse du pH dans l'eau. Les auteurs expliquent ce phénomène par la compétition entre les ions  $\text{H}^+$  et les métaux fixés sur la paroi cellulaire des bryophytes, soit Zn et Cu. Claveri *et al.* (1993 et 1995) font le même constat: la

compétition par les ions  $H^+$  mène à une sous estimation des concentrations de métaux dans l'eau. Ces auteurs incitent à la prudence lors de l'interprétation des concentrations mesurées dans les mousses lorsqu'elles sont placées dans un cours d'eau acide. Ils considèrent le pH comme étant déterminant dans la spéciation chimique et il faut considérer celle-ci pour expliquer l'accumulation. Ceci est corroboré par Peterson *et al.*, (1984) qui soulignent que la toxicité des métaux et leur taux d'accumulation dans les macrophytes diminuent selon le pH.

L'accumulation de Cd, agissant selon un comportement de type 1, diminue avec la baisse de pH qui réduit l'accumulation du métal due à la compétition des ions  $H^+$  (Campbell et Stokes, 1985). La compétition entre les ions  $H^+$  et  $Cd^{++}$  pour les sites de fixation cellulaire réduit ainsi l'accumulation de Cd dans la membrane de la mousse aquatique et subséquemment la bioaccumulation. Contrairement à cela, les mousses en eau dure sont protégées contre l'accumulation de Cd par l'action des ions  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$  et par une forte alcalinité. En eau douce, une action synergique liée à la dureté de l'eau et au pH limiterait l'accumulation de Cd.

Dans les eaux naturelles, une augmentation de la dureté est souvent accompagnée d'une hausse du pH. Il se peut donc que l'inhibition de l'absorption du Cd, par compétition avec les ions  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$ , soit compensée par une réaction inverse due à la diminution de la concentration d'ions  $H^+$  dans le milieu.

La concentration de Cd dans l'eau lors de l'élimination est demeurée à un niveau très faible. Les changements d'eau contaminée par une dépourvue de Cd ont eu pour effet de diminuer la concentration de Cd au fur et à mesure de l'expérience. Gagnon *et al.* (1996) obtiennent des résultats similaires, Ceci confirme que les mousses n'éliminent pas beaucoup au long de cette période de relargage.

En ce qui concerne l'élimination du Cd, ni le pH, ni la dureté ne semblent influencer le processus d'élimination, vu que l'on observe des patrons similaires dans les deux expériences. En effet, on retrouve encore des traces de contamination de Cd après 28 jours d'élimination, aucune mousse provenant d'un aquarium contaminé n'ayant retrouvé sa concentration naturelle observée au début des expériences. Au cours de la même période de temps, les mousses accumulent beaucoup plus de Cd qu'elles n'en relarguent. L'élimination du Cd est très lente chez les mousses aquatiques ce qui favorise à un "effet mémoire" de son agression et révèle à un fort pouvoir d'accumulation (Wehr, 1983; Mouvet *et al.*, 1993). Cela démontre l'immense potentiel des mousses aquatiques comme outils de surveillance du milieu aquatique, pour le suivi de rejets épisodiques ou accidentels. Cela est avantageux car il permet un suivi juste des dosages *in vivo* dans le temps.

Les % d'élimination montrent que les deux mousses relarguent avec le temps. Cependant, *F. dalecarlica* montre un fort pouvoir de rétention et même une légère accumulation en eau douce. Ces mêmes résultats sont obtenus par Gagnon *et al.* (1998), ce qui confirme les faibles % d'élimination de *F. dalecarlica* et *P. riparioides*. Toutefois, on constate des divergences avec les vitesses d'élimination (pente). Les VE de *F. dalecarlica* montrent en eau douce et en eau dure des accumulations. Si l'on considère que le calcul du % d'élimination est basé sur peu de données (2 dernières valeurs et la première valeur), les VE sont plus globales et plus justes lors de l'élimination. On constate les mêmes résultats chez Gagnon *et al.* (1996 et 1998) où des % d'élimination et des VE sont contradictoires. Pourtant, on observe le même fait, les mousses relarguent faiblement, quelques soient la dureté et le pH de l'eau.

