

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**DYNAMIQUE ET BIODISPONIBILITE DES ÉLÉMENTS NUTRITIFS
ET MÉTALLIQUES DANS LES BOUES DÉCONTAMINÉES**

Par

Driss Barraoui
M.Sc. Chimie
B.Sc. Chimie

Thèse présentée
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Monsieur Antoine Karam Université Laval
Examineur Externe	Monsieur Adrien N'Dayegamiye IRDA
Examineur Interne	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE
Directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Monsieur Michel Labrecque Jardin Botanique de Montréal

Décembre 2006

© Droits réservés de Driss Barraoui



REMERCIEMENTS

Au terme de cette recherche, je ne trouve pas assez de mots pour garnir d'éloges mon directeur de recherche, le professeur Jean-François Blais. J'ai eu la chance non seulement de profiter de ses compétences scientifiques, mais aussi de trouver en lui une personne-ressource qui m'a soutenu à chaque fois que je traversais l'un de mes innombrables moments difficiles. Du fond du cœur, merci Jean-François.

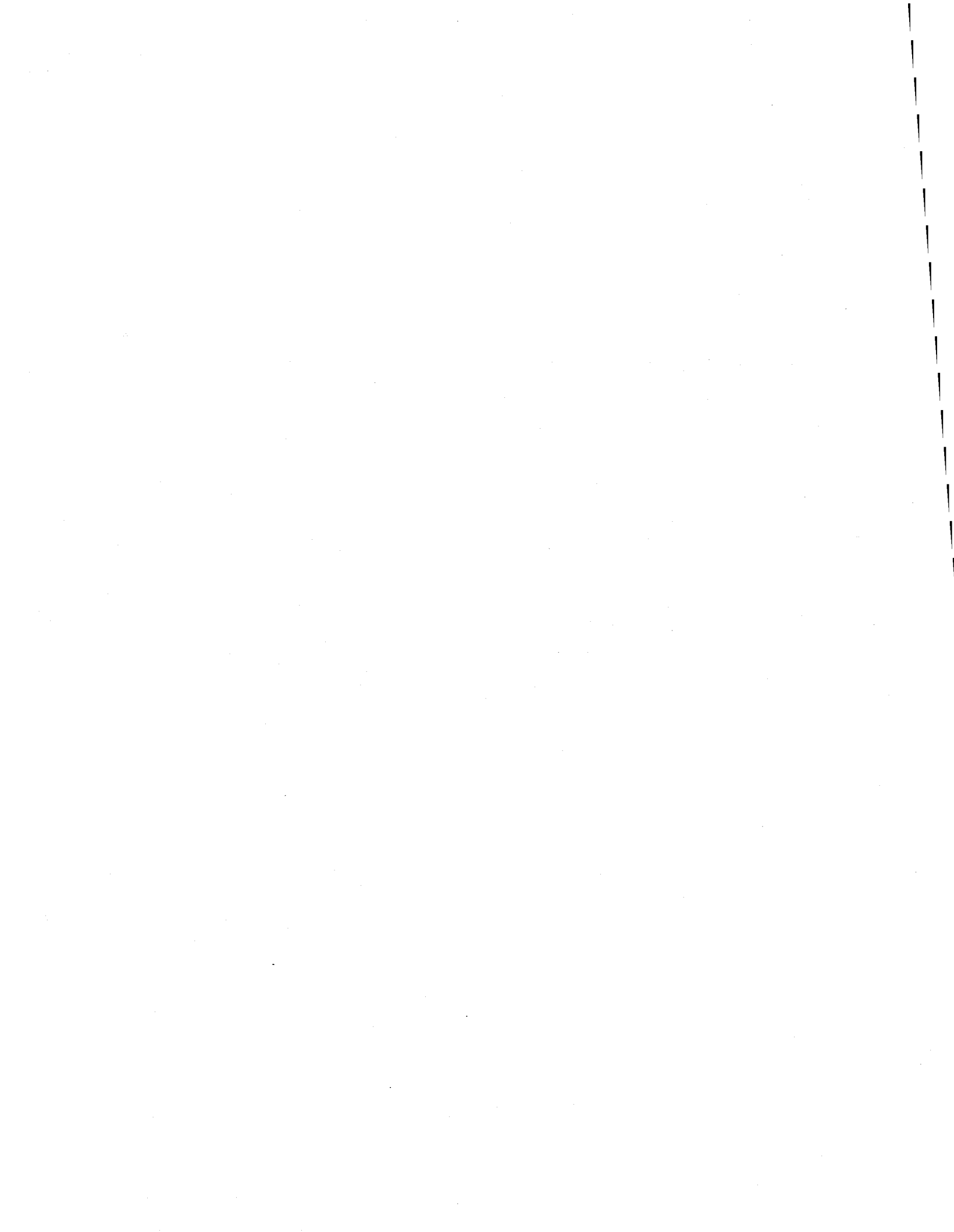
Avec autant d'émotion, je désire exprimer ma sincère gratitude à mon co-directeur de recherche, Monsieur Michel Labrecque, qui n'a jamais cessé de m'écouter, de m'orienter et de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail. Merci beaucoup, Michel.

Je ne laisserai pas passer cette occasion sans exprimer mes remerciements à Monsieur Gabriel Teodorescu et Monsieur Stéphane Daigle de l'IRBV, ainsi qu'à Madame Danielle Leblanc et Madame Myriam Chartier de l'INRS-ETE, pour l'aide qu'ils m'ont fournie.

J'aimerais adresser mes vives gratifications au professeur Antoine Karam de l'Université Laval, au docteur Adrien N'Dayegamiye de l'IRDA et au professeur Guy Mercier de l'INRS-ETE, pour avoir bien voulu examiner et évaluer cette thèse.

Je désire remercier aussi l'INRS-ETE ainsi que les organismes "CRSNG", "FCAR" et "Chapitre Saint-Laurent" pour leurs soutiens financiers pour la réalisation de cette thèse.

Finalement, nombreuses sont les personnes à qui je témoigne ma reconnaissance car elles ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.



DÉDICACE

Je dédie le fruit de cette recherche :

- à la mémoire de mon père et de mon frère, décédés lors de la réalisation de ce travail;
- à mon épouse et à mes enfants Houda et Ilyas, qui ont supporté mes longues absences, ainsi qu'à mon neveu Hatim;
- à ma mère, ma sœur, mon frère, mes neveux et nièces, pour leur encouragement;
- à ma belle-famille, y compris Hassan R., pour leur soutien moral;
- à tous ceux et celles qui défendent ardemment les causes environnementales;
- aux futurs enfants de demain, qui sont signe de l'espoir.

PRÉFACE

Cette recherche a été réalisée dans le but de développer de nouvelles connaissances sur les propriétés fertilisantes et l'innocuité environnementale des boues d'épuration ayant subi un procédé de décontamination par voie chimique. Une bonne partie des connaissances acquises dans le cadre de cette thèse ont d'ailleurs fait l'objet de divers articles soumis à des revues scientifiques internationales :

Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part I: effects on sludge quality and leaching of chemicals. *Bioresource Technol.* (article accepté le 18 janvier 2007).

Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part II: effects on maize growth and bioaccumulation of metals. *Bioresource Technol.* (article accepté le 18 janvier 2007).

Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) Decontamination of sewage sludge spiked with Cd, Cu and Zn: Sludge quality and distribution of metals in the "soil-plant-water" system. *Can. J. Plant Sci.* (soumis le 04 octobre 2006).

Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) Effect of decontamination of spiked sludge on maize growth, bioaccumulation and leaching of metals. *Can. J. Plant Sci.* (soumis le 04 octobre 2006).

RÉSUMÉ

L'épandage agricole des boues issues des stations d'épuration des eaux usées permet de disposer de ces sous-produits, tout en tirant profit de leur potentiel fertilisant. Les quantités souvent élevées de métaux dans ces boues ainsi que l'épandage cumulatif de ces dernières peut toutefois nuire au milieu naturel. Dans ce contexte, l'INRS-ETE a développé de nouvelles technologies de décontamination des boues d'épuration, incluant le procédé METIX-AC qui est présenté dans cette thèse. Les boues ainsi traitées gardent un bon potentiel fertilisant, et renferment moins de métaux, d'organismes pathogènes et d'odeurs.

Cependant, aucune étude ne s'est encore penchée sur la qualité agro-environnementale des boues décontaminées par ledit procédé. Ainsi, cette recherche visait à vérifier si les boues décontaminées, en comparaison à celles non décontaminées, sont mieux valorisables, et ce, dans un esprit de développement durable de l'agriculture.

La recherche s'est déroulée en deux phases. Une 1^{ère} phase, où quatre différentes boues (dites du lot 1) ont été testées. Ces boues sont issues des stations d'épuration des eaux usées de la Communauté Urbaine de Montréal (boue CUM), de la Communauté Urbaine de Québec (boue CUQ), de la ville de Haute-Béancour (boue Béancour) et de la papetière Daishowa (boue Daishowa). Durant la 2^{ème} phase, deux boues (dites du lot 2) ont été testées, soient celles de la CUM et de Béancour. Les boues des lots 1 et 2 ont été testées avant et après leur décontamination par le procédé METIX-AC. Une partie des boues du lot 2 ont été dopées par Cd, Cu, Zn ou "Cd+Cu+Zn", pour atteindre les teneurs nominales respectives de 100, 3000 et 5000 mg kg⁻¹ en ces trois métaux. Quelques boues décontaminées du lot 2 (non dopées et dopées par "Cd+Cu+Zn") ont aussi subi une étape de lavage pour vérifier la possibilité d'en extraire davantage de métaux. L'ensemble des résultats obtenus est réparti ci-dessous en six parties.

