

# L'accumulation et l'élimination de cadmium par deux mousses aquatiques, *Fontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparioides* : Influence de la concentration de Cd, du temps d'exposition, de la dureté de l'eau et de l'espèce de mousses

## Accumulation and elimination of cadmium by two aquatic mosses, *Fontinalis dalecarlica* and *Platyhypnidium riparioides*: Influence of Cd concentrations, exposure time, water hardness and moss species

C. Gagnon, G. Vaillancourt and L. Pazdernik

Volume 12, Number 1, 1999

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705350ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705350ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Gagnon, C., Vaillancourt, G. & Pazdernik, L. (1999). L'accumulation et l'élimination de cadmium par deux mousses aquatiques, *Fontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparioides* : Influence de la concentration de Cd, du temps d'exposition, de la dureté de l'eau et de l'espèce de mousses. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 12(1), 219–237.  
<https://doi.org/10.7202/705350ar>

Article abstract

Aquatic mosses have played a large part in the assessment of toxic elements in water. The advantage of mosses over direct water sampling is that the use of the former lessens spatial and temporal variations, enhances the level of contaminant identification by concentrating toxic elements, and provides information relative to the bioavailable portion. However, the concentration of metals that can be measured in mosses is not a reliable indicator of the concentration of toxic elements in the water, which is why we need to model the bioaccumulation phenomenon.

The present laboratory study deals with the accumulation and elimination of Cd by two indigenous Quebec aquatic mosses: *Fontinalis dalecarlica* and *Platyhypnidium riparioides*. The previously acclimatized mosses were treated with different concentrations of Cd, three different levels of water hardness, a constant alkalinity and constant pH level for a period of 28 days, in order to establish their bioaccumulative capacity. Cd exposure concentrations were 0 (control), 0.8, 2 and 10 mg·L<sup>-1</sup>, with a replication at 10 mg·L<sup>-1</sup>. The experiments were carried out at three levels of water hardness (10 to 15, 40 to 50, 80 to 100 mg·L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>), with a constant degree of alkalinity (80 to 100 mg·L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>) and stable pH (7.30). The mosses subsequently went through an elimination period (Cd-free water) of 28 days. The triplicate moss samples were mineralized using nitric acid and all Cd measurements were made by atomic absorption spectrophotometry.

The results indicate that the water chemistry conditions remained stable and were properly controlled. The aquatic mosses demonstrated a considerable ability to absorb and adsorb Cd: the measured Cd water concentrations were less than the nominal concentrations. Nonetheless, moss uptake of Cd improves with an increase in Cd contamination and the concentration factors (CF) range from 6 to 122. For the same exposure concentration, the CF drops in some 63% of those instances where water hardness rises from very soft, through soft, to hard. In 75% of the cases there is a drop in CF when water hardness increases directly from very soft to hard. With a stable concentration (e.g. 2 mg·L<sup>-1</sup>), *F. dalecarlica* has respective CFs of 26.3, 22.2 and 18, which demonstrates the negative gradation of Cd accumulation as water hardness increases. The residual contamination factors (RCF) bear witness to the slow rate of Cd elimination by the mosses, irrespective of the level of water hardness or of any previous contamination. The elimination factor for RCF is never greater than 2. Mosses take up metals faster than they can eliminate them and have a memory of past contaminations, which is an advantage when it comes to studying ad hoc and/or sporadic contamination phenomena.

Two stepwise multiple regression equations have been set up to explain the factors that impact on accumulation and elimination of Cd by mosses. The variables included in the equations were: level of Cd concentration in the water; exposure time; water hardness; the moss species involved, and/or the interactions between these variables. The predictive linear equations for the accumulation and elimination provided explanations for 92% and 71% respectively of the observed variances. The predictive linear equation for accumulation establishes that the length of exposure is the principal parameter responsible for the uptake of Cd by the aquatic mosses. It shows that the accumulation of Cd by the mosses is initially influenced by the level of Cd concentration in the water, but also depends on the length of time over which the bryophytes are exposed to this concentration. Thus, the higher the Cd concentration, the shorter the exposure time for the moss contamination, and vice versa. The second variable is the effect of water hardness taken together with the exposure time. This is a negative variable: the greater the increase in water hardness, the greater the exposure time required to obtain the same degree of moss contamination. This is indicative of the impact of Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> on moss uptake. The impact of water hardness is probably the consequence of the availability of or preference of plant-binding sites for Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> ions, thus reducing the number of available locations for Cd accumulation. Water hardness and Cd concentration levels are the third variable in this equation and are probably linked to the effect of water hardness on the bioavailability of Cd for the mosses. This variable may also explain why the increase in Cd concentration levels in the water lessens the impact of water hardness on the total accumulation of Cd in the mosses. Finally, the equation identifies a greater level of accumulation in the *P. riparioides*.

Release linear regression shows that the absence of Cd in the water is the major parameter in the elimination of Cd by aquatic mosses. We should remember that the bryophytes are seeking to achieve a steady state condition with their environment, since the Cd is an element that is neither regulated or essential. Its elimination has little to do with water hardness, but is caused by the inversion of a diffusion gradient when the environment is no longer Cd contaminated. During the elimination process, the Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> ions have no real impact on the release of Cd by the mosses. The length of prior exposure does affect elimination: the greater it is, the longer the release period required for moss decontamination. Exposure time is less important during elimination than during accumulation. Elimination is a very slow process, and a longer study would probably have shown that this is a major factor in the elimination of moss-accumulated Cd.

The present identification of the major factors impacting on the accumulation and elimination of Cd in mosses is extremely important if we are to understand the complex processes that determine the absorption of heavy metals by living organisms. The equations also allow us to better explain the interactions caused by variations in the different parameters with respect to the accumulation and elimination of Cd by aquatic mosses.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1999

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

<https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/>

## L'accumulation et l'élimination de cadmium par deux mousses aquatiques, *Fontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparioides* : influence de la concentration de Cd, du temps d'exposition, de la dureté de l'eau et de l'espèce de mousses

Cadmium accumulation and elimination by two aquatic mosses, *Fontinalis dalecarlica* and *Platyhypnidium riparioides*: Effect of Cd concentration, exposure time, water hardness and moss species

C. GAGNON, G. VAILLANCOURT\* et L. PAZDERNIK

---

Reçu le 3 février 1997, accepté le 10 septembre 1998\*\*.

### SUMMARY

Aquatic mosses have played a large part in the assessment of toxic elements in water. The advantage of mosses over direct water sampling is that the use of the former lessens spatial and temporal variations, enhances the level of contamination identification by concentrating toxic elements, and provides information relative to the bioavailable portion. However, the concentration of metals that can be measured in mosses is not a reliable indicator of the concentration of toxic elements in the water, which is why we need to model the bioaccumulation phenomenon.

The present laboratory study deals with the accumulation and elimination of Cd by two indigenous Quebec aquatic mosses: *Fontinalis dalecarlica* and *Platyhypnidium riparioides*. The previously acclimatized mosses were treated with different concentrations of Cd, three different levels of water hardness, a constant alkalinity and constant pH level for a period of 28 days, in order to establish their bioaccumulative capacity. Cd exposure concentrations were 0 (control), 0.8, 2 and 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , with a replication at 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The experiments were carried out at three levels of water hardness (10 to 15, 40 to 50, 80 to 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{CaCO}_3$ ), with a constant degree of alkalinity (80 to 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{CaCO}_3$ ) and stable pH (7.30). The mosses subsequently went through an elimination period (Cd-free water) of 28 days. The triplicate moss samples were mineralized using nitric acid and all Cd measurements were made by atomic absorption spectrophotometry.

The results indicate that the water chemistry conditions remained stable and were properly controlled. The aquatic mosses demonstrated a considerable ability to absorb and adsorb Cd: the measured Cd water concentrations were less than the nominal concentrations. Nonetheless, moss uptake of Cd impro-

---

Laboratoire de recherche sur les Communautés aquatiques, Université du Québec à Trois-Rivières, département de Chimie-Biologie, CP 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

\* Correspondance : guy-vaillancourt@UQTR.Uquebec.CA

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 septembre 1999.

ves with an increase in Cd contamination and the concentration factors (CF) range from 6 to 122. For the same exposure concentration, the CF drops in some 63% of those instances where water hardness rises from very soft, through soft, to hard. In 75% of the cases there is a drop in CF when water hardness increases directly from very soft to hard. With a stable concentration (e.g.  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), *F. dalecarlica* has respective CFs of 26.3, 22.2 and 18, which demonstrates the negative gradation of Cd accumulation as water hardness increases. The residual contamination factors (RCF) bear witness to the slow rate of Cd elimination by the mosses, irrespective of the level of water hardness or of any previous contamination. The elimination factor for RCF is never greater than 2. Mosses take up metals faster than they can eliminate them and have a memory of past contaminations, which is an advantage when it comes to studying ad hoc and/or sporadic contamination phenomena.