## 7. CONCLUSION

Les deux mousses aquatiques, *P. riparioides* et *F. dalecarlica*, ont un très bon potentiel de bioaccumulation malgré le fait que les concentrations de Cd retrouvées dans le milieu lors de l'expérience *in vitro* soient inférieures à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'eau. Cela est très intéressant parce que les concentrations observées *in vivo* sont du même ordre de grandeur. De plus, les mousses aquatiques ont une accumulation très rapide et une très faible élimination, ce qui facilite son utilisation et son suivi périodique. La mousse *P. riparioides* offre un meilleur potentiel de bioaccumulation que *F. dalecarlica*. Cependant, il ne faut pas dénigrer *F. dalecarlica* qui accumule aussi très bien et qui a un aussi faible taux d'élimination. L'utilisation d'une de ces mousses devrait de leur proximité et de leur abondance.

Les facteurs de bioconcentration dépassent plus de 75 000 unités en 672 heures. De plus, les vitesses d'accumulation sont très rapides et élevées, contrairement à ce que l'on observe pour les pourcentages d'élimination qui sont faibles ou presque nuls. Les mousses forment ainsi un excellent bioindicateur pour des rejets ponctuels ou chroniques de Cd et par extension pour d'autres toxiques persistants.

Cette étude a montré qu'il est important de ne pas se fier trop facilement aux modèles. Ils ont tendance à négliger certaines variables. On peut tout de même s'en servir pour faire ressortir différents points en laboratoire. Cependant, en milieu naturel, la variabilité des paramètres physicochimiques et biologiques met en doute l'utilisation de ces modèles, habituellement trop théoriques et peu réalistes. Dans notre recherche expérimentale, le pH et la dureté influencent la bioaccumulation du Cd absorbé par les mousses, lequel est demeuré assez constant d'un aquarium à un autre. Les résultats obtenus avec ces modèles semblent peu représentatifs de ces variabilités.

Les ions hydrogène inhibent partiellement l'accumulation des ions cadmium au niveau des sites de fixation cellulaire des mousses aquatiques. Les ions calcium et magnésium, ions de la dureté, jouent le même rôle. Ils viennent se lier aux sites de fixation cellulaire, limitant ainsi la disponibilité des sites à la pénétration des ions cadmium dans la cellule. Il est très important de vérifier les conditions physicochimiques pour déterminer les conditions dans lesquelles les mousses se retrouvent afin d'optimiser leur rendement.

## 8. RÉFÉRENCES

- American Public Health Association (APHA). 1989. Standard Methods for the examination of water and waste water. 19th Edition, APHA, Washington, D.C.
- American Society for Testing and Matériaux. 1987. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, vol. 11.04: 1101pp.
- André, B., et C. Lascombe. 1987. Comparaison de deux traceurs de la pollution métallique des cours d'eau: les sédiments et les bryophytes. *Sciences de l'eau*, 6 (2): 225-249.
- Andrew, R. W., K. E. Biesinger, et G. E. Glass. 1977. Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Water Res.* 11: 309-315.
- Baudin, J. P., A. Lambrechts, et M. Pally. 1991. Utilisation des mousses aquatiques comme bioindicateurs de contamination radioactive. *Hydroécologie Appliquée*. 2 (3): 209-240.
- Belland, R.J., et M. Favreau. 1987. The moss flora of the Gaspé Peninsula (Quebec, Canada); list of species and preliminary analysis. *Canadian Journal of Botany*. 66: 1780-1799.
- Berryman, D. 1990. Sélection de nouveaux indicateurs de la qualité des cours d'eau du Québec. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction de la qualité des cours d'eau (rapport QE9005), Envirodoq: En900140 QE/67/1: 77 pp.
- Berryman, D. 1991. Mise à l'essai et comparaison de cinq traceurs de substances toxiques sur le Saint-Maurice. Ministère de l'environnement du Québec, Direction de la qualité des cours d'eau. Envirodoq : 910345; collection: QEN/QE 72/1: 74 pp.
- Berryman, D., et Y. Richard. 1992. Compte rendu d'une mission scientifique en France et en Belgique sur les indicateurs biologiques de la qualité des cours d'eau. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction de la qualité des cours d'eau, (rapport QE 9206), Envirodoq: En 920055: 49 pp.