La 1^{ère} partie de résultats concerne l'étude de l'effet de la décontamination sur la qualité des boues. Il a été montré que le procédé METIX-AC génère des boues ayant de bons niveaux de nutriments ($N \geq 2\%$, $P \geq 1\%$, $K \geq 0,3\%$, $Ca \geq 1,9\%$ et $Mg \geq 0,6\%$). Une certaine hausse a été notée pour Fe et S, vu qu'ils ont été inévitablement apportés par les produits chimiques (acide sulfurique et chlorure ferrique) nécessaires à la décontamination des boues. Pour les métaux, de bons taux d'enlèvement ont été obtenus : 5-44, 38-87, 0-74, 29-65 et 52-76%, respectivement pour Al, Cd, Cu, Mn et Zn. Le Cr, le Ni et le Pb sont, par contre, peu éliminés des boues.

La 2^{ème} partie de résultats se rapporte à l'étude de l'effet du dopage des boues du lot 2 par les métaux sur l'efficacité du procédé METIX-AC. Il a été observé que malgré une forte charge métallique initiale, ledit procédé décontamine bien les boues, et l'enlèvement est même souvent amélioré. Ainsi, l'extraction de Cd, Cu et Zn à partir de la boue CUM a été augmentée d'un taux compris entre 24 et 35%, suite à son dopage, pour atteindre des extractions respectives de 88, 79 et 81%. Avec la boue Béancour, les extractions maximales de Cd, Cu et Zn sont passés respectivement de 77 à 88%, 74 à 81% et 76 à 89%. L'enlèvement d'autres métaux (Al, Cr, Mn et Ni) a été sensiblement accru, surtout avec la boue CUM. Les résultats ont aussi montré que le type de boue affecte l'extraction de Cd et Zn, alors que dans le cas de Cu, l'extraction dépend principalement de sa teneur initiale et du potentiel d'oxydoréduction du milieu.

La 3^{ème} partie de résultats concerne l'étude de l'effet de l'étape additionnelle du lavage sur le rendement global d'extraction des métaux à partir d'un sous groupe de boues du lot 2 (celles non dopées et dopées par les trois métaux). Une différence a été notée lors de ce lavage, selon que les boues ont été préalablement dopées ou non par "Cd+Cu+Zn". Ainsi, un supplément de métaux a été extrait suite au lavage des boues décontaminées, mais de manière supérieure pour les boues préalablement dopées que celles non dopées. Les suppléments ainsi extraits étaient de 45, 30 et 42%, respectivement pour Cd, Cu et Zn dans la boue CUM ou de 25, 42 et 58% dans la boue Bécancour. Le lavage des boues de Bécancour dopées et décontaminées a permis un enlèvement additionnel de 13, 29 et 10%, respectivement pour Al, Cr et Mn.

La 4^{ème} partie de résultats est reliée à l'étude de l'effet de la décontamination/lavage sur la spéciation de Cd, Cu et Zn dans le sous-groupe de boues du lot 2 cité ci-dessus. Il a été observé qu'en absence de dopage, Cd et Zn sont liés aux oxydes puis à la phase cristalline. Cu est surtout fixé à la matière organique, s'il est peu concentré (cas de la boue CUM) ou à la phase cristalline, s'il est très concentré (cas de la boue Bécancour). Le dopage et la décontamination/lavage des boues diminuent le niveau de presque toutes les fractions de Cd, Cu et Zn, mais les phases les plus représentées précitées sont restées les mêmes. Au moment où le dopage des boues augmente la part des fractions biodisponibles, la décontamination/lavage permet une nette diminution dans le cas de la boue Bécancour, à l'inverse de ce qui a été observé avec la boue CUM.

Ces quatre premières parties permettent de ressortir l'intérêt de décontaminer (et éventuellement de laver) les boues avant leur usage. En effet, le degré d'introduction des métaux dans le sol est très abaissé (plus de 74, 50 et 78%, respectivement pour Cd, Cu et Zn). Aussi, Cu et Zn sont si bien extraits qu'il devient possible d'épandre une boue préalablement interdite (exemple de la boue Bécancour qui renferme trop de Cu). L'extraction de Cd connaît une certaine limitation à très fort dopage. Les analyses de spéciation démontrent un autre intérêt du procédé testé, à savoir que la décontamination/lavage réduit surtout la part des fractions disponibles des métaux.

La 5^{ème} partie du travail concerne l'étude de la croissance du maïs (*Zea mays*, hybride G-4011) cultivé en pots, sous serre, en présence de boues non décontaminées, décontaminées ou décontaminées/lavées (lot 2). À l'exception de la boue Daishowa (lot 1), ni la décontamination ni le lavage des boues n'affectent négativement la croissance du maïs. Quelques boues décontaminées, surtout celle de Bécancour, ont même conduit à de meilleurs résultats : émergence plus rapide de l'inflorescence mâle et des épis, meilleures dimensions des épis, plus de biomasse et de grains produits. Ceci peut être lié, entre autres, à l'amélioration de la capacité de rétention de l'eau par le sol. Seulement 17% de l'eau d'irrigation percole des pots amendés par des boues décontaminées, contre 35% pour le contrôle. Aussi, vu que les boues du lot 1 ont été testées à deux doses (équivalents de 80 et 160 kg ha⁻¹ de N_{disponible}), la double dose améliore les paramètres précités. Même avec cette hausse de doses ou les forts dopages de boues du lot 2 (testées à la seule dose de 45 g pot⁻¹), aucun signe de toxicité n'était visible sur les plantes.

Les résultats de la 6^{ème} partie concernent l'étude de la bioaccumulation des métaux et le lessivage des nutriments et des métaux, lors de l'ajout des différentes boues. Concernant la bioaccumulation des métaux, elle n'a pas été accentuée, mais elle a souvent été réduite suite à l'usage de boues décontaminées. Des calculs ont aussi montré que les coefficients de transfert ainsi que les concentrations des métaux dans les tissus végétaux étaient faibles, ne dépassant pas

les seuils de toxicité rapportés par la littérature. Ceci est le cas même avec les boues dopées et non décontaminées (lot 2).

Pour ce qui du lessivage des nutriments (N, P, K, Ca, Mg, S), il a été noté une diminution suite à l'usage des boues CUM, CUQ et Bécancour décontaminées. Durant la période de forte croissance des plants de maïs, l'ajout des formes décontaminées des boues, excepté celle de Daishowa, permet de minimiser le lessivage des nutriments, comme cela a été cité ci-dessus pour la perte des eaux d'irrigation. D'ailleurs, le lessivage de plusieurs éléments chimiques était bien corrélé avec le volume d'eau drainée et/ou le carbone organique dissout. Des résultats opposés ont cependant été notés entre les deux séries expérimentales pour les composés azotés : durant la première expérimentation, NH_4^+ a drainé plus que NO_3^- , surtout en présence de boues non décontaminées. Probablement que la cinétique de l'ammonification de l'azote dans le sol a dépassé celle de la nitrification. Cependant, le niveau de NO_3^- dans les eaux de drainage n'a globalement pas excédé la norme de 10 mg L^{-1} , laquelle est exigée pour l'eau potable.

Concernant le lessivage des métaux, il a augmenté suite à la hausse des doses de boues (lot 1), alors que la décontamination de toutes les boues (lots 1 et 2) a généralement eu un effet opposé. Le suivi de la variation temporelle du lessivage des métaux a indiqué que Cd a augmenté progressivement pour atteindre un maximum, avant de diminuer plus ou moins fortement vers la fin du cycle, alors que dans le cas de Cu et Zn, une diminution graduelle a été notée. En aucun cas, les concentrations mesurées de métaux n'ont excédé les normes de qualité des eaux. Par exemple, Zn est resté inférieur au seuil de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$, qui est jugé potentiellement critique pour les poissons des eaux douces.

En combinant les données de bioaccumulation et de lessivage, le calcul du bilan de répartition massique des métaux de dopage a révélé que pour tous les traitements (y compris les contrôles), plus de 97% des quantités initiales de Cd, Cu et Zn demeurent dans le sol. L'usage des boues décontaminées réduit parfois significativement la part des métaux retenus dans le sol, ce qui s'accompagne parallèlement par un peu plus de lessivage dans l'eau de drainage.