Two stepwise multiple regression equations have been set up to explain the factors that impact on accumulation and elimination of Cd by mosses. The variables included in the equations were: level of Cd concentration in the water; exposure time; water hardness; the moss species involved, and/or the interactions between these variables. The predictive linear equations for the accumulation and elimination provided explanations for 92% and 71% respectively of the observed variances. The predictive linear equation for accumulation establishes that the length of exposure is the principal parameter responsible for the uptake of Cd by the aquatic mosses. It shows that the accumulation of Cd by the mosses is initially influenced by the level of Cd concentration in the water, but also depends on the length of time over which the bryophytes are exposed to this concentration. Thus, the higher the Cd concentration, the shorter the exposure time for the moss contamination, and vice versa. The second variable is the effect of water hardness taken together with the exposure time. This is a negative variable: the greater the increase in water hardness, the greater the exposure time required to obtain the same degree of moss contamination. This is indicative of the impact of  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$  on moss uptake. The impact of water hardness is probably the consequence of the availability of or preference of plant-binding sites for  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$  ions, thus reducing the number of available locations for Cd accumulation. Water hardness and Cd concentration levels are the third variable in this equation and are probably linked to the effect of water hardness on the bioavailability of Cd for the mosses. This variable may also explain why the increase in Cd concentration levels in the water lessens the impact of water hardness on the total accumulation of Cd in the mosses. Finally, the equation identifies a greater level of accumulation in the *P. riparioides*.

Release linear regression shows that the absence of Cd in the water is the major parameter in the elimination of Cd by aquatic mosses. We should remember that the bryophytes are seeking to achieve a steady state condition with their environment, since the Cd is an element that is neither regulated or essential. Its elimination has little to do with water hardness, but is caused by the inversion of a diffusion gradient when the environment is no longer Cd contaminated. During the elimination process, the  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$  ions have no real impact on the release of Cd by the mosses. The length of prior exposure does affect elimination: the greater it is, the longer the release period required for moss decontamination. Exposure time is less important during elimination than during accumulation. Elimination is a very slow process, and a longer study would probably have shown that this is a major factor in the elimination of moss-accumulated Cd.

The present identification of the major factors impacting on the accumulation and elimination of Cd in mosses is extremely important if we are to understand the complex processes that determine the absorption of heavy metals by living organisms. The equations also allow us to better explain the interactions

caused by variations in the different parameters with respect to the accumulation and elimination of Cd by aquatic mosses.

**Key-words:** cadmium, aquatic mosse, accumulation, elimination, multiple regression, prediction, hardness, *Fontinalis dalecarlica*, *Platyhypnidium riparioides*, laboratory.

## RÉSUMÉ

Cette étude en laboratoire traite de l'accumulation et de l'élimination du Cd réalisées par deux mousses aquatiques indigènes du Québec, *Fontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparioides*. Les expositions au Cd étaient de 0 (témoin), 0,8, 2 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentrations retrouvées en milieu naturel (non contaminé) et contaminé. Les expériences ont été réalisées à trois niveaux de dureté de l'eau (10 à 15, 40 à 50, 80 à 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ), à alcalinité constante (80 à 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) et à pH stable (7,30) durant une période de 28 jours. Les facteurs d'augmentation des concentrations (FAC) ont démontré une diminution de l'accumulation totale de Cd dans les mousses dans 75 % des cas lorsque la dureté de l'eau passe de très douce à dure. Les facteurs de contamination résiduelle (FCR) démontrent la lenteur de l'élimination du Cd par les mousses, et ce, indépendamment de la dureté de l'eau ou de la contamination préalablement subie. Deux équations de régression multiple par étape (Stepwise) ont été établies pour expliquer les facteurs influençant l'accumulation et l'élimination de Cd réalisées par les mousses. Les variables indépendantes incluses dans les équations linéaires de prédiction pour l'accumulation et l'élimination étaient la concentration de Cd dans l'eau, le temps d'exposition, la dureté de l'eau, l'espèce de mousses utilisée et/ou les interactions de ces variables. Les équations linéaires de prédiction pour l'accumulation et l'élimination ont permis d'expliquer respectivement 92 % et 71 % de la variance observée. Cette identification des principaux facteurs influençant l'accumulation et l'élimination du Cd dans les mousses est d'une grande importance pour la compréhension des processus complexes dirigeant l'absorption des métaux lourds par des organismes vivants. Les équations permettent également de mieux expliquer les interactions engendrées par la variation de divers paramètres sur l'accumulation et l'élimination du Cd par les mousses aquatiques.

**Mots clés :** cadmium, mousse aquatique, accumulation, élimination, régression multiple, prédiction, dureté, *Fontinalis dalecarlica*, *Platyhypnidium riparioides*, laboratoire.

## 1 - INTRODUCTION

Plusieurs organismes biologiques ont été utilisés dans le passé pour qualifier la micropollution dans les écosystèmes. Les mousses aquatiques constituent sans aucun doute un indicateur très performant parmi l'éventail des biocapteurs utilisés. Ce dispositif de mesure, très simple, permet d'obtenir le maximum d'information sur la contamination des sites d'intérêt. L'utilisation des mousses en tant qu'indicateur biologique est courante et généralisée en France. Les deux mousses choisies dans cette étude, *Fontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparioides*, font d'ailleurs l'objet de recherche au ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (BERRYMAN, 1990, 1991).

L'usage des mousses aquatiques pour mesurer la micropollution retrouvée dans l'eau est une alternative aux dosages effectués directement dans l'eau. En effet, les concentrations de métaux dans les échantillons d'eau présentent de grandes variabilités spatiales et temporelles ; elles sont souvent trop faibles pour être mesurées, mais suffisantes pour porter atteinte aux milieux et aux usagers ; elles ne représentent pas la fraction qui est directement bioaccumulable par les organismes vivants.

Les mousses aquatiques ont été largement utilisées pour évaluer la contamination du milieu par les métaux (MOUVET, 1987 ; BERRYMAN, 1990 ; MERSCH *et al.*, 1993a ; MOUVET *et al.*, 1993 ; CLAVERI, 1995). Néanmoins, la concentration des métaux mesurée dans les mousses permet difficilement de quantifier la concentration des polluants dans l'eau, tant en laboratoire qu'en milieu naturel, d'où le besoin de modéliser le phénomène de la bioaccumulation. Plusieurs paramètres physico-chimiques influencent la quantité de métaux accumulée par les mousses.

Des études portant sur l'influence des ions  $\text{Ca}^{++}$  (PICKERING et PUJA, 1969, SAY et WHITTON, 1983, WEHR, 1983) et  $\text{Mg}^{++}$  (BROWN et BECKETT, 1985, WELLS et BROWN, 1987, 1990) sur l'accumulation des métaux lourds par les mousses aquatiques ont déjà été effectuées. Ainsi, WEHR et WHITTON (1983) ont étudié l'influence de la concentration de 14 métaux dans l'eau (dont le Ca, Cd et Mg) et de 15 paramètres physico-chimiques (dont le pH et l'alcalinité) sur 105 sites naturels. La variable principale extraite par la régression multiple (de type pas à pas) qui expliquait la concentration de Cd dans les mousses en milieu naturel était le Ca, et ce, avec toutes les autres variables. Les résultats arrivent aux mêmes conclusions, tant pour le dosage de la partie apicale que pour le dosage de la mousse en entier. Néanmoins, l'étude de WEHR et WHITTON (1983) comprend les interactions (positives et/ou négatives) et l'influence de tous les autres facteurs présents dans le milieu (synergisme, antagonisme des paramètres...).

Des études en laboratoire sont maintenant nécessaires afin de mieux isoler l'action de quelques paramètres sur l'accumulation et l'élimination des métaux par les mousses. Ainsi, cette étude vise à évaluer les effets du temps d'exposition, de la concentration de Cd dans l'eau, de l'espèce de mousses, mais plus particulièrement de la dureté de l'eau sur l'accumulation et l'élimination de Cd réalisées par deux mousses aquatiques. Cette étude innove par le fait que la variation de la dureté de l'eau a été isolée de la variation de d'autres caractéristiques physico-chimiques de l'eau (ex. température, pH, alcalinité) pour mieux détacher son influence.