- Bradley, R. W., et J. B. Sprague. 1985. The influence of pH, water hardness and alkalinity on the acute lethality of zinc to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 42: 731-736.
- Brown, D.H., et R. P. Becket. 1985. Intracellular and extracellular uptake of cadmium by the moss *Rhitiadelphus squarrosus*. Annals of Botany. 55: 179-188.
- Campbell, P. G. C. et P. M. Stokes 1985. Acidification and Toxicity of Metals to Aquatic Biota. Can. J. Fish. Aquatic. Sci. 42: 2034-2049.
- Claveri, B. 1995. Les bryophytes aquatiques comme traceurs de la contamination métallique des eaux continentales. Influences de différents paramètres sur l'accumulation des métaux et développement d'un Module d'Intégration de la Micropollution (M.I.M.). Thèse, Centre de Recherches Écologiques, Université de Metz, Metz, France.
- Claveri B.F., J.C. Guérol, et J.C. Pihan. 1993. Acidification des ruisseaux du massif vosgien et contamination métallique (Al, Mn, Pb, Cd): dans des bryophytes transplantées. Hydroécol. Appl. 1: 111-125.
- Claveri B.F., J.C. Guérol, et J.C. Pihan. 1995. Use of transplanted mosses and autochthonous liverworts to monitor trace metal in acidic and non-acidic headwater streams (Vosges mountains, France). The Sciences of the Total Environment. 175:235-244.
- Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement. 1989. Recommandation pour la qualité des eaux au Canada. Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa.
- Cusimano R. F., D. F. Brakke, et G. A. Chapman. 1986. Effects of pH on the toxicities of cadmium, copper, and zinc to steelhead trout (*Salmo gairdneri*). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 43: 1497-1503.
- Dixon, W.J., et F.J. Massey. 1969 Introduction to statistical analysis. New-York. McGraw-Hill.
- Empain, A. 1974. Relations quantitatives entre les bryophytes de la Sambre belge et leur fréquence d'émersion: distribution verticale et influence de la pollution. Bulletin de la Société Royal de Botanique de Belgique. 107: 361-374.

- Empain, A. 1976. Estimation de la pollution par les métaux lourds dans la Somme par l'analyse des bryophytes aquatiques. Bulletin Français de Pisciculture. 260:138-142.
- Empain, A. 1978. Relations quantitatives entre les populations de bryophytes aquatiques et la pollution des eaux courantes. Définition d'un indice de qualité des eaux. Hydrobiologia. 60 (1): 49-74.
- Engels, D. W., W. G. Sunda, et B. A. Fowler. 1981. Factors affecting trace metal uptake and toxicity to estuarine organisms. I. Environmental parameters p 127-144.
- Foulquier, L., J. P. Baudin, et A. Lambrechts. 1987. Études des phénomènes de bioconcentration des radionucléides dans un écosystème fluvial. Annales de l'Association Belge de Radioprotection. 12 (2-3): 231-246.
- Foulquier, L., Y. Baudin-Jaulent. 1991. Transferts des radionucléides dans les écosystèmes aquatiques après Tchernobyl. Centre d'étude Nucléaires de Cadarache, France: 8pp.
- Gagnon, C., S. Bellemare, G. Vaillancourt et L. Pazdernik. 1996. Accumulation et élimination de cadmium par deux mousses aquatiques en conditions contrôlées: Influence de la dureté de l'eau, de l'alcalinité et du pH. Ministère de l'Environnement et de la Faune, Québec. (no/dossier: 3336.13.93.15).
- Gagnon, C., G. Vaillancourt et L. Pazdernik. 1998. Influence of water hardness on accumulation et elimination of cadmium in two aquatic mosses under laboratory conditionc. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 34: 12-20.
- Gardiner, J. 1974. The chemistry of cadmium in naturel water -I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode. Water Res. 8: 23-30.
- Gignac, L. D. 1987. La distribution des bryophytes sur des tourbières contaminées par des métaux dans la région de Sudbury, Ontario, Canada. Cryptogamie, Bryologie et Lichnologie. 8 (4): 339-351.
- Glime, J.M. 1982. Response of *Fontinalis hypnoides* to seasonal temperature variations. J. Hattori Bot. Lab. 53: 181-193.