En guise de conclusion, en étant pionnière en son genre, cette recherche laisse présager l'intérêt agro-environnemental de la décontamination des boues par le procédé METIX-AC. En effet, grâce aux niveaux satisfaisants en fertilisants et vu les moindres teneurs en métaux, les boues ainsi décontaminées semblent permettre un développement agricole plus sécuritaire, et par conséquent plus durable. Cependant, il faudrait mener davantage de recherches similaires, notamment à l'échelle parcellaire, pour confirmer éventuellement les résultats obtenus présentement.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
DÉDICACE	V
PRÉFACE	VII
RÉSUMÉ	IX
TABLE DES MATIÈRES	XIII
LISTE DES TABLEAUX	XIX
LISTE DES FIGURES	XXI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	3
1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Problématique de la gestion des biosolides.....	3
1.1.1 Historique des biosolides	4
1.1.2 Survol des procédés d'assainissement des eaux usées	6
1.1.3 Procédés de traitement des biosolides	8
1.1.4 Modes de disposition et valorisation des biosolides	17
1.1.5 Agriculture durable et valorisation agricole des biosolides	18
1.1.6 Visions sociétales et réglementations de l'usage agricole des biosolides	29
1.2 Problématique des métaux lourds dans l'environnement	39
1.2.1 Occurrence, contamination et mouvement des métaux dans les sols	40
1.2.2 Potentiel de contamination des eaux par les métaux	44
1.2.3 Rôles physiologiques et toxicité des métaux vis-à-vis des plantes	46
1.2.4 Interactions intermétalliques et entre les métaux et les nutriments.....	49
1.2.5 Risques de transfert des métaux le long de la chaîne trophique.....	50
1.2.6 Importance de la spéciation chimique des métaux (cas de Cd, Cu et Zn).....	51
1.3 État de l'art en matière de décontamination des biosolides.....	55
1.3.1 Procédés d'enlèvement des métaux dans les boues.....	56
1.3.2 Présentation du procédé METIX-AC	58
1.4 Hypothèses, objectifs spécifiques et démarche expérimentale.....	60
1.4.1 Hypothèses de recherche	60
1.4.2 Objectifs spécifiques de recherche	61

1.4.3	Démarche expérimentale.....	62
CHAPITRE II.....		67
2	DÉCONTAMINATION DES BOUES PAR LE PROCÉDÉ METIX-AC. PARTIE 1 – EFFETS SUR LA QUALITÉ DES BOUES ET LE LESSIVAGE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES.....	67
2.1	Abstract.....	70
2.2	Nomenclature	71
2.3	Introduction	72
2.4	Materials and methods	74
2.4.1	Soil characteristics.....	74
2.4.2	Origins of sludge.....	74
2.4.3	Description of the METIX-AC process.....	75
2.4.4	Experimental conditions.....	75
2.4.5	Collection of data	76
2.4.6	Analytical measurements	77
2.4.7	Statistical analysis	78
2.5	Results	79
2.5.1	Sludge quality before and after decontamination.....	79
2.5.2	Leaching of nutrients and metals.....	79
2.5.3	Time variation of leaching	83
2.5.4	Factorial analyses of leaching	86
2.6	Discussion.....	87
2.7	Conclusion.....	95
2.8	Acknowledgements	97
2.9	References	98
CHAPITRE III.....		115
3	DÉCONTAMINATION DES BOUES PAR LE PROCÉDÉ METIX-AC. PARTIE 2 – EFFETS SUR LA CROISSANCE DU MAÏS ET LA BIOACCUMULATION DES METAUX.....	115
3.1	Abstract.....	118
3.2	Nomenclature	119
3.3	Introduction	120

3.4	Materials and methods	122
3.4.1	Overview of soil and sludge characteristics	122
3.4.2	Experimental conditions	123
3.4.3	Maize cultivation, growth and harvest	123
3.4.4	Analytical measurements	124
3.4.5	Statistical analysis	125
3.5	Results	126
3.5.1	Plant development at pre-harvest period	126
3.5.2	Biomass production at harvest	126
3.5.3	Fructification and grain production	127
3.5.4	Bioaccumulation of essential metals	128
3.5.5	Bioaccumulation of non-essential metals	129
3.6	Discussion	130
3.7	Conclusions	140
3.8	Acknowledgements	142
3.9	References	143
CHAPITRE IV		159
4	DÉCONTAMINATION DES BOUES D'ÉPURATION DOPÉES EN CD, CU ET ZN : QUALITÉ DES BOUES ET RÉPARTITION DES MÉTAUX DANS LE SYSTÈME "SOL-PLANTE-EAU"	159
4.1	Abstract	162
4.2	Introduction	163
4.3	Material and methods	165
4.3.1	Selection of soil and sludge	165
4.3.2	Sludge spiking procedure	165
4.3.3	Sludge decontamination and washing	166
4.3.4	Speciation of metals	167
4.3.5	Codification of sludge amendments	167
4.3.6	Experimental design	168
4.3.7	Preparation of soil-sludge mixtures	168
4.3.8	Irrigation and water sampling	169
4.3.9	Calculation of the mass-balance of tested metals	169
4.3.10	Analytical	170

4.3.11	Statistical analysis	171
4.4	Results	172
4.4.1	Effects of sludge decontamination	172
4.4.2	Effects of sludge washing	172
4.4.3	Metals speciation in MUC sludge	172
4.4.4	Metals speciation in BEC sludge	173
4.4.5	Inputs of Cd, Cu and Zn	174
4.4.6	Outputs of Cd, Cu and Zn	175
4.5	Discussion.....	177
4.6	Conclusions	182
4.7	Acknowledgements.....	184
4.8	References	185
CHAPITRE V	197
5	EFFET DE LA DÉCONTAMINATION DES BOUES DOPÉES SUR LA CROISSANCE DU MAÏS, LA BIOACCUMULATION ET LE LESSIVAGE DES MÉTAUX.....	197
5.1	Abstract.....	200
5.2	Introduction	201
5.3	Material and methods	203
5.3.1	Soil and sludge characteristics	203
5.3.2	Sludge spiking procedure	203
5.3.3	Sludge decontamination and washing	203
5.3.4	Codification of sludge amendments	204
5.3.5	Experimental design and soil amendments	205
5.3.6	Cultivation and harvesting of maize.....	206
5.3.7	Irrigation scheduling and water sampling	206
5.3.8	Analytical	207
5.3.9	Statistical analysis	208
5.4	Results	209
5.4.1	Nutritional contents of sludge	209
5.4.2	Production of maize biomass	210
5.4.3	Bioaccumulation of tested metals in the maize parts	210
5.4.4	Bioaccumulation of other metals in the maize parts	211

5.4.5 Leaching of metals in drainage water.....	211
5.5 Discussion.....	213
5.6 Conclusion.....	220
5.7 Acknowledgements.....	222
5.8 References	223
CHAPITRE VI	233
6 DISCUSSION GÉNÉRALE	233
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	247
BIBLIOGRAPHIE	249
ANNEXES.....	267



LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Activité agricole dans le monde et dans quelques régions du globe en 1999	19
Tableau 1.2	Importance des macronutriments et de quelques micronutriments pour les plantes	21
Tableau 1.3	Consommation des engrais dans quelques régions du monde en 1999	22
Tableau 1.4	Concentrations-types des métaux dans les biosolides municipaux.....	31
Tableau 1.5	Comparaison des teneurs-limites réglementaires en métaux dans les biosolides destinés à l'épandage agricole au Québec	37
Tableau 1.6	Gammes et moyennes des concentrations en métaux retrouvées dans trois types de sols au monde.....	41
Tableau 1.7	Concentrations en métaux dans les eaux souterraines et réglementation américaine pour la qualité des eaux naturelles.....	45
Tableau 1.8	Importance des métaux pour les plantes	46
Table 2.1	Dry solids and total content of nutrients in soil and in sludge before and after decontamination.....	104
Table 2.2	Metals content of soil sludge before and after decontamination.....	105
Table 2.3	Effects of sludge doses and decontamination on weighed mean concentrations of nutrients in drainage water.	106
Table 2.4	Effects of sludge doses and decontamination on total quantities of nutrients in drainage water.	107
Table 2.5	Effect of sludge doses and decontamination on weighed mean concentrations of metals in drainage water.....	108
Table 2.6	Significant effects of dose and decontamination on total quantities of metals in drainage water.....	109
Table 2.7	Correlations matrix between the weighed mean concentrations of leached elements in drainage water.....	110
Table 2.8	Correlations matrix between the total quantities of leached elements in drainage water.	111
Table 3.1	Initial nutrients content of soil versus quantities supplied by fertilizers and sludge	149

Table 3.2	Total concentrations of metals in soil and the equivalent field quantities supplied by sludge.....	150
Table 3.3	Selected leaf parameters at the pre-harvest period.....	151
Table 3.4	Sizes and total weights of the maize parts at harvest.....	152
Table 3.5	Number of spikes produced and yields of grains at harvest.....	153
Table 3.6	Bioaccumulation of essential metals in four parts of maize.....	154
Table 3.7	Bioaccumulation of non-essential metals in four parts of maize.....	155
Table 4.1	Soil and sludge characteristics.....	190
Table 4.2	Distribution of Cd in the “soil-plant-water” system.....	191
Table 4.3	Distribution of Cu in the “soil-plant-water” system.....	192
Table 4.4	Distribution of Zn in the “soil-plant-water” system.....	193
Table 5.1	Mehlich III contents of nutrients in soil and their total concentrations in sludge.....	227
Table 5.2	Total solids of the maize parts at harvest.....	228
Table 5.3	Concentration of tested metals in harvested maize parts.....	229
Table 5.4	Concentrations of other metals in harvested roots and leaves.....	230
Table 5.5	Average concentrations of tested and other metals leached in drainage water.....	231

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Effect of the soil amendments on the nutrients leaching during the medium period of experiment.	112
Figure 2.2	Effect of the soil amendments on the metals leaching during the medium period of experiment.	112
Figure 3.1	Biomass/roots formation at harvest as affected by soil amendments.	156
Figure 4.1	Fractional distribution of metals in MUC sludge.....	194
Figure 4.2	Fractional distribution of metals in BEC sludge.	194

INTRODUCTION

Parmi les voies de disposition des boues municipales (biosolides) figure l'épandage agricole, lequel a l'avantage de permettre de recycler les nutriments que renferment ces boues. Cet épandage prend de plus en plus d'ampleurs vues les contraintes imposées aux autres modes de disposition des biosolides, à savoir l'incinération, l'enfouissement et le rejet dans l'océan. Même si les biosolides générés suite à l'épuration des eaux usées ne constituent que 1% du volume de ces eaux, la quantité absolue se chiffre en millions de tonnes.