## 1 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 1.1 Modalités d'exposition

L'étude porte sur deux bryophytes retrouvées au Québec, *Fontinalis dalecarlica* Schimp *ex.* BSG et *Platyhypnidium riparioides* (Hedw.) Dix., provenant de la Réserve Faunique Mastigouche (46°40'45"N ; 73°19'45"O), Québec. *P. riparioides* a déjà fait l'objet de nombreuses études en tant que bioaccumulateur. *F. dalecarlica*, bien que citée dans la littérature, paraît moins utilisée. Ces deux

mousses ont été choisies car elles semblent abondantes au Québec (observation personnelle, Réserve Faunique Mastigouche et Laurentides).

Les deux espèces proviennent du même cours d'eau. Les caractéristiques physico-chimiques de la rivière ont été mesurées, à une seule reprise, lors de l'échantillonnage des mousses apportées en laboratoire pour l'exécution des études : dureté de  $12,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ , alcalinité de  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ , pH de 5,90, température de  $12,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , conductivité de  $179 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , pourcentage d'oxygène dissous de 99 %, substrat de roche, automne 1994.

Les expériences ont été effectuées sous une photopériode de 16 h de lumière et 8 h d'obscurité (radiation photosynthétiquement active de  $250 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ ) et à une température de  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'étude de l'accumulation a été réalisée en circuit dynamique semi-ouvert constitué d'un aquarium (25 L) relié par tuyauterie à un baril (190 L). La circulation de l'eau vers l'aquarium était obtenue par poussées d'air comprimé et le retour était fonction de l'équilibre des eaux. Une double admission d'eau permettait une entrée d'eau de  $3,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  dans chaque aquarium. La circulation d'eau a été nécessaire pour homogénéiser les conditions expérimentales et pour simuler le courant d'eau auquel sont exposées les muscinées en milieu naturel.

Les plants feuillus ont été sélectionnés et acclimatés respectivement dans une eau très douce, douce et dure pendant trois jours (MERSCH *et al.*, 1993b). Les systèmes expérimentaux ont été exposés au Cd pendant trois jours afin de réduire le phénomène d'adsorption sur les parois et de stabiliser le milieu.

Les concentrations de Cd dans les systèmes expérimentaux étaient de 0 (témoin), 0,8, 2 et  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd (avec un réplicat contaminé à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Une solution de référence commerciale ( $1\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd acidifié) (Fisher Scientifique) a été employée pour introduire le Cd dans les systèmes. Les études ont été réalisées dans des eaux reconstituées avec trois duretés différentes, une alcalinité stable et un pH constant (tableau 1). Une solution de tampon à base de NaOH (1M) et de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1M) a été ajoutée pour maintenir le pH constant (EPA, 1975 ; ASTM, 1987). De plus, il a été nécessaire, à l'occasion, de corriger le pH directement dans les enceintes expérimentales par des ajouts de  $\text{HNO}_3$  (4N) ou de NaOH (4N).

Tableau 1 Composition de l'eau reconstituée.

Table 1 Composition of test water.

Eau reconstituée	Type d'eau		
	Eau très douce	Eau douce	Eau dure
Sel ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )			
NaHCO <sub>3</sub>	48	48	48
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7,5	30,0	60,0
MgSO <sub>4</sub>	7,5	30,0	60,0
KCl	2,0	2,0	2,0
Dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ )	10-15	40-50	80-100
Alcalinité ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ )	80-100	80-100	80-100
pH	7,30	7,30	7,30

Adapté de EPA (1975) et ASTM (1987) afin d'obtenir une alcalinité stable.

Quinze systèmes expérimentaux étaient nécessaires pour reproduire les trois duretés de l'eau aux quatre concentrations de Cd à l'étude, plus le réplicat à  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les triplicatas de dosages et les différentes situations expérimentales reproduites ont donné une étude comportant près de 3 600 valeurs de dosages de mousses aquatiques. Ainsi, il a été jugé suffisant de faire seulement des réplicats de systèmes expérimentaux sur la concentration de  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La phase d'accumulation de Cd par les bryophytes a été étudiée à partir de 20 prélèvements répartis sur 28 jours. Pour chaque aquarium, trois échantillons ont été pris avant l'exposition des mousses au milieu contaminé, à 1h30, 3, 6, 12, 24, 48 h et 96 h, et tous les deux jours par la suite. À chaque prélèvement, la biomasse nécessaire à trois répétitions d'analyse (3 g de mousses humides par échantillon, par espèce) a été soustraite.

Les concentrations de Cd dans l'eau ont été dosées, réajustées et redosées à chaque jour lors de la phase d'accumulation. Les échantillons soustraits pour le dosage de Cd dans l'eau étaient de 20 mL, acidifiés à 1 % avec du  $\text{HNO}_3$ . Lors de chacun des retraits de mousses, la physico-chimie de l'eau a été mesurée à l'aide des méthodes ou des appareils suivants : pH-mètre HANNA avec sonde de température ( $\pm 0,01$  pH et  $\pm 0,5$  °C), étalonnage journalier ; conductivimètre HANNA ( $\pm 1$  %), étalonnage hebdomadaire ; oxymètre YSI ( $\pm 1$  %), calibration hebdomadaire par la méthode de Winkler ; titrages potentiométriques acide-base pour la dureté et l'alcalinité selon les méthodes décrites par APHA (1989), solutions titrantes standardisées hebdomadairement.

Les mousses mises en contact avec le Cd pendant 28 jours durant la phase d'accumulation ont ensuite été immergées dans une eau exempte de Cd afin de vérifier leur capacité de décontamination. Les temps de prélèvement des mousses sont les mêmes, sauf le prélèvement à 12 heures qui est manquant suite à des difficultés analytiques. La phase d'élimination de Cd a été étudiée dans des aquariums contenant 25 litres d'eau avec un système de circulation simplifié, il permettait le brassage de l'eau d'un côté de l'aquarium vers l'autre. L'eau des aquariums a été renouvelée manuellement toutes les 24 h pendant les 10 premières journées et toutes les 48 h par la suite. L'eau utilisée pour les changements était exempte de Cd. Les concentrations de Cd et la physico-chimie de l'eau ont été mesurées au début et à la fin de chaque changement d'eau. Le protocole de prélèvement des mousses était identique à celui suivi lors de la phase d'accumulation.

## 1.2 Dosage des concentrations de Cd

Après le prélèvement des mousses, un lavage final a été exécuté selon les méthodes décrites par MOUVET (1986, 1991). Ce dernier consiste à projeter un jet d'eau déminéralisée (diamètre de 8 mm ; pression de 1,6 bars ; temps de 10 à 15 sec) sur les mousses placées dans un tamis. Ce lavage a pour objectif d'enlever une portion de Cd adsorbée sur la plante (CLAVERI, 1995), d'enlever le périphyton, les algues et le sable emprisonnés à travers les feuilles des plantes.

Les triplicatas de mousses ont été séchés indépendamment à 100 °C pendant 24 h (SAMSON *et al.*, 1995), pesés et déposés dans une éprouvette de verre à usage unique (20 x 150 mm) qui contenait 8 mL de  $\text{HNO}_3$  (70 %, ACS Réactif). Afin d'éviter une réaction trop violente lors du chauffage, les mousses étaient mises en contact avec l'acide pendant 24 h à la température de la pièce. L'éprouvette a été chauffée pendant 5 à 7 h à 100 °C (SAMSON *et al.*, 1995), soit jusqu'à

l'obtention d'une solution homogène et jaune pâle. La minéralisation a été activée par quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %). Pour certains échantillons, le poids des roches, parfois encore présentes après le lavage, a été soustrait du poids initial des mousses, tel que recommandé par MOUVET (1986, 1987, 1991). Seulement 20 % de tous les échantillons contenaient des roches et de ce 20 %, le poids des roches représentait en moyenne 15 % du poids sec de l'échantillon.