- Goulet, M., et D. Laliberté. 1982. Métaux: contamination du milieu aquatique au Québec méridional. Ministère de l'Environnement, Service de la qualité des eaux, Québec, Envirodoq:ND-83-0017: 105pp.
- Holcombe, G. W., et R. W. Andrew. 1978. The acute toxicity of zinc to rainbow and brook trout: comparaisons in hard in soft water. U.S. Environmental Protection Agency Rep. No EPA-600/3-78-094: 16p.
- Harrison, G. I., P. G. C. Campbell et A. Tessier. 1986. Effects of pH changes on zinc uptake by *Chlamydomonas variabilis* grown in batch culture. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 43: 687-693.
- Hébrard, J. P., L. Foulquier, et A. Grauby. 1972. L'utilisation d'une mousse terrestre (*Grimmia orbicularis* Bruch) comme indicateur de la présence de manganèse-54, de césium-137 et de strontium-90. Radioprotection. 17 (3): 159-177.
- Jackson, P.P., N. J. Robinson, et B. A. Whitton. 1991. Low molecular weight metal complexes in the freshwater moss *Rhynchostegium riparioides* exposed to elevated concentrations of Zn, Cu, Cd and Pb in the laboratory and field. Environmental and Experimental Botany. 31: 359-366.
- Lepp, N. W., et M. J. Roberts. 1977. Some effects of Cadmium on Growth of Bryophytes. The Bryologist. 80: 533-536.
- Lymburner, D. B. 1974. Environmental contaminants inventory study no.2: the production, use and distribution of cadmium in Canada. Environnement Canada, Burlington, Ontario (Rapport 39): 71pp.
- Markich, S. J., et R. A. Jeffree. 1994. Absorption of divalent trace metals as analogues of calcium by Australian freshwater bivalves: an explanation of how water hardness reduces metal toxicity. Aquatic Toxicology. 29: 257-290.
- Mersch, J., F. Guéroid, P. Rouselle, and J.C. Pihan. 1993a. Transplanted aquatic mosses for monitoring trace metal mobilization in acidified streams of the Vosges Mountains, France. Buu. Environ. Contam. Toxicol. 51: 255-259.
- Mersch, J., E. Morhain, et C. Mouvet. 1993b. Laboratory accumulation and depuration of copper and cadmium in the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* and the aquatic moss *Rhynchostegium riparioides*. Chemosphere 27 (8): 1475-1485.

- Miller, T. C., W. C. Mackay. 1980. The effects of hardness, alkalinity and pH of test water on the toxicity of copper to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Water Research*. 14: 129-133.
- Mouvet, C. 1980. Pollution de l'Amblève par les métaux lourds, en particulier le chrome: dosage dans les eaux et les bryophytes aquatiques. *Tribune du Cebedeau* (Centre Belge d'étude et de Documentation des eaux et de l'air. 33: 527-538.
- Mouvet, C. 1983. 5es journées scientifiques et techniques. L'eau, la recherche, l'environnement. Sous thème: Les végétaux. *Collection Recherche Environnement*, 22: 115-119.
- Mouvet, C., M. Galoux, A. Bernes. 1985. Monitoring of polychlorinated biphenyls (PBCs) and hexachlorocyclohexanes (HCH) in freshwater using the aquatic moss *Cinclidotus danubicus*. *The Science of the Total Environment*. 44: 253-267.
- Mouvet, C. 1986. Métaux lourds et mousses aquatiques, synthèse méthodologique. *Rapport des Agences de l'Eau Rhône Méditerranée Corse et Rhin Meuse*: 110pp.
- Mouvet, C., P. Cordebar, et B. Gallissot. 1986 (a). Évaluation de rejets de micropolluants minéraux (métaux lourds) et organiques (organochlorés) par dosages dans les mousses aquatiques. L'impact des activités humaines sur les eaux continentales. *Question 111, (rapport no.5)*: 18pp.
- Mouvet, C., E. Pattée, et P. Cordebar. 1986 (b). Utilisation des mousses aquatiques pour l'identification et la localisation précise de sources de pollution métallique multiforme. *Acta Oecologica Oecologia Applicata*. 7: 77-91.
- Mouvet, C., P. Cordebar, B. Gallissot, et P. Roger. 1986 (c). The use of aquatic mosses to monitor micropollutants such as cadmium and PCBs. *Laboratory and field results. 2nd international Conference, Amsterdam*, 114-119.
- Mouvet, C. 1987. Accumulation et relargage de plomb, zinc, cadmium, chrome et cuivre par des mousses aquatiques en milieu naturel et au laboratoire. *Laboratoire d'écologie, Université de Metz. 1 Rue des Récollets, Metz*: 122 pp.