En prenant la province du Québec comme exemple, avec une moyenne 37 kg/habitant/an de biosolides municipaux générés, il est produit un total d'environ 222 K tonnes de boues sèches chaque année. Si toutes les boues générées sont de qualité à "*usage agricole restreint*", selon la réglementation québécoise, et sachant que cette même législation fixe à 22 tonnes la quantité maximale de boues pouvant être épandue sur une période de 5 années consécutives, il faudrait disposer de 2 018 ha pour écouler tous les biosolides produits. Cette superficie ne représente qu'à peine 3,7% des 54 K ha des terres québécoises qui sont considérées par Statistiques Canada comme étant potentiellement utilisables pour l'épandage agricole des biosolides. Il découle de ce raisonnement qu'il existe encore de grandes superficies agricoles qui peuvent recevoir des amendements de boues municipales. Cependant, en plus des contraintes logistiques, comme l'éloignement des champs d'épandage par rapport au point de production des boues, la difficulté de convaincre l'agriculteur constitue aussi une entrave majeure à cette pratique, puisque cet agriculteur est déjà aux prises avec les excédents du fumier et des déjections animales. De telles réticences concernant l'usage des biosolides municipaux sont motivées par la présence, dans ces boues, de quantités souvent excessives de métaux lourds, d'organismes pathogènes et surtout d'odeurs nauséabondes.

Ainsi, la problématique abordée par la présente thèse concerne l'investigation du potentiel réel de biosolides décontaminés par un nouveau procédé (METIX-AC) à pouvoir assurer la croissance et l'immunité toxicologique des cultures, ainsi que la préservation de la qualité environnementale des sols et des eaux. Lors de tests préliminaires, il s'est avéré que ce procédé permet de diminuer amplement la charge métallique, de détruire les organismes pathogènes et de

réduire considérablement les odeurs (Mercier *et al.*, 2002). Dès lors, des études comparatives ont été menées sous serre pour évaluer la performance de croissance du maïs en présence de biosolides décontaminés par le procédé METIX-AC versus les mêmes biosolides mais non décontaminés. Les expérimentations conduites ont considéré aussi des témoins de sol non amendé et de sol auquel des fertilisants chimiques conventionnels ont été ajoutés afin de comparer la disponibilité des nutriments à partir de source organique versus inorganique. La recherche s'est d'abord penchée sur l'utilisation de quatre boues différentes pour vérifier si la performance du procédé METIX-AC dépendait ou non du type de biosolide. Par la suite, l'étude s'est focalisée sur deux boues sélectionnées parmi les quatre précitées afin d'approfondir les investigations. Ainsi, en dopant ces deux boues volontairement par différents métaux, le but recherché était d'examiner l'aptitude du procédé METIX-AC à produire des biosolides à haute valeur ajoutée, malgré une charge métallique initiale qui est excessivement élevée. Les paramètres mesurés ont concerné les performances de croissance et de rendement des plantes, la bioaccumulation dans les plantes et la distribution des métaux dans le système "sol-plante-eau", le degré de lessivage dans les eaux des nutriments et des métaux ainsi que la spéciation des métaux dans les boues avant et après la décontamination.

La présente thèse se subdivise en six chapitres. Le premier chapitre trace un portrait de la problématique de la gestion des biosolides municipaux et des risques associés à la présence des métaux toxiques. L'état des connaissances relatives à la décontamination des boues est également abordé et les hypothèses et objectifs associés à cette étude sont présentés également dans ce premier chapitre. Les chapitres deux à cinq regroupent les principaux résultats de cette étude, lesquels ont été présentés sous la forme de quatre articles soumis pour publication dans des revues spécialisées. La discussion générale constitue le sixième et dernier chapitre de cette thèse.

CHAPITRE I

1 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce premier chapitre présente en trois parties une synthèse des connaissances scientifiques relatives à l'usage raisonné des biosolides¹ en agriculture. Ainsi, la première partie du chapitre expose l'enjeu posé par l'épandage agricole des biosolides en relation avec l'utilité et la polémique qui entoure cette pratique. La deuxième partie approfondie la problématique étudiée, et ce en développant l'effet sur l'environnement des métaux lourds contenus dans les biosolides. La troisième partie présente quelques alternatives qui visent à réduire la charge métallique des boues d'épuration et, par conséquent, la contamination des sols agricoles suite à l'épandage de ces biosolides.

1.1 Problématique de la gestion des biosolides

L'assainissement des eaux usées, avant leur rejet dans les cours d'eau, constitue le moyen efficace et incontournable qui permet de minimiser la contamination du milieu aquatique récepteur. Malheureusement, les énormes quantités de boues générées suite à cette opération de traitement nécessitent leur disposition. Plusieurs voies d'élimination des boues sont pratiquées, mais chacune présente plus ou moins d'avantages et d'inconvénients. Parmi ces voies de disposition figure l'épandage agricole qui est un moyen largement pratiqué (Duvaud *et al.*, 1999 ; JarauschWehrheim *et al.*, 1999; Spinosa et Vesilind, 2001 ; Wong *et al.*, 2004). En effet, les boues sont constituées, entre autres, d'éléments fertilisants dont les teneurs sont suffisamment élevées pour permettre d'envisager leur réincorporation dans les sols agricoles. Cependant, les odeurs et la présence d'agents pathogènes dans les biosolides, ainsi que les quantités souvent importantes de métaux lourds qui peuvent y être retrouvés (Henning *et al.*, 2001) ou qui existent déjà dans les sols agricoles limitent ou empêchent même cet épandage. Il faut noter que les

¹ Il est à noter que le terme "biosolides" est très souvent utilisé tout au long de ce document pour désigner les boues des stations municipales. L'origine de cette nouvelle terminologie est explicitée plus loin dans le texte.

métaux se concentrent dans les boues d'un facteur d'environ 10000 par rapport à leur teneur dans les eaux usées (Balmer, 2001). Le caractère indestructible des métaux, en plus de leur potentiel de toxicité vis-à-vis des plantes, des organismes vivants et des humains (Kandpal *et al.*, 2004) incite à être extrêmement vigilants lors de l'application des biosolides sur les sols agricoles.

La recherche de moyens qui permettent d'obtenir des biosolides de meilleure qualité, mais surtout la conduite d'études qui démontrent l'innocuité de ces produits vis-à-vis du milieu récepteur sont deux importants piliers qui peuvent justifier un allègement des restrictions sévères imposées actuellement à l'épandage agricole des biosolides. Ceci est d'autant plus impératif si nous nous rendons compte qu'une population mondiale sans cesse grandissante générera inévitablement d'énormes volumes d'eaux usées à traiter et, par conséquent, des quantités de plus en plus croissantes de biosolides dont il faudrait se débarrasser de manières à la fois sécuritaire et économique.

1.1.1 Historique des biosolides

Avec la constitution des toutes premières communautés, les densités de population étaient assez réduites pour permettre aux terres et aux milieux aquatiques avoisinants de supporter la totalité des déchets produits par l'homme (NEBRA, 2004). L'application aux sols d'amendements organiques, tels que les boues d'épuration, semble en effet être une pratique aussi vieille que l'histoire de l'homme sur terre, puisque plusieurs nations ancestrales utilisèrent les excréments humains et animaux à des fins de fertilisation agricole (Sabey, 1980). C'est à la société chinoise que revient le privilège d'être la pionnière dans le développement de systèmes écologiquement reconnus pour le recyclage agricole des déchets humains, auxquels elle attribua le nom de "*sol de nuit*" (NEBRA, 2004).

Avec l'introduction des toilettes à chasse d'eau en 1850, les premiers épandages agricoles des eaux usées à grande échelle furent pratiqués dans les villes ouest-européennes et nord-américaines (NEBRA, 2004). La production des boues d'épuration municipales était certainement déjà connue vers la fin des années 1800, puisque des technologies rudimentaires de traitement des eaux usées furent conçues à cette époque (Alleman et Prakasam, 1983). C'est d'ailleurs en 1899 que les États-Unis ont instauré une législation fédérale pour contrôler la pollution des eaux, et cette législation a été continuellement renforcée à l'intervalle de chaque

décade depuis les années cinquante (NEBRA, 2004). La nécessité et l'obligation d'assainir les eaux usées furent ressenties dans des pays suite à des situations catastrophiques qu'ils ont vécues. Tel est le cas de l'Angleterre par exemple, où le choléra observé durant les années 1850 à Londres fût attribué à la consommation de l'eau potable produite à partir de la rivière Thames, laquelle recevait des rejets d'eaux usées non traitées (NEBRA, 2004). Ceci donna d'ailleurs lieu au slogan "*Pluie à la rivière et égouts au sol*", qui était proclamé par Sir Edwin Chadwick, un avocat de renom. Ce slogan justifia l'instauration des "*fermes d'égouts*", dont le nombre avoisina 50 en 1875, pour se propager ensuite vers les villes majeures d'Europe et plus tard vers celles des États-Unis. En effet, les biosolides municipaux (cas de Ohio) ainsi que les boues des fosses septiques (cas du Baltimore et Maryland) furent utilisés comme fertilisants de sols depuis 1907 (NEBRA, 2004).