Pour les mousses aquatiques, les concentrations de Cd ont été dosées en utilisant un spectromètre d'absorption atomique à flamme air/acétylène. Les échantillons d'eau ont été dosés avec un spectromètre muni d'un four au graphite. La limite de quantification de ce dernier (Varian SpectrAA 10/20 avec four au graphite) est de  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd. Les mesures des concentrations de Cd ont été exécutées selon les techniques suggérées par APHA (1989). Le contrôle de la qualité a été assuré par des dosages de standards certifiés de *P. riparioides* (6 %) (Community Bureau of Reference, Belgium), standards d'eau certifiés (2 %) (National Institute of Standards and Technology, Maryland), standards commerciaux (12 %), mesures d'ajouts dosés (1 %). La vérification et la quantification de la contamination externe ont été assurées par des blancs (9 %) ayant subi les mêmes traitements que les éprouvettes contenant les mousses. De plus, 225 échantillons de Cd dans l'eau ont été mesurés en parallèle par un laboratoire privé, il n'y avait pas de différence significative entre les deux séries de dosages (test de t apparié  $n = 225$ ,  $t = -1,42$ ,  $p = 0,16$ ).

### 1.3 Traitement statistique

Pour l'analyse des concentrations de Cd accumulées par les mousses aquatiques, un facteur d'augmentation des concentrations (FAC) a été calculé. Ce facteur est égal au rapport entre la concentration finale et la concentration initiale de la phase d'accumulation. Pour diminuer l'étendue des variations intra-espèce, les concentrations des deux derniers temps de dosage de Cd dans les mousses (624 et 672 h) sont utilisées pour le calcul de la concentration finale (MOUVET, 1987). Un FAC = 1 correspond à une accumulation nulle et un FAC > 1 correspond à une accumulation réelle.

Lors de la phase d'élimination, un facteur de contamination résiduelle (FCR) a été calculé. Il est égal au rapport entre la concentration finale à l'élimination (624-672 h) et la concentration initiale dans les mousses (0 h de l'élimination) (MOUVET, 1987). Ainsi, un FCR = 1 correspond à une élimination nulle, un FCR < 1 correspond à une accumulation, et un FCR > 1 à une élimination réelle.

La régression multiple par étape (*stepwise*) a servi à élaborer des prédictions sur les facteurs influençant l'accumulation et l'élimination de Cd réalisées par les mousses. Aucune entrée de variables explicatives n'a été forcée dans nos régressions, les résultats décrivent les interrelations telles qu'elles apparaissent dans l'équation linéaire de prédiction.

Le programme de régression a été effectué sur les dosages moyens des trois réplicats de mousses à chacun des temps de prélèvement. C'est la moyenne des différents dosages de Cd dans l'eau précédant ce temps « i » qui a été utilisée comme la valeur de la concentration de Cd dans l'eau à ce temps. De plus, la valeur de  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd a été utilisée lorsque les mesures de l'eau étaient sous la limite de quantification de l'appareil ( $< 0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les dosages de Cd dans les mousses ont toujours eu une valeur en Cd quantifiable. L'ensemble des analyses statiques a été effectué à partir du logiciel SPSS X (NORUSSIS, 1983).



## 2 – RÉSULTATS

Les valeurs moyennes et les écarts types des paramètres physicochimiques de l'eau des enceintes montrent que les conditions expérimentales sont demeurées relativement stables et bien contrôlées (*tableau 2*).

**Tableau 2** Les moyennes ( $\pm$  écarts types) des paramètres physicochimiques de l'eau lors de l'accumulation ( $n = 24$ ).

**Table 2** Mean values ( $\pm$  SE) of the water chemistry parameters during the accumulation phase ( $n = 24$ ).

Paramètres	Type d'eau		
	Eau très douce	Eau douce	Eau dure
Dureté ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	12,3 $\pm$ 1,1	45,2 $\pm$ 2,9	95,1 $\pm$ 4,6
Alcalinité ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	91,0 $\pm$ 4,8	87,0 $\pm$ 2,7	87,6 $\pm$ 3,3
pH	7,29 $\pm$ 0,04	7,30 $\pm$ 0,04	7,31 $\pm$ 0,05
Conductivité ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	447 $\pm$ 48	479 $\pm$ 35	558 $\pm$ 36
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	17,3 $\pm$ 1,0	16,9 $\pm$ 0,5	16,0 $\pm$ 0,5
% O <sub>2</sub> dissous	97 $\pm$ 4	97 $\pm$ 3	99 $\pm$ 3

Les moyennes et les écarts types de la concentration de Cd mesurée dans l'eau sont inférieurs aux concentrations nominales (*tableau 3*). Le pouvoir des mousses aquatiques à adsorber et absorber le Cd est considérable, ce qui entraîne de fortes chutes de la concentration de Cd dans l'eau. Les chutes observées sont attribuées principalement à l'accumulation des mousses, mais aussi à l'adsorption sur les mousses, les parois des enceintes et à la précipitation des métaux.

**Tableau 3** Concentrations moyennes en Cd ( $\pm$  écarts types) selon la contamination nominale et le type de dureté ( $n = 60$ ).

**Table 3** Cd mean values ( $\pm$  SE) based on nominal contamination and water hardness ( $n = 60$ ).

Concentration nominale ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Cd-eau très douce ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Cd-eau douce ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Cd-eau dure ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
0 (témoin)	< 0,15	< 0,15	< 0,15
0,8	0,44 $\pm$ 0,10	0,49 $\pm$ 0,08	0,50 $\pm$ 0,11
2,0	1,07 $\pm$ 0,22	1,23 $\pm$ 0,28	1,28 $\pm$ 0,26
10,0	6,46 $\pm$ 1,21	6,81 $\pm$ 1,40	7,29 $\pm$ 1,37
10,0 (réplicat)	6,50 $\pm$ 1,09	6,57 $\pm$ 1,34	7,32 $\pm$ 1,42

Les concentrations finales de Cd retrouvées dans les mousses augmentent en fonction des contaminations auxquelles elles ont été soumises, l'accumulation devient de plus en plus évidente lorsque les expositions passent de 0,8 à 10  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de Cd (*tableau 4*).

Les FAC illustrent l'accumulation réalisée par les mousses aquatiques (*tableau 4*). Les résultats démontrent, indépendamment de la dureté de l'eau ou de l'espèce, que les bryophytes accumulent le Cd. Ainsi, à des concentrations de

0,8, 2 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd, les mousses ont des FAC respectifs d'environ 7, 20, 80, démontrant la gradation de l'accumulation de Cd en fonction de la contamination de l'eau. Les FAC diminuent, pour une concentration donnée, dans près de

**Tableau 4** FAC selon la contamination de Cd nominale (et mesurée) et le type de dureté.

**Table 4** Concentration Factors (CF) based on nominal (and measured) contamination and water hardness.

Contamination de Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Type de dureté	FAC <i>F. dalecarlica</i>	FAC <i>P. riparioides</i>
Témoin (< 0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	très douce	–	–
0,8 (0,44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	très douce	7,0	6,4
2 (1,07 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	très douce	26,3	14,2
10 (6,46 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	très douce	77,4	75,0
10 (6,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	très douce	122,3	101,7
Témoin (< 0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	douce	–	–
0,8 (0,49 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	douce	6,8	6,7
2 (1,23 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	douce	22,2	16,5
10 (6,81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	douce	87,0	50,5
10 (6,57 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	douce	86,2	61,2
Témoin (< 0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	dure	–	–
0,8 (0,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	dure	5,8	6,8
2 (1,28 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	dure	18,0	14,4
10 (7,29 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	dure	99,8	74,0
10 (7,32 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	dure	61,2	41,8

63 % des cas lorsque la dureté de l'eau passe de très douce à douce puis à dure et 75 % des cas démontrent une diminution des FAC lorsque la dureté passe de l'eau très douce à l'eau dure. Pour une même concentration (ex. : 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), *F. dalecarlica* a des FAC respectifs de 26,3, 22,2 et 18,0, démontrant la gradation négative de l'accumulation de Cd en fonction de l'accroissement de la dureté de l'eau.