- Mouvet, C., P. Cordebar, et B. Gallisot. 1988. Évaluation de rejets de micropolluants minéraux (métaux lourds) et organiques (organochlorés) par des dosages dans les mousses aquatiques. Société Hydrotechniques de France. Question 111, rapport 5: 4pp.
- Mouvet, C. 1991. Métaux lourds et mousses aquatiques, standardisation des aspects analytiques. Service géologique national, France.
- Mouvet, C., E. Morhain, C. Sutter, et N. Couturieux. 1993. Aquatic mosses for the detection and follow-up of accidental discharges in surface waters. *Water Air Soil Pollut.* 66, 333-348.
- O'Shea, T. A., et K. H. Mancy. 1978. The effect of pH and hardness metal ions on the competitive interaction between trace metal ions and inorganic and organic complexing agents found in waters. *Water Research.* 12: 703-711.
- Parent, L., P. Couture, P. G. C. Campbell et B. Dubreuil. 1988. Sensibilité des alevins vésiculés du saumon atlantique à l'acidité en présence et en absence d'aluminium inorganique. *Water Pollution Research Journal of Canada.* 23 (2): 227-242.
- Pagenkopf, G. K. 1983. Gill surface interaction model for trace metal toxicity to fishes: role of complexation, pH and water hardness. *Environment, Science and Technology.* 17: 342-347.
- Peterson, H. G., F. P. Healy, and R. Wagemann. 1984. Metal toxicity to alga: a highly pH dependant phenomenon. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.* 41: 974-979.
- Robinson, W.E., et Ryan, D.K. 1986. Metal interactions within the kidney, gill, and digestive gland of the hard clam, *Mercenaria Mercenaria*, following laboratory exposure to cadmium. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 15: 23-30.
- Samson, G., G. Vaillancourt et L. Pazdernik. 1994. Étude in vitro de la cinétique d'accumulation et d'élimination de deux bryophytes: *Fontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparioides*. 62<sup>e</sup> Congrès de l'ACFAS, Montréal.
- Schenck, R.C., A. Tessier, et P.G.C. Campbell. 1988. The effect of pH on iron and manganese uptake by a green alga. *Limnol. Oceanogr.* 33 (4, part 1): 538-550.

- Scherrer, B. 1984. Boistatistique. Gaetan Morin éditeur. Boucherville. Québec. 850pp.
- Shacklette, H. T. 1984. The use of aquatic bryophytes in prospecting. *Journal of Geochemical Explorations*. 21: 89-93.
- Sigwalt, P. 1986. Accumulation et relargage de métaux lourds par des bryophytes aquatiques en milieu naturel et en laboratoire. D.A.A., Ensaia Nancy, Laboratoire d'Ecologie, Université de Metz, 1 Rue des Récollets, F57000 Metz: 52pp.
- Tejendra, S.G., et A. Epple. 1992. Impact of cadmium on the mummichog *Fundulus heteroclitus* and the role of calcium in suppressig heavy metal toxicity. *Comp. Biochem. Physiol.* 101: 519-523.
- Thain, J.E. 1984. Effets of mercury on the prosobranch mollusc *Crepidula fornicata*: acute lethal toxicity and effects on growth and reproduction of chronic exposure. *Mar. Environ. Res.* 12: 285-309.
- Wehr, J. D., A. Empain, C. Mouvet, P. J. Say, et B. A. Whitton. 1983. Methods for processing aquatic mosses used as monitors of heavy metals. *Water Research*. 17 (9): 985-992.
- Wells, J.M., et D.H. Brown. 1987. Factors affecting the kinetics of intra-extracellular cadmium uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. *New Phytol.* 105:123-137.
- Wells, J.M., et D.H. Brown. 1990. Ionic control of intracellular and extracellular Cd uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. *New Phytol.* 116: 541-553.
- Wurts, W. A., et P. W. Perschbacher, 1994. Effectsof bicarbonate alkalinity and calcium on the acute toxicity of copper to juvenile channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Aquaculture*, 125: 73-79.

ANNEXE 1. Tests de covariance pour les deux mousses afin de comparer les vitesses d'accumulation de Cd à duretés et pH variables (n=2).

Systèmes			F	Probabilité
<i>F. dalecarlica</i>				
très douce	vs	douce	10,29	p < 0,05
très douce	vs	dure	8,37	p < 0,05
douce	vs	dure	0,25	NS
<i>P. riparioides</i>				
très douce	vs	douce	2,62	NS
très douce	vs	dure	0,44	NS
douce	vs	dure	1,42	NS
NS= p > 0,05				

ANNEXE 2. Tests de covariance pour les deux mousses afin de comparer les vitesses d'élimination de Cd à duretés et pH variables (n=2).

Systèmes			F	Probabilité
<i>F. dalecarlica</i>				
très douce	vs	douce	12,41	p < 0,05
très douce	vs	dure	14,57	p < 0,05
douce	vs	dure	2,47	NS
<i>P. riparioides</i>				
très douce	vs	douce	5,96	NS
très douce	vs	dure	11,78	p < 0,05
douce	vs	dure	4,35	NS
NS= p > 0,05				