Cependant, ce n'est qu'à l'aube du 20^{ème} siècle que les procédés de traitement des eaux usées et de stabilisation des biosolides se sont vraiment développés dans plusieurs pays du monde. En 1914, Arden et Lockett, deux jeunes chercheurs britanniques, ont mis en évidence le concept de boues activées afin de maintenir une biomasse active et ainsi conserver les biosolides produits suite au traitement biologique des eaux usées (Arden et Lockett, 1914). Entre 1914 et 1927, une vingtaine de procédés de traitement par boues activées était déjà opérationnelle en Angleterre et aux États-Unis (Alleman et Prakasam, 1983).

C'est durant les trente dernières années que des efforts intenses et concertés ont été déployés internationalement dans le domaine de la recherche scientifique pour mieux élucider le devenir des contaminants toxiques et des pathogènes contenus dans les biosolides suite à l'épandage agricole. Cependant, il paraît que les expérimentations visant à tester les effets de la fertilisation des sols agricoles par les biosolides sont de plus longues dates. En effet, des essais furent démarrés en Suède par exemple en 1956 (Bergkvist *et al.*, 2003) et au Royaume-Uni en 1942 (McGrath et Lane, 1989) pour étudier l'impact des biosolides sur la productivité des terres agricoles. Pour ce qui est du besoin de réglementer l'usage et améliorer la qualité des biosolides, c'est aux alentours des années soixante-dix qu'il y a eu une véritable prise de conscience à ce sujet, suite à la naissance du concept de développement durable. Ceci eut lieu surtout avec la découverte de la spectrophotométrie d'absorption atomique vers 1970, et qui a incité les législateurs à s'inquiéter sérieusement de la problématique posée par le mouvement des métaux

lourds apportés par les boues municipales (Balmer, 2001). Par conséquent, grâce aux percées enregistrées récemment dans le domaine du traitement des boues municipales (stabilisation, concentration, compostage, etc.), un nouveau terme "*biosolides*" vit le jour pour désigner des boues "*propres*" ayant une valeur nutritionnelle ajoutée (Oleszkiewicz et Mavinic, 2001). Cette nouvelle terminologie avait pour visée de convaincre les citoyens et d'inciter les acteurs de la société civile pour changer leur vision vis-à-vis des boues municipales afin de ne plus les percevoir comme un déchet néfaste, mais plutôt comme une ressource utile. Tel qu'il sera explicité ci-après, la polémique autour de l'épandage des biosolides est encore d'actualité, malgré les nombreuses recherches effectuées à ce sujet.

1.1.2 Survol des procédés d'assainissement des eaux usées

Les eaux usées qui sont générées suite aux usages domestiques (rejets dans les égouts ménagers), aux activités industrielles (rejets des usines de transformation et de fabrication) et aux précipitations pluviales (souvent chargées en polluants; exemple des pluies acides), subissent des procédés d'assainissement au niveau des stations d'épuration afin de réduire leur charge polluante avant de les retourner dans le milieu aquatique. Au niveau des grandes agglomérations urbaines, comme Montréal, toutes les eaux usées (domestiques, industrielles et pluviales) sont interceptées et collectées par le même réseau d'aqueduc (réseau unitaire) qui les achemine vers une méga station d'épuration. Dans le cas des petites collectivités, comme les réseaux d'égouts sont inexistant, des fosses septiques communautaires ou individuelles sont installées pour faciliter un traitement autonome des eaux usées.

Les procédés d'assainissement visent à débarrasser les eaux usées des matières solides, des éléments en suspension, des substances dissoutes, des agents pathogènes (exemple les coliformes), des odeurs causées par les gaz dissous, de la matière organique, des éléments nutritifs (azote, phosphore, etc.) ainsi que des substances organiques et inorganiques toxiques (exemple les métaux). L'assainissement des eaux usées s'effectue en plusieurs opérations successives, qui sont le prétraitement, le traitement primaire, le traitement secondaire et le traitement tertiaire. Chacune de ces opérations comprend plusieurs étapes que nous décrivons succinctement ci-après, sans entrer dans les détails techniques de chaque technologie.

Au cours du prétraitement, l'égalisation et la neutralisation génèrent une eau usée plus homogène, alors que le dégrillage et le tamisage éliminent les débris de fortes tailles. Ensuite, l'eau usée subit le dessablage pour ôter les matières sablonneuses décantant rapidement.

Durant le traitement primaire (appelé aussi sédimentation ou décantation primaire), les substances en suspension et colloïdales, ainsi que les matières flottantes, sont séparées habituellement par une étape de décantation produisant ainsi les boues dites primaires.

Pendant le traitement secondaire, il y a réduction du niveau de la matière organique colloïdale et dissoute. Le traitement secondaire est souvent de nature biologique où une pellicule fixe sert de support physique (lit bactérien, biofiltres aérobies, disques biologiques) pour immobiliser les microorganismes. Dans les procédés biologiques utilisant un système de boues activées ou de lagunage, c'est la population microbienne hétérogène et indigène des boues qui est directement responsable de la réduction de la matière organique. Dans les deux systèmes précités la survie et la reproduction des microorganismes s'effectuent de manière aérobie au détriment de la digestion de la matière organique et des éléments nutritifs retrouvés dans les eaux usées. Dans le cas des effluents industriels fortement chargés, le traitement biologique peut se réaliser également de manière anaérobie aussi bien sur des cellules libres ou fixées. Les boues excédentaires générées lors des traitements biologiques sont appelées les boues secondaires.

Le traitement tertiaire vise souvent la désinfection des eaux usées par utilisation de rayonnement ultraviolet. En effet, même si une part non négligeable des bactéries et des virus est éliminée lors des traitements primaire et secondaire, la concentration des germes pathogènes demeure encore assez élevée.

Comme précité, les boues générées suite aux traitements primaire et secondaire des eaux usées sont désignées respectivement par les boues primaires et secondaires, alors que le mélange est appelé boues mixtes. Dans tous les cas, les boues obtenues constituent une matrice plus ou moins complexe de nutriments et de polluants. D'un point de vue quantitatif, les biosolides générés ne constituent qu'environ 1% du volume des eaux usées traitées (Chipasa, 2003). Cependant, la quantité absolue de biosolides produits, qui se chiffre à plusieurs millions de tonnes en Amérique du Nord et en Europe, nécessite une disposition bien raisonnée.

1.1.3 Procédés de traitement des biosolides

La mise en opération, au cours des dernières décennies, de nombreuses stations d'épuration des eaux usées urbaines et municipales, a permis de réduire considérablement les charges polluantes retournées aux écosystèmes aquatiques d'eau et attribuables aux activités humaines (Ballay et Blais, 1998). Inévitablement, toutefois, le traitement de ces eaux usées a fait naître une nouvelle problématique, soit celle de la gestion des quantités appréciables de sous-produits organiques, appelés "*boues d'épuration*".

Les boues d'épuration peuvent être définies comme étant tout dépôt, sédiment ou masse visqueuse produits lors du traitement des eaux usées, et qui se déposent sous forme de matière solide. En fait, les boues issues du traitement des eaux usées sont constituées d'une suspension de solides organiques et inorganiques de composition variable et ayant généralement entre 1 et 5% de solides totaux.

Depuis quelques années, le terme "*biosolides*" tend à remplacer le terme "*boues d'épuration*", ceci principalement afin d'amadouer le public souvent réticent envers les modes de gestion des boues d'épuration visant à les recycler notamment en tant que matières fertilisantes. En fait, l'expression "*biosolides*", peut s'appliquer précisément à tout produit solide organique issu de traitements privés ou communautaires des eaux usées et respectant les critères applicables pour leur utilisation bénéfique, notamment comme amendement des sols. Les biosolides sont soit d'origine municipale (réseaux d'égouts), domestique (fosses septiques) ou industrielles (ex. pâtes et papiers).

La gestion des boues d'épuration est difficile et peut représenter jusqu'à 50% du budget d'opération d'une station d'épuration des eaux usées (Spinosa et Vesilind, 2001). Les biosolides générés lors de l'épuration des eaux usées subissent une ou plusieurs opérations de traitement dont le but ultime est de réduire leur putrescibilité, leur odeur, leur concentration en germes pathogènes et leur volume. En fait, les boues d'épuration des eaux usées doivent subir habituellement une série de traitements incluant principalement des procédés de stabilisation, de conditionnement, de déshydratation mécanique et de séchage, avant d'être finalement disposées ou valorisées (Spinosa et Vesilind, 2001).

Il existe une multitude de configurations possibles de procédés et de chaînes de traitement des boues d'épuration. Les documents de Krogmann *et al.* (1999), Oleszkiewicz et Mavinic (2001), OTV (1997), Pincince *et al.* 1998, ainsi que Spinosa et Vesilind (2001) décrivent d'ailleurs plusieurs variantes technologiques de traitement et de gestion des boues. La présente section trace un portrait succinct des procédés les plus couramment utilisés et des principales voies de développement dans ce secteur de l'assainissement.

Il est à noter que les procédés de décontamination (enlèvement des métaux toxiques) visent entre autres à stabiliser les biosolides, mais ils seront abordés distinctivement un peu loin dans ce document, vu leur importance dans le cadre du présent travail.