Les variables retenues pour prédire la concentration de Cd intégrée par les mousses selon la régression multiple par étape sont respectivement ; variable 1, le degré d'exposition qui correspond à l'interaction du temps d'exposition et de la concentration de Cd dans l'eau (MARIGOMEZ et IRELAND, 1989), ainsi le degré d'exposition est formé en multipliant le temps d'exposition (h) et la concentration de Cd dans l'eau ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); variable 2, le degré d'exposition multiplié par la dureté ; variable 3, la concentration de Cd dans l'eau multipliée par la dureté ; variable 4, l'espèce de mousses utilisée. Le tableau 5 contient un résumé des résultats concernant l'entrée des variables. Les coefficients de régression estimés par cette analyse déterminent l'équation suivante :

$$Y = -5,5080 + (0,2174 \cdot V.1) - (0,0013 \cdot V.2) + (0,1036 \cdot V.3) + (23,1927 \cdot V.4)$$

où : V.1 = Le degré d'exposition ( $\text{h}\cdot\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),

V.2 = Le degré d'exposition ( $\text{h}\cdot\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) multiplié par la dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ),

V.3 = La concentration de Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) multipliée par la dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ),

V.4 = L'espèce de mousses soit *F. dalecarlica* = 0 et *P. riparioides* = 1.

Ces quatre paramètres expliquent 91,77 % de l'accumulation de Cd dans les mousses aquatiques. Les cinétiques d'accumulation ainsi que les équations linéaires de prédiction pour les deux espèces de mousses aquatiques sont illustrées aux figures 1 et 2. Les variables interactives ont été sélectionnées, néanmoins, il est important de souligner que la concentration de Cd dans l'eau, le temps d'exposition, la dureté de l'eau et l'espèce de mousses (variables simples)

**Tableau 5** Résumé des résultats de la régression multiple lors de la phase d'accumulation (n = 1 800).

**Table 5** Summary of multiple regression results during accumulation phase (n = 1 800).

Variables	R <sup>2</sup>	F	P
V.1	0,844	3 225,3	< 0,0001
V.2	0,066	438,7	< 0,0001
V.3	0,005	31,2	< 0,0001
V.4	0,003	25,5	< 0,0001

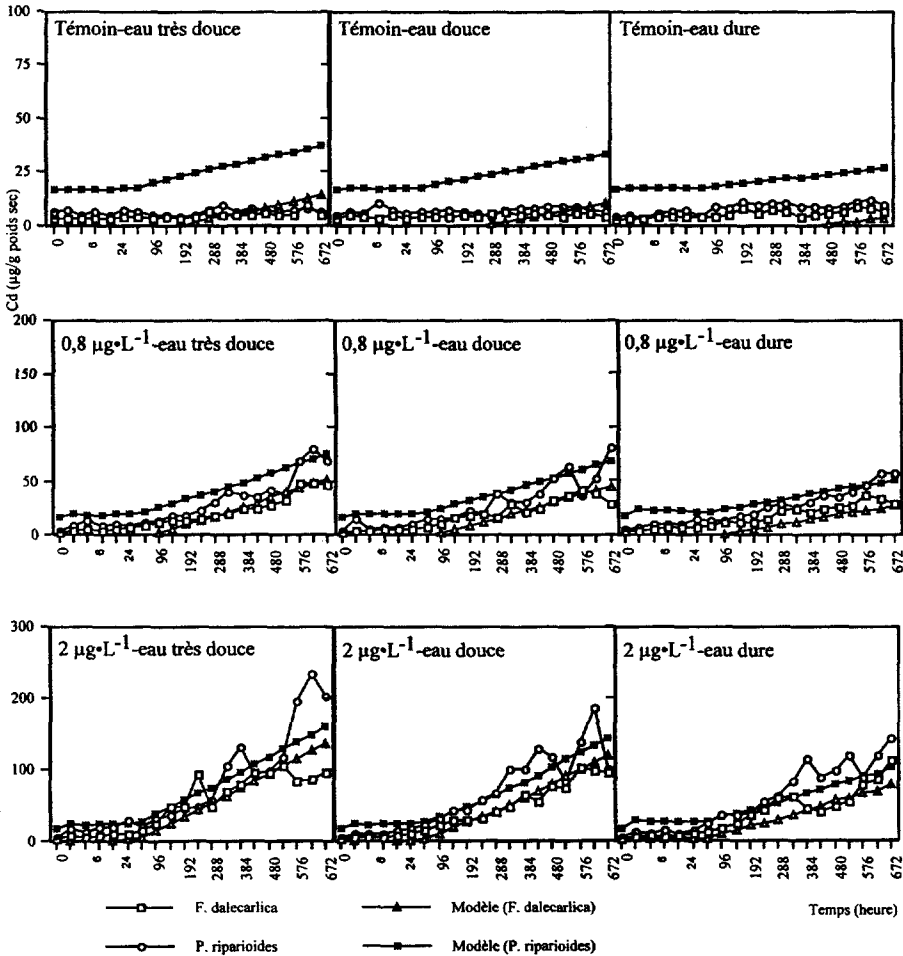
étaient les quatre facteurs expliquant l'accumulation du Cd des mousses dans la régression multiple avec l'usage des variables simples. Les variables interactives ont été sélectionnées préférablement, car leur niveau d'explication étaient plus grand (l'équation de la régression multiple avec l'utilisation des variables simples expliquait 63 % de la variation observée comparativement à 91 % lors de l'utilisation des variables interactives), et ce, en utilisant néanmoins toujours les mêmes quatre variables principales.

À l'observation des figures (*figures 1 à 4*), on note à quelques reprises des augmentations (pics) de Cd présent dans les mousses. Ces accumulations excessives ne proviennent pas de valeurs isolées, les pourcentages de variation des trois réplicats de chacun des pics ont été vérifiés et sont dans des gammes raisonnables. Par exemple, on note une accumulation de 904  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec de *F. dalecarlica* pour le réplicat de 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en eau très douce. Les triplicata de dosages ont donné respectivement 925, 904, et 884  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de poids sec, pour un pourcentage de variation de 4 %. Des erreurs de manipulations (contamination, mélange d'échantillonnage, mauvais lavage...) restent toujours possibles. Les valeurs ont été toutes gardées dans les graphiques car les pourcentages de variation sur les pics d'accumulation étaient acceptables. De plus, l'influence de ces quelques valeurs sur le nombre total de valeurs incluses dans l'équation reste négligeable.

Les valeurs moyennes et les écarts types des paramètres physicochimiques de l'eau des enceintes montrent que les conditions expérimentales sont demeurées relativement stables et bien contrôlées (*tableau 6*). Les écarts types lors de la phase d'élimination sont généralement plus élevés que lors de la phase d'accumulation à cause des fréquents changements d'eau.

Les FCR démontrent que l'élimination de Cd est lente (*tableau 7*). Les FAC étaient de l'ordre de 5,8 à 122,3 lors de l'accumulation (*tableau 4*), les FCR ne dépassent pas un facteur de 2 à l'élimination (*tableau 7*).

Les variables retenues pour prédire la concentration de Cd éliminée par les mousses selon la régression multiple par étape sont respectivement ; variable 1, la concentration de Cd dans l'eau ; variable 2, la concentration de Cd dans l'eau



**Figure 1** Cinétique d'accumulation de *F. dalecarlica* et *P. riparioides* ainsi que les équations linéaires de prédiction respectives pour le témoin et les concentrations de 0,8 et 2 µg·L<sup>-1</sup> de Cd (n = 1 800).  
*Accumulation kinetics for F. dalecarlica and P. riparioides and predictive linear equations respectively for control conditions and for concentrations of 0.8 and 2 µg·L<sup>-1</sup> Cd exposure (n = 1 800).*

multipliée par la dureté ; variable 3, le degré d'exposition variable 4, le temps d'exposition. Le tableau 8 contient un résumé des résultats concernant l'entrée des variables. Les coefficients de régression estimés par cette analyse déterminent l'équation suivante :

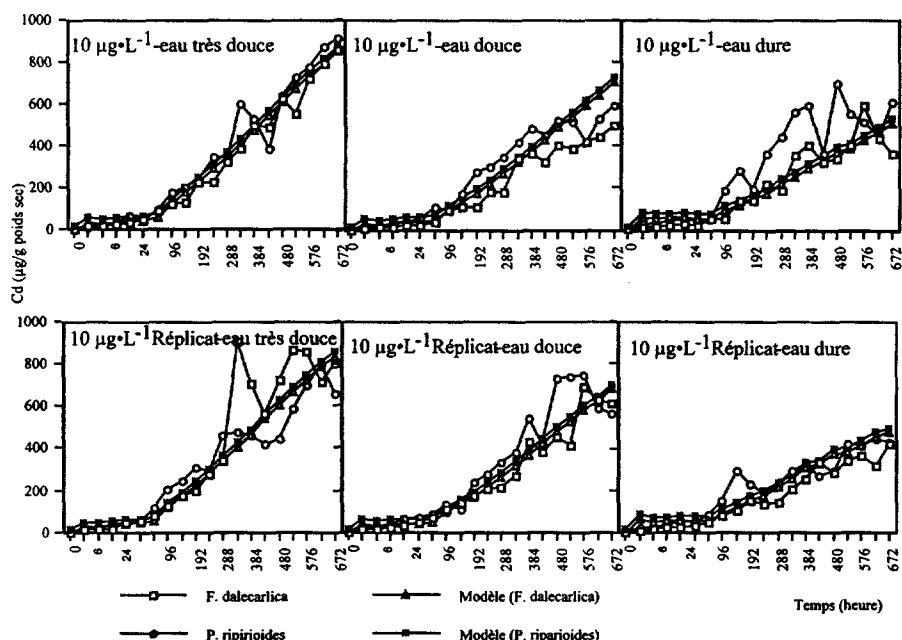
$$Y = 78,7562 + (177,9287 \cdot V.1) - (1,3906 \cdot V.2) + (0,2062 \cdot V.3) - (0,1909 \cdot V.4)$$

où : V.1 = La concentration de Cd (µg·L<sup>-1</sup>),

V.2 = La concentration de Cd (µg·L<sup>-1</sup>) multipliée par la dureté (mg·L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>),

V.3 = Le degré d'exposition (h·µg·L<sup>-1</sup>),

V.4 = Le temps d'exposition (h).



**Figure 2** Cinétique d'accumulation de *F. dalecarlica* et *P. riparioides* ainsi que les équations linéaires de prédiction respectives pour les répliqués de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd ( $n = 1\ 800$ ).

*Accumulation kinetics for F. dalecarlica and P. riparioides and predictive linear equations respectively for replications of  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd exposure ( $n = 1\ 800$ ).*

**Tableau 6** Les moyennes ( $\pm$  écarts types) des paramètres physicochimiques de l'eau lors de l'élimination ( $n = 45$  sauf  $n = 24$ ).

**Table 6** Mean values ( $\pm$  SE) of the water chemistry parameters during elimination phase ( $n = 45$ , except  $n = 24$ ).

Paramètres	Type d'eau		
	Eau très douce	Eau douce	Eau dure
Dureté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )*	$11,2 \pm 0,5$	$43,1 \pm 1,9$	$89,5 \pm 5,8$
Alcalinité ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )*	$86,0 \pm 9,8$	$86,4 \pm 8,7$	$89,7 \pm 10,5$
pH	$7,39 \pm 0,09$	$7,38 \pm 0,08$	$7,42 \pm 0,10$
Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$483 \pm 73$	$537 \pm 66$	$596 \pm 51$
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$16,5 \pm 0,6$	$16,3 \pm 0,6$	$16,1 \pm 0,9$
% $\text{O}_2$ dissous	$102 \pm 5$	$100 \pm 4$	$98 \pm 4$

Ces quatre paramètres expliquent 70,6 % de l'élimination de Cd dans les mousses aquatiques. Les cinétiques d'élimination ainsi que les équations linéaires de prédiction pour les deux espèces de mousses aquatiques sont illustrées aux figures 3 et 4.

**Tableau 7** FCR selon l'exposition nominale subie préalablement et le type de dureté.**Table 7** RCF based on previous nominal contamination and water hardness.

Contamination de Cd ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Type de dureté	FCR <i>F. dalecarlica</i>	FCR <i>P. riparioides</i>
Témoïn	très douce	–	–
0,8	très douce	1,6	1,4
2	très douce	1,0	1,7
10	très douce	1,4	1,8
10	très douce	1,3	1,2
Témoïn	douce	–	–
0,8	douce	0,9	1,9
2	douce	1,4	0,9
10	douce	1,2	1,8
10	douce	1,3	1,3
Témoïn	dure	–	–
0,8	dure	1,4	1,4
2	dure	1,6	1,6
10	dure	1,1	1,9
10	dure	1,6	1,2

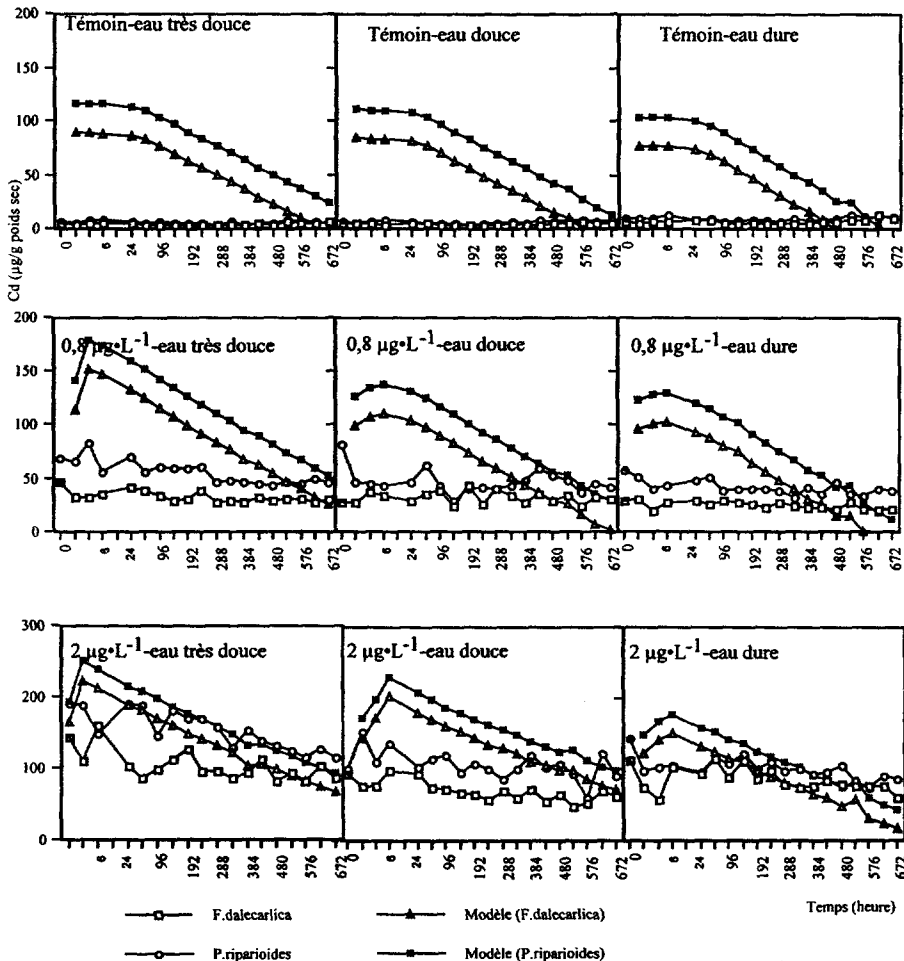
**Tableau 8** Résumé des résultats de la régression multiple lors de la phase d'élimination ( $n = 1\ 800$ ).**Table 8** Summary of multiple regression during elimination phase ( $n = 1\ 800$ ).

Variabes	R <sup>2</sup>	F	P
V.1	0,570	739,9	< 0,0001
V.2	0,083	142,2	< 0,0001
V.3	0,040	77,4	< 0,0001
V.4	0,013	25,8	< 0,0001

### 3 – DISCUSSION

Tout au long des études, les mousses ont mis en évidence leur potentiel à titre de capteur des ions métalliques Cd. Les FAC ont démontré une gradation de l'accumulation du Cd à une concentration donnée mais à différentes duretés. Ainsi, pour une même concentration de Cd, l'accumulation totale des mousses est inversement proportionnel avec l'augmentation de la dureté pour la majorité des situations expérimentales. Les résultats démontrent que dans près de 63 % des cas, les FAC diminuent, pour une concentration, lorsque la dureté de l'eau passe de très douce, douce, puis à dure et 75 % des cas démontrent une diminution des FAC lorsque la dureté de l'eau passe de l'eau très douce à dure.