Afin de simplifier la situation, les procédés de traitement et de disposition des boues peuvent être classés en trois principales catégories :

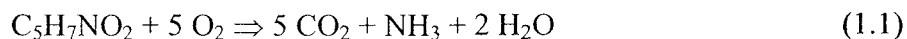
- Les **procédés de stabilisation** des boues afin de réduire le potentiel de génération d'odeurs, d'éliminer les pathogènes et de diminuer la quantité de boues à gérer;
- Les **procédés de concentration** des boues par des techniques de conditionnement, d'épaississement, de déshydratation et de séchage;
- Finalement, les options de disposition et de valorisation des boues traitées.

Il faut prendre note que certains procédés permettent de rencontrer simultanément plusieurs objectifs. Par exemple, le compostage utilisé pour la stabilisation de boues préalablement déshydratées peut être également considéré comme un mode de valorisation des boues. De même, le séchage thermique des boues permet à la fois de concentrer, mais aussi de stabiliser les boues par l'action de la chaleur qui détruit les germes pathogènes. L'incinération des boues peut également être vue comme un procédé de stabilisation, puisqu'elle élimine les risques liés à la présence de pathogènes dans les boues et constitue également une pratique largement utilisée pour évacuer les boues d'épuration.

1.1.3.1 Digestion aérobie

La stabilisation vise à rendre les boues peu fermentescibles, en dégradant les matières biodégradables ou en bloquant ses réactions biologiques (Tonkovic, 1998, 1999). Cette opération met en œuvre des réactions de nature chimique, biologique ou physique.

Les procédés biologiques de digestion (ou stabilisation) aérobie et anaérobie sont, et de loin, les procédés les plus fréquemment utilisés pour la stabilisation des boues. Lors de la digestion ou stabilisation aérobie, les bactéries aérobies métabolisent les matières organiques solubilisées en dioxyde de carbone, en eau et en nouvelles cellules bactériennes. Lorsque les matières organiques solubles sont épuisées, les cellules bactériennes meurent et libèrent ainsi des éléments nutritifs intracellulaires qui servent de nourriture à d'autres organismes. Ce mécanisme, représenté par l'équation 1.1, est appelé la respiration (ou encore métabolisme endogène). Le choix empirique de $C_5H_7NO_2$ est généralement accepté comme représentant la masse bactérienne endogène.



Le taux de minéralisation des boues dépend principalement du temps de séjour, de la température, ainsi que de l'âge des boues introduites. Les déchets finaux issus du catabolisme en conditions aérobies sont des substances minérales comme CO_2 , NH_3 , etc.

Habituellement, pour la digestion aérobie conventionnelle de boues secondaires à $20^\circ C$, un temps de rétention de 15 à 20 jours est suffisant pour produire des boues biologiquement stables et sans odeurs, avec une réduction typique de 35 à 45% des MVES. Une réduction de 38% des matières volatiles est d'ailleurs préconisée par le USEPA comme critère standard pour la conception des digesteurs aérobies (USEPA, 1979).

Il existe plusieurs documents de synthèse faisant état de l'opération et du contrôle du procédé de digestion aérobie conventionnelle (Degrémont, 1989; Desjardins et Lessard, 1992a; Rich, 1987).

La digestion aérobie est habituellement opérée à température ambiante. Toutefois, celle-ci peut être opérée à température élevée (stabilisation aérobie thermophile). Cette dernière variante est semblable au compostage de déchets organiques solides. Elle utilise le caractère exothermique

des réactions d'oxydation pour accroître la température dans le réacteur. Les systèmes de stabilisation aérobie thermophile opèrent entre 45 et 60°C. Une variante largement utilisée en Europe, et particulièrement en Allemagne, est le procédé de digestion aérobie autothermique (ATAD) (Deeny *et al.*, 1991).

Au cours des dernières années, de nouvelles approches de la digestion biologique des boues ont été développées. Par exemple, la digestion aérobie autothermique peut être associée avec une étape de digestion anaérobie mésophile pour former un procédé mixte. Deux variantes de ce type de combinaison de procédés de digestion ont été utilisées, soit la pré-digestion aérobie thermophile suivie de la digestion anaérobie mésophile, et la digestion anaérobie mésophile suivie de la digestion aérobie thermophile (Desjardins et Lessard, 1992a).

Les coûts énergétiques importants inhérents à l'aération des digesteurs aérobies ont orienté la recherche de procédés de digestion à aération intermittente. Le principe de base associé à cette approche est l'utilisation, par les microorganismes à métabolisme respiratoire, du nitrate comme accepteur final d'électrons, lorsque la disponibilité de l'oxygène est limitée, donc en conditions anoxiques (Desjardins et Lessard, 1992a). Le procédé de digestion anoxie-aérobie consiste à traiter les boues par une alternance de conditions d'aération et de non-aération. Lors de la phase aérobie, les activités biologiques de minéralisation de la matière organique causent une oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate, lequel devient disponible pour la respiration lorsque l'aération est arrêtée (phase anoxie) (Jenkins et Mavinic, 1989; Peddie et Mavinic, 1990).

1.1.3.2 Digestion anaérobie

L'utilisation de la digestion anaérobie pour la stabilisation des boues d'épuration remonte à plus de 60 ans (Desjardins et Lessard, 1992b). De fait, la fermentation méthanique a un très grand pouvoir de biodestruction cellulaire. Elle permet l'élimination d'une quantité importante de matières organiques. La digestion anaérobie des boues comporte trois étapes:

- Au cours de la première étape, les composés organiques complexes de la partie solide des boues subissent une transformation en composés organiques complexes solubles;

- Après cette solubilisation, les molécules organiques complexes sont converties en acides gras volatils, composés plus simples, par des microorganismes anaérobies;
- La dernière étape de la réaction en série est la minéralisation complète des acides gras volatils en méthane, en dioxyde de carbone et en sulfure d'hydrogène.

En cours d'exploitation de la plupart des installations municipales, les trois étapes de fermentation méthanique se produisent simultanément dans un digesteur clos. Le temps de rétention des boues est de l'ordre de 30 jours. Le procédé de digestion anaérobie peut également être effectué en deux étapes, dans deux digesteurs disposés en série.

La production de gaz (CH_4 , CO_2 , CO , N_2 , H_2S , etc.) est le critère le plus représentatif et le plus simple de cette digestion. Celle-ci dépend principalement de deux facteurs, soient la température et le temps de séjour. La digestion anaérobie s'effectue le plus souvent en conditions mésophiles à 35°C , mais peut également se faire en conditions thermophiles à 50 à 55°C (Moletta, 1989).

1.1.3.3 Lagunage

Le lagunage consiste à laisser stabiliser les boues d'épuration dans des fossés artificiels ou naturels d'oxydation. Cette technique a été largement employée au cours des dernières décades pour le traitement économique de divers déchets résidentiels, municipaux, industriels et agricoles. Une littérature très importante a été développée sur les diverses variantes (aérobie, facultatif, anaérobique) du lagunage des boues. Haug *et al.* (1992) présentent une synthèse de ces techniques de stabilisation pouvant être employées pour la stabilisation des boues d'épuration provenant de petites municipalités. Dans le langage technique anglais les fossés d'oxydation ou de lagunage peuvent prendre divers noms tels que: *sewage lagoon*, *waste treatment lagoon*, *stabilization lagoon*, *waste pond*, *oxidation pond*, *stabilization pond*, *maturation pond* et *waste stabilization pond*.

1.1.3.4 Compostage

Le compostage est la décomposition et la stabilisation, par voie biologique aérobie thermophile, de substrats organiques contenus dans des déchets solides. Cette oxydation par des

microorganismes divers, s'accompagne d'une augmentation de température pouvant atteindre entre 65 et 70°C, ce qui entraîne une destruction des germes pathogènes et une diminution de l'humidité du produit.

Cette technique consiste à aérer un mélange de boues fraîches et de coproduits (sciures, écorces, copeaux, fumier, déchets verts, papier, carton, ordures ménagères, etc.) puis à laisser évoluer l'ensemble pendant plusieurs jours. Il existe deux principaux procédés de compostage des boues, soit à l'air libre avec des piles retournées mécaniquement, soit par aération forcée avec compostage en tas ou en réacteur fermé.

Les différentes techniques de compostage sont décrites dans OTV (1997). Une revue des aspects microbiologiques et des principes de base du compostage a été préparée par Golueke (1991). Des informations complémentaires concernant les diverses variantes du compostage sont également disponibles dans les documents préparés par le USEPA (1989) et le NTIS (1993).

1.1.3.5 Chaulage

La stabilisation des boues par voie biologique (aérobie ou anaérobie) nécessite des installations relativement importantes. Lorsque la réduction du montant d'investissement est un objectif prioritaire, le pouvoir fermentescible des boues peut être diminué, au moins temporairement, par la seule addition de réactifs chimiques en combinaison ou non avec un traitement thermique.

Le procédé chimique le plus utilisé est la stabilisation par chaulage. L'apport de chaux peut être effectué sur des boues liquides ou sur des boues déshydratées. Pour obtenir un pouvoir de désinfection adéquat, les boues doivent être amenées à pH 12 pendant au moins deux heures et de préférence pendant 24 h (Degrémont, 1989; Kodsí et Cournoyer, 1990). Le coût réduit de la chaux, son alcalinité et son effet favorable sur la structure physique des boues en font le réactif le plus utilisé. Cette dernière technique ne modifie pas la quantité de matières organiques biodégradables contenues dans les boues. Une reprise de fermentation est donc possible si l'évolution ultérieure des conditions du milieu le permet. Un autre désavantage de cette technique est que la masse de boues n'est pas réduite, mais au contraire, elle est augmentée à la suite de l'addition d'agents alcalins.