L'accumulation et l'élimination des métaux dans les bioindicateurs ne sont généralement pas des phénomènes linéaires. En effet, l'accumulation et l'élimination tendent vers l'équilibre avec le temps, c'est le plateau d'accumulation (MOUVET, 1987). Néanmoins, bien qu'à long terme ces cinétiques ne soient pas

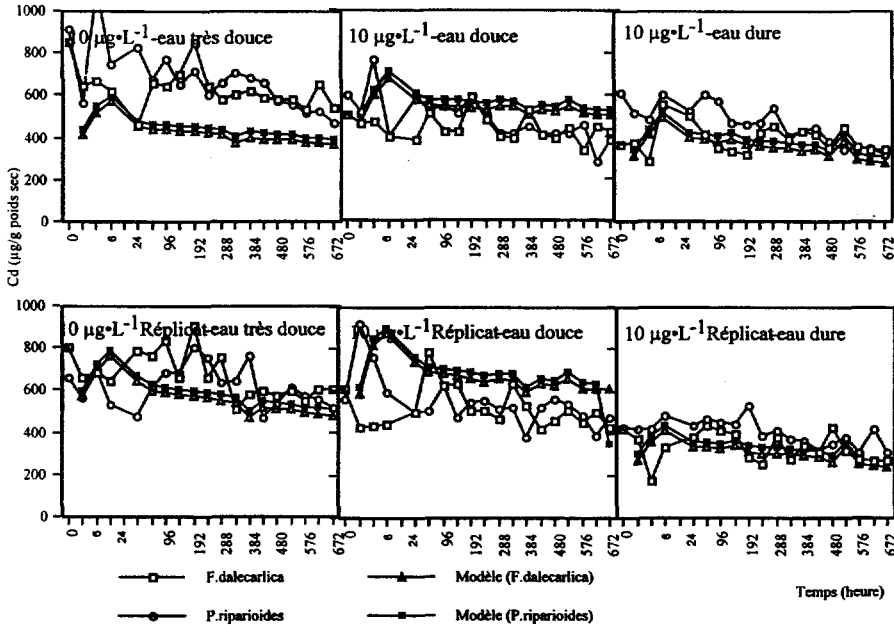


**Figure 3** Cinétique d'élimination de *F. dalecarlica* et *P. riparioides* ainsi que les équations linéaires de prédiction respectives pour le témoin et les concentrations de 0,8 et 2 µg·L<sup>-1</sup> de Cd (n = 1 800).

*Elimination kinetics for F. dalecarlica and P. riparioides and predictive linear equations respectively for control conditions and for concentrations of 0.8 and 2 µg·L<sup>-1</sup> Cd exposure (n = 1 800).*

linéaires, l'accumulation et l'élimination de Cd dans cette étude le sont quasi restées durant toute la période d'étude (672 h). Selon MOUVET (1987) et CLAVERI (1995), 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 ce que l'on est susceptible d'observer dans la nature et pour une échelle de temps réduite. C'est le cas dans cette expérience où les mousses n'ont pas atteint le niveau d'équilibre. Pour ces raisons, nous avons utilisé la régression multiple linéaire.

L'équation linéaire de prédiction de l'accumulation indique que le principal paramètre responsable de l'accumulation de Cd par les mousses aquatiques est



**Figure 4** Cinétique d'élimination de *F. dalecarlica* et *P. riparioides* ainsi que les équations linéaires de prédiction respectives pour les répliquats de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd ( $n = 1\ 800$ ).

*Elimination kinetics for F. dalecarlica and P. riparioides and predictive linear equations respectively for replications of  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd exposure ( $n = 1\ 800$ ).*

le degré d'exposition. Il démontre que l'accumulation de Cd par les mousses est d'abord influencée par la concentration de Cd dans l'eau mais dépend également du temps d'exposition des bryophytes à cette concentration. Ainsi, des concentrations en Cd plus fortes nécessitent un temps d'exposition plus faible pour obtenir le même degré de contamination dans les mousses, et vice versa.

La deuxième variable est l'effet de la dureté de l'eau en interaction avec le degré d'exposition. Le niveau de contamination observé dans les mousses ne dépend pas uniquement de la concentration de Cd dans l'eau et du temps de cette exposition (degré d'exposition), la dureté de l'eau module également l'accumulation observée dans les mousses. Cette variable est négative, ainsi plus la dureté augmente, plus le degré d'exposition doit être augmenté pour obtenir un même niveau de contamination dans la mousse. Ce fait démontre l'impact des ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  sur l'accumulation des mousses.

L'impact de la dureté résulterait de la disponibilité ou du choix préférentiel des sites liant des plantes pour les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ , réduisant ainsi le nombre de sites disponibles pour le Cd. GAGNON *et al.* (1996) ont démontré que la dureté de l'eau influençait significativement les vitesses d'accumulation de Cd dans les mousses. Les vitesses d'accumulation lors des expériences réalisées en eau très douce ( $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) étaient significativement plus grandes qu'en eau dure ( $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ).



Il est également possible que la dureté de l'eau ait peu d'impact sur le taux initial de Cd bioaccumulé par les mousses, mais que le Cd total accumulé durant toute la période d'exposition par les bryophytes soit plus important en eau très douce. Ces résultats s'apparenteraient aux données observées par KINKADE et ERDMAN (1975) concernant l'influence de la dureté de l'eau sur l'accumulation de Cd par *Nitella flexilis* (algue) et *Elodea canadensis* (plante vasculaire). Dans cette recherche, le taux initial en deux jours d'accumulation de Cd est plus rapide en eau dure, mais la concentration totale de Cd intégrée dans ces espèces au bout de 21 jours est plus grande en eau douce.

La dureté semble constituer un facteur de moindre importance dans la régression (faible pourcentage d'explication), mais il n'en est rien. En effet, rappelons que les régressions ont été faites avec les données du temps 0 jusqu'au temps 672 h. L'importance de la dureté de l'eau est plus faible au début de l'expérience, mais prend de l'ampleur avec le temps, phénomène que la régression multiple explique mal. Les FAC démontrent bien ce phénomène, ils ne comparent que les temps initiaux avec les temps finaux. Il y a une différence de l'accumulation totale de Cd dans les mousses pour une concentration donnée mais à différentes duretés.

La dureté de l'eau et la concentration de Cd constituent la troisième variable de l'équation et évoquent probablement l'influence de la dureté de l'eau sur la biodisponibilité de Cd pour les mousses. Cette variable peut expliquer également que l'augmentation de la concentration de Cd dans l'eau diminue l'influence de la dureté de l'eau sur l'accumulation totale du Cd dans les mousses. L'impact de la dureté sur l'accumulation de Cd serait moindre à mesure que la concentration de Cd dans l'eau augmente.

Enfin, l'espèce de mousses utilisée influence significativement l'accumulation de Cd dans les bryophytes. En effet, l'équation de prédiction identifie une accumulation supérieure de Cd de  $23 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  de poids sec chez *P. riparioides*, fait déjà observé par ANDRÉ et LASCOMBE (1987) et MOUVET (1987). Cette variable, bien que faiblement significative, devient importante lorsque la contamination de Cd dans l'eau est faible. L'accumulation totale de Cd est plus faible et la valeur d'accumulation supérieure de *P. riparioides* prend plus d'importance. Il y a peu d'explication dans la littérature sur le fait que *P. riparioides* accumule d'avantage. Néanmoins, ces feuilles semblent plus petites et la plante plus ramifiée, ce qui pourrait lui conférer un rapport surface/volume plus grand, donc de plus grande surface d'absorption.

Les résultats de FCR ont démontré que le phénomène d'élimination est lent. Au cours de la même période de temps, les mousses aquatiques ont accumulé beaucoup plus de Cd qu'elles en ont éliminé par la suite. Étant donné que les mousses accumulent plus rapidement les métaux qu'elles ne les éliminent, elles présentent un effet mémoire des contaminations (MOUVET, 1986; MOUVET *et al.* 1993), un avantage essentiel pour l'étude des contaminations ponctuelles et/ou sporadiques. Les FCR sont tous du même ordre de grandeur, et ce, indépendamment de la dureté de l'eau ou de la contamination précédemment subie par les mousses.

Le relargage est un phénomène beaucoup plus lent que l'accumulation (BROWN et BECKETT, 1985; MOUVET, 1986, 1987; KELLY *et al.*, 1987; MERSCH *et al.*, 1993b; MOUVET *et al.*, 1993). Selon CLAVERI (1995), cela s'explique par la localisation des métaux dans la mousse en trois fractions distinctes : (1) une fraction intercellulaire correspondant aux métaux présents dans les espaces libres de

la paroi cellulaire, (2) une fraction échangeable correspondant aux métaux adsorbés dans les structures surfaciques de la paroi et (3) une fraction résiduelle, difficilement échangeable, dont au moins une partie serait localisée dans la cellule. La somme des fractions intercellulaires et échangeables correspond à la fraction réversible, et la fraction résiduelle correspond à la fraction irréversible, difficilement éliminée.