1.1.3.6 Fixation chimique

La fixation chimique fait recours à des procédés de stabilisation en milieu alcalin qui transforment les boues en produits stables, lesquels peuvent être utilisés pour le remplissage de terrain en surface ou pour l'application sur les terres (Little *et al.*, 1991). Durant la fixation chimique, une série de réactions chimiques ont lieu en combinant les boues déshydratées avec les réactifs chimiques, ce qui permet l'obtention d'un solide stable du point de vue chimique, biologique et physique. Le produit final est presque inodore et ne contient pratiquement plus de microorganismes pathogènes.

Deux procédés de fixation chimique ont été brevetés et commercialisés: "*Chem-Fix*" et "*N-Viro Soil*". Le procédé "*Chem-Fix*" utilise du ciment Portland et un silicate de sodium afin de produire un sol synthétique à base de boues. Le procédé "*N-Viro Soil*" emploie de la chaux et de la poussière de ciment comme additifs chimiques. Le produit "*N-Viro Soil*" peut également être préparé en utilisant des cendres volantes et de la poussière de chaux (Jacobs et Silver, 1990). La compagnie Bio Gro Systems Inc. a également développé quatre procédés de stabilisation alcaline sous le nom de "*Biofix*".

Des revues des techniques de stabilisation alcaline des boues ont été préparées par Haug *et al.* (1992) et MacConnell *et al.* (1992).

1.1.3.7 Oxydation chimique

La stabilisation des boues peut également être réalisée par oxydation chimique partielle des boues. Le procédé "*Saphyr*" consiste en un traitement de stabilisation aux nitrites en milieu acide (pH 2,0 ou 3,0). Ce traitement oxyde les composés malodorants (H₂S, mercaptans, etc.) et élimine les agents responsables de la dégradation des matières organiques (Coriton *et al.*, 1999; OTV, 1997).

Les procédés acides tels que "*Synox*" et "*Ozonics*" utilisent l'acide sulfurique afin d'abaisser le pH des boues entre 2,5 et 3,0 et un mélange d'ozone et d'oxygène (3 à 6% d'ozone) est injecté dans une chambre pressurisée (Krofta, 1991). Un nouveau procédé développé au Canada, appelé "*Detox*" emploi de l'oxygène, de l'acide, de même qu'un apport exogène de chaleur (Rockandel,

1991). D'autres recherches ont été accomplies pour vérifier l'applicabilité de l'ozonation afin de réduire les quantités de boues produites dans le procédé de boues activées (Sakai *et al.*, 1997).

De même, un procédé d'oxydation chimique partielle, appelé "*Stabiox*", a été développé à l'INRS-ETE pour la stabilisation et le pré-conditionnement des boues d'épuration municipales et industrielles (papetières) (Blais *et al.*, 2001; Boudreault et Blais, 2002). Cette technologie chimique, laquelle peut s'insérer aisément dans les chaînes actuelles de traitement des boues, permet d'améliorer grandement les caractéristiques de filtrabilité des boues (hausse de la siccité des boues et de la capacité de filtration) tout en stabilisant efficacement les boues du point de vue microbiologique (destruction des germes pathogènes et élimination des odeurs).

1.1.3.8 Séchage thermique

Une autre technique de stabilisation consiste au séchage thermique des boues jusqu'à une siccité supérieure à 90%. Cette approche permet d'atteindre deux objectifs soit la stabilisation des boues par inhibition de l'activité microbienne et une hygiénisation par destruction des germes pathogènes (Spinosa et Vesilind, 2001). Les techniques et principes de fonctionnement du séchage thermique seront discutés dans une section ultérieure.

1.1.3.9 Oxydation thermochimique

L'oxydation thermochimique, appelée aussi combustion humide, ou encore, oxydation par voie humide (OVH), consiste à chauffer les boues en présence d'air, sous de très fortes pressions dans le but de réaliser une oxydation poussée de la matière organique, simultanément à la transformation physique des matières colloïdales. Ce type de procédé sert également au conditionnement thermique et comme technique de désintégration des boues. Au cours du traitement d'oxydation par le procédé décrit par OTV (1997), la matière organique des boues est transformée à 75% en éléments minéraux (gaz carbonique, monoxyde de carbone et eau) et à 25% en composés organiques facilement biodégradables (acide acétique, acides gras, alcools). Enfin, le sous-produit (principalement minéral) obtenu après oxydation se déshydrate facilement. Une siccité supérieure à 50% est obtenue sans conditionnement particulier.

Une alternative à ce procédé utilise la technologie du puit profond, selon les méthodes de forage pétrolier (profondeur de 1 200 à 1 500 m). Une variante de ce type de traitement a été

commercialisée sous le nom de "VerTech". Les températures élevées atteintes (environ 276°C) sont dues aux températures des grandes profondeurs et au caractère exothermique des réactions d'oxydation de la matière organique. Ce procédé qui permet l'oxydation d'environ 96% de la matière organique en dioxyde de carbone et en acides organiques facilement biodégradables (principalement de l'acide acétique), a été implanté en 1992 à Apeldoorn en Hollande (Bowers *et al.*, 1991).

Finalement, d'autres variantes de procédés d'oxydation thermochimique ont été décrites par Karlsson et Goransson (1993) et Pincince *et al.* (1998).

1.1.3.10 Désinfection

La stabilisation partielle des boues peut être atteinte par une stérilisation partielle ou complète de ces rejets urbains. Cette approche n'est toutefois pas courante à l'échelle industrielle. Les principales techniques qui font l'objet de recherches sont la pasteurisation (Degrémont, 1989), l'irradiation ionisante (Hashimoto *et al.*, 1986) et la presseurisation en autoclave (Dollerer et Wilderer, 1993).

1.1.3.11 Désintégration

Un domaine de R&D très important ces dernières années consiste à la mise au point de procédés permettant d'accroître la digestibilité des boues par utilisation des techniques de leur désintégration. Ces procédés sont conçus pour briser, en totalité ou en partie, les cellules microbiennes et les floes de matières organiques, et rendre ainsi plus accessibles les molécules organiques pour une étape subséquente de traitement biologique. Les procédés explorés sont principalement des technologies d'hydrolyse thermique, chimique, thermochimique et biologique. La désintégration mécanique (élutriation) des boues est également possible. De même, l'utilisation de systèmes d'ultrasons, placés en amont de procédés de stabilisation biologique, représente une approche particulièrement prometteuse (Tiehm *et al.*, 1997). Les techniques de désintégration des boues ont été revues par Weemaes et Verstraete (1998).

1.1.3.12 Procédés de concentration des boues

En plus des techniques de stabilisation, les biosolides peuvent aussi subir des opérations de conditionnement, d'épaississement, de déshydratation et de séchage, dont le but ultime est de réduire le volume des biosolides à manipuler, et ce en éliminant autant que possible les eaux qu'ils renferment (Degrémont, 1989; OTV, 1997). Parmi les nombreux modes de conditionnement, il existe le conditionnement chimique suite auquel la forme colloïdale des biosolides est déstabilisée ainsi que le conditionnement thermique qui provoque la transformation irréversible de la structure physique de ces sous-produits. L'épaississement constitue un autre moyen pour réduire le volume des biosolides, et il se base sur l'utilisation de décanteurs, de flotteurs ou de centrifugeuses pour séparer la masse boueuse de l'eau. Pour ce qui de la déshydratation, elle peut s'opérer moyennant plusieurs techniques dont nous pouvons citer les filtrations sous vide, sur presses à plateaux ou sur bandes presseuses, l'utilisation de centrifugeuses ainsi que les presseurs rotatifs de fabrication québécoise. Enfin, les boues peuvent être déshydratées sur un lit de sable pour faire évaporer et drainer l'eau des biosolides. Malgré tous les traitements que peuvent subir les biosolides municipaux, leur gestion constitue un autre défi à relever.

1.1.4 Modes de disposition et valorisation des biosolides

Il existe quatre voies principales de disposition des biosolides, à savoir l'incinération, le rejet dans les océans, l'enfouissement (ou décharge) sanitaire et l'application sur les sols (Harrison *et al.*, 1999; Pietrantonio *et al.*, 2001; Spinosa et Vesilind, 2001). Il existe d'autres alternatives pour la disposition des boues, mais qui sont moins connues et moins communes. Par exemple, la production de combustible par la pyrolyse à basse température (Scheltinga, 1987), la génération de biogaz et la fabrication de briques, comme c'est le cas notamment en Chine (Wang, 1997), ainsi que la fabrication de plastiques biodégradables (Satoh *et al.*, 1998). Il est à noter que la disposition des boues est une opération relativement onéreuse : par exemple, aux États-Unis et en Angleterre, les coûts de disposition des boues se situent normalement entre 120 et 310 \$ tbs⁻¹ (Wang, 1997).

L'incinération permet de détruire les polluants organiques tels que les PCB et les HAP ainsi que les pathogènes présents dans les boues, mais présente les inconvénients d'être trop coûteuse

(Harrison *et al.*, 1999), vu qu'elle engage non seulement un capital élevé et des hautes charges d'opération, mais aussi une demande intensive en énergie (Wong *et al.*, 2001). En plus, ce mode de disposition a le désavantage de générer la pollution de l'air suite à la volatilisation des métaux toxiques contenus dans les biosolides. L'incinération des biosolides est une pratique qui est encore très répandue dans de nombreux pays comme le Canada (Québec), la Suisse et l'Autriche où elle concerne respectivement 80, 55 et 33% des biosolides produits (Duvaud *et al.*, 1999).