La régression linéaire pour le relargage indique que la concentration de Cd dans l'eau est le principal paramètre qui contrôle l'élimination de Cd par les mousses aquatiques. À cet effet, rappelons que les bryophytes cherchent à atteindre un niveau d'équilibre avec le milieu, puisque le Cd n'est pas un élément régulé et essentiel (LYMBURNER, 1974 ; ROBINSON et RYAN, 1986). L'équation démontre une légère accumulation en début du relargage. Les mousses éliminent beaucoup de Cd en début de la phase de relargage au point de faire augmenter la concentration de Cd dans l'eau. L'équation traduit donc l'élimination massive de Cd par de l'accumulation, car il y a des concentrations mesurables de Cd dans l'eau. Ce phénomène est toutefois temporaire.

L'élimination est peu influencée par la dureté de l'eau. Selon Claveri (1995), l'élimination se produit par l'inversion d'un gradient de diffusion lorsque le milieu n'est plus contaminé en Cd. Lors de l'élimination, les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  présents dans l'eau influencent très peu la libération du Cd par les mousses, contrairement à ce qui prévaut lors de la phase d'accumulation alors que les ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  font compétition au Cd pour les sites d'absorption dans la mousse. Néanmoins, la concentration de Cd en interaction avec la dureté de l'eau entrent dans la régression multiple. Il semble que plus la dureté augmente, plus le relargage est rapide. Cette variable peut être expliquée par le fait que soumises à une dureté plus forte, les mousses ont accumulé moins de Cd, elles sont donc moins contaminées et relarguent plus facilement.

Le degré d'exposition influence l'élimination de Cd par les mousses. Cette variable négative démontre que plus le degré d'exposition est long, plus le relargage sera long. Cela découle du fait qu'un degré d'exposition plus élevé et long entraîne une plus forte contamination de Cd dans les mousses.

Le temps d'exposition est moins important durant l'élimination comparativement à celui de l'accumulation, pour le même temps d'étude considéré (28 jours). Ainsi, l'élimination est très lente, une étude de plus longue durée aurait sans doute démontrée que ce facteur prend de l'importance lorsqu'on laisse plus de temps aux mousses pour éliminer le Cd accumulé. Néanmoins, bien que peu significatif, l'équation démontre que plus le temps d'élimination est long, plus le relargage de Cd par les mousses est élevé.

Les deux régressions multiples permettent d'estimer la concentration de Cd retrouvée dans l'eau à partir du Cd dans les mousses et de données physicochimiques. Cependant, comparativement aux études *in vivo*, les études réalisées dans une eau reconstituée en laboratoire entraînent une surestimation de l'importance quantitative de l'accumulation par les mousses (MOUVET, 1987 ; MERSCH *et al.*, 1993b). Une plus grande biodisponibilité de Cd, peu de matières organiques dissoutes et en suspension expliquent que l'accumulation *in vitro* soit plus élevée qu'*in situ* (MOUVET, 1985). Néanmoins, même si les équations linéaires s'avèrent peu prédictives des valeurs observées en milieu naturel, leur utilisation a permis d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes expliquant l'absorption et la libération du Cd par les mousses aquatiques.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le Dr Antoine Aubin pour ses commentaires et son aide aux traitements statistiques, le Dr Monique Lacroix (Institut Armand Frappier) pour le prêt d'un spectrophotomètre. Cette étude a été réalisée suite à la contribution financière apportée par le ministère de l'Environnement et de la faune du Québec.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), 1987. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, vol. 11.04.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition, APHA, Washington, D.C.
- ANDRÉ B., LASCOMBE C., 1987. Comparaison de deux traceurs de la pollution métallique des cours d'eau : les sédiments et les bryophytes. *Sci. Eau*, 6(2), 225-249.
- 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). En900140 QEN/QE/67/1.
- 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. En910345 QEN/QE/72/1.
- BROWN D.H., BECKETT R.P., 1985. Intracellular and extracellular uptake of cadmium by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. *Ann. Bot.(Lond.)*, 55, 179-188.
- 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 (MIM). Thèse, Centre de Recherches Écologiques, Université de Metz, Metz, France.
- ENVIRONNEMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 1975. Methods for acute toxicity tests with fish, macroinvertebrates, and amphibians. Springfield, National technical information service (No EPA-660/3-75-009).
- GAGNON C., BELLEMARE S., VAILLANCOURT G., PAZDERNIK L., 1996. Accumulation et élimination de Cd par deux mousses aquatiques en conditions contrôlées : Influence de la dureté de l'eau, de l'alcalinité et du pH. Direction de la coordination de la recherche, Ministère de l'environnement et de la faune du Québec, Direction de l'information et de la coordination de la recherche, Québec, N/Dossier : 3336.13.93.15.
- KELLY M.G., GIRTON C., WHITTON B.A., 1987. Use of moss-bags for monitoring heavy metals in rivers. *Water Res.* 21(11), 1429-1987.
- KINKADE M.L., ERDMAN H.E., 1975. The influence of hardness components calcium and magnesium in water on the uptake and concentration of cadmium in a simulated fresh water ecosystem. *Environ. Res.* 10(2), 308-313.
- 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).
- MARIGOMEZ J.A., IRELAND M.P., 1989. Accumulation, distribution and loss of cadmium in the marine prosobranch *Littorina littorea* (L.). *Sci. Total Environ.*, 78, 1-12.

- MERSCH J., DUBOST N., PIHAN J.C., 1993a. Comparaison de plusieurs supports analytiques inertes et biologiques pour apprécier la contamination métallique de la retenue du site électronucléaire de Cattenom, France. *Ann. Limnol.*, 29(3-4), 325-337.
- MERSCH J., MORHAIN E., MOUVET C., 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.
- MOUVET C., 1985. The use of aquatic bryophytes to monitor heavy metals pollution of freshwater as illustrated by case studies. *App. Limnol.*, 2, Toxicity (Verein Limnol.) 2420-2425.
- MOUVET C., 1986. Métaux lourds et mousses aquatiques, synthèse méthodologique. Laboratoire d'Écologie, Univ. Metz.
- MOUVET C., 1987. Accumulation et relargage de plomb, zinc, cadmium, chrome et cuivre par des mousses aquatiques en milieu naturel et au laboratoire. Rapport de l'agence de Rhône-Méditerranée-Corse, 31, rue Jules Guesde, F-69310 Pierre-Bénite.
- MOUVET C., 1991. Métaux lourds et mousses aquatiques, standardisation des aspects analytiques. Service géologique national, France.
- MOUVET C., MORHAIN E., SUTTER C., COUTURIEUX N., 1993. Aquatic mosses for the detection and follow-up of accidental discharges in surface waters. *Water Air Soil Pollut.*, 66, 333-348.
- NORUSIS M.J., 1983. Introductory statistics guide, SPSSX. Illinois McGraw-Hill.
- PICKERING D.C., PUJA I.L., 1969. Mechanism for the uptake of zinc by *Fontinalis antipyretica*. *Physiol. Plant.*, 22, 653-661.
- ROBINSON W.E., RYAN D.K., 1986. Metal interactions within the kidney, gill, and digestive gland of the hard clam, *Mercenaria Mercenaria*, following laboratory exposure to cadmium. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 15, 23-30.
- SAMSON G., VAILLANCOURT G., PAZDERNIK L., 1995. The kinetics of cadmium bioaccumulation by two aquatic mosses indigenous to Québec. WM95, « HLW, LLW, mixed wastes and environmental restoration - Working towards a cleaner environment ». Tucson, CD-ROM Acta.
- SAY P.J., WHITTON B.A., 1983. Accumulation of heavy metals by aquatic mosses: *Fontinalis antipyretica* Hedw. *Hydrobiologia*, 100, 245-260.
- WEHR J.D., 1983. Accumulation of heavy metals by aquatic bryophytes in streams and rivers in Northern England. Thèse de Doctorat, Université de Durham, Durham, Angleterre.
- WEHR J.D., WITTON B.A., 1983. Accumulation of heavy metals by aquatic mosses. 2 - *Rhynchostegium riparioides*. *Hydrobiologia*, 100, 261-284.
- WELLS J.M., BROWN D.H., 1990. Ionic control of intracellular and extracellular Cd uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. *New Phytol.*, 116, 541-553.