Le rejet direct des boues municipales dans les océans constitue l'exemple parfait de pollution directe de l'environnement. C'est pour cette raison que de nombreux pays tels que la Nouvelle-Zélande (McLaren *et al.*, 2003), les États-Unis (Harrison *et al.*, 1999) et les pays de la CEE (Bradley *et al.*, 1992) ont décidé de bannir le rejet des biosolides dans les océans.

La disposition des boues municipales par simple décharge dans les sols est une voie vouée à l'extinction car les sites d'enfouissement sanitaires deviennent de plus en plus rares à trouver (McLaren *et al.*, 2003; Spinosa et Vesilind, 2001). D'autre part, en plus du risque de contamination de la nappe phréatique, ce mode de disposition fait perdre inutilement le potentiel fertilisant des biosolides.

La dernière voie de disposition des biosolides est leur application aux sols, c'est-à-dire leur épandage agricole et sylvicole, ainsi que leur utilisation pour la réhabilitation des sols dégradés. Les avantages et les inconvénients de cette pratique seront discutés plus en détail dans les paragraphes qui suivent, puisque cette voie de disposition constitue un des pivots de la présente recherche.

1.1.5 Agriculture durable et valorisation agricole des biosolides

L'homme a toujours accordé une place primordiale à l'agriculture et a dépendu de la productivité de ses terres. Cependant, et comme le montre le Tableau 1.1, l'activité agricole n'est pas répartie de manière homogène à travers le monde (FAO, 1999).

**Tableau 1.1 Activité agricole dans le monde et dans quelques régions du globe en 1999
(FAO, 1999)**

Paramètres	Monde	Canada	États-Unis	Afrique	Asie
Population totale (x 1000)	5 978 721	30 492	280 434	774 989	3 626 427
Proportion des agriculteurs (%)	42,8	2,64	2,23	56,1	53,4
Superficie agricole (K ha)	4 961 289	74 700	418 250	1 093 605	1 649 340

Le Tableau 1.1 montre que plus que 42% de la population mondiale exerce une activité agricole avec un ratio moyen de 1940 ha agriculteur⁻¹. Cependant, il existe une grande différence entre les régions pauvres (Afrique ou Asie), où plus de 53% des habitants sont des agriculteurs, et les pays riches (Canada ou États-Unis), où cette proportion ne dépasse pas 3%. Cet écart est plus flagrant si nous considérons les ratios d'occupation agricole, lesquels sont de 2515 et 852 ha agriculteur⁻¹ respectivement pour l'Afrique et l'Asie, contre 92 796 et 66 881 ha agriculteur⁻¹ respectivement au Canada et aux États-Unis. La faiblesse des ratios d'occupation agricole au niveau des pays pauvres devrait en principe conduire à une meilleure productivité. Pourtant, ceci n'est pas le cas en ce qui concerne la culture du maïs par exemple, où les meilleurs rendements sont plutôt réalisés par les agriculteurs des pays développés. Ce constat peut s'expliquer par le concours de plusieurs facteurs de production qui favorisent les pays riches, à savoir un climat propice à l'agriculture, des terres agricoles plus fertiles et bien entretenues, une meilleure maîtrise des techniques culturales, la possession de machineries agricoles plus performantes, etc. L'écart enregistré entre pays pauvres et riches ne cesse malheureusement pas de se creuser au fil des ans. À titre d'exemple, les États-Unis, ayant une superficie sous maïs assez proche de celle de l'Afrique, ont produit 6 fois plus de récoltes en 1999 et 10 fois plus en 2000 (FAO, 1999).

1.1.5.1 Fertilité des sols agricoles et besoins en fertilisants

Les sols contiennent une énorme réserve d'éléments fertilisants qui sont essentiels à la croissance des cultures. Par définition, un élément est dit essentiel à une plante s'il satisfait à une des deux conditions suivantes (Hopkins, 1999): i) si la plante ne peut pas compléter son cycle de développement en absence de cet élément, ou bien; ii) si cet élément fait partie d'un constituant ou d'un métabolite de cette plante.

Ainsi, il existe quinze éléments essentiels aux plantes et qui peuvent être disponibles au niveau du sol, dont six (N, P, K, Ca, Mg et S) sont des macronutriments, car ils constituent plus de 0,1% de la matière sèche des plantes, et neuf (Fe, Mn, B, Zn, Cu, Cl, Co, Mo et Ni) sont des micronutriments, car ils forment moins de 0,1% de cette matière sèche (Brady et Weil, 2002). Le Tableau 1.2 résume les formes assimilées et le rôle physiologique des macronutriments N, P, K, Ca, Mg et S et des micronutriments B et Cl dans les plantes, ainsi que l'impact de leur déficit (Hopkins, 1999). Il est à noter que les informations relatives aux métaux seront présentées distinctivement plus loin dans le texte.

Tableau 1.2 Importance des macronutriments et de quelques micronutriments pour les plantes (Hopkins, 1999)

Élément	Forme assimilée	Rôle physiologique	Conséquence d'un déficit
Azote	NO_3^- , NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> - constituant d'acides aminés - constituant de protéines 	<ul style="list-style-type: none"> - chlorose (chlorophylle réduite) - chute de feuilles (fort stress) - floraison accélérée
Phosphore	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> - agit sur la photosynthèse et le métabolisme intermédiaire 	<ul style="list-style-type: none"> - forte coloration verte des feuilles - malformation foliaire - nécrose des vieilles feuilles - tiges réduites; rendements faibles
Potassium	K^+	<ul style="list-style-type: none"> - active les enzymes de la photosynthèse et de la respiration - utile à ouvrir les stomates et à orienter les feuilles 	<ul style="list-style-type: none"> - moindre production d'amidon - réduction de synthèse protéique - chlorose et taches sur les feuilles - tiges réduites et moins grosses
Calcium	Ca^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> - agit sur la division cellulaire - sert de messenger hormonal - régulateur enzymatique 	<ul style="list-style-type: none"> - déformation et nécrose des feuilles - mort du méristème (déficit extrême) - racines décolorées, peu développées
Magnésium	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> - noyau de la chlorophylle - activateur d'enzymes - stabilise les ribosomes 	<ul style="list-style-type: none"> - chlorose (chlorophylle détruite)
Soufre	SO_4^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> - constituant de protéique - intervient en photosynthèse - améliore la fixation d'azote 	<ul style="list-style-type: none"> - chlorose (synthèse protéique réduite) - déficit apparaît dans jeunes feuilles
Bore	H_3BO_3	<ul style="list-style-type: none"> - rôle inconnu 	<ul style="list-style-type: none"> - parois cellulaires minces, - division cellulaire réduite - grosses tiges, racines peu allongées - élongation d'apex inhibée, méristème nécrosé, entre-nœuds raccourcis
Chlorures	Cl^-	<ul style="list-style-type: none"> - agit avec Mn en photosynthèse - contre-ion lors de l'osmose vers les vacuoles 	<ul style="list-style-type: none"> - inconnus

Le Tableau 1.2 montre que N, Mg et S entrent dans la constitution des cellules végétales, alors que le rôle du B n'est pas connu. En plus, Mg et S ainsi que P, K, Ca, Mn et Cl⁻ jouent des rôles dans le métabolisme cellulaire. Le Tableau 1.2 montre aussi que la déficience en macronutriments se manifeste surtout au niveau du feuillage, soit par une perturbation de la photosynthèse (diminution ou accentuation de la coloration), soit par la malformation ou la destruction même des feuilles. Comme c'est le cas du B, les conséquences des déficits peuvent se répercuter sur les dimensions des tiges et des racines ainsi que sur l'élongation de l'apex et sur l'état sanitaire du méristème. Enfin, bien que le rôle des ions Cl⁻ soit bien établi, l'impact de leur déficience reste inconnu.

Ainsi, vu l'importance des macronutriments dans la nutrition des plantes, il y a souvent un besoin urgent d'améliorer la fertilité des sols pour hausser les rendements des cultures. Pour ce faire, l'agriculteur a recours de manière conventionnelle aux engrais chimiques, qui sont composés principalement d'azote, de phosphore et de potassium, mais aussi d'oligo-éléments (S, Mn, Cu, Zn, etc.). Le Tableau 1.3 dresse une situation de la consommation des engrais chimiques en 1999 dans le monde et dans quatre régions spécifiques du globe (FAO, 1999).

Tableau 1.3 Consommation des engrais dans quelques régions du monde en 1999 (FAO, 1999)

Engrais	Monde	Canada	États-Unis	Afrique	Asie
Totaux (t)	141 360 187	2 583 000	19 867 549	3 960 153	76 703 353
Azotés (%)	60,5	62,3	56,6	61,8	65,1
Phosphatés (%)	23,5	24,8	20,1	24,9	24,0
Potassiques (%)	16,0	12,9	23,3	13,3	10,9

Le Tableau 1.3 montre que le continent asiatique est le plus gros consommateur d'engrais au monde, suivi des États-Unis. Pris ensemble, ces deux parties représentent plus de 68% des engrais consommés mondialement. Par ailleurs, parmi les trois formes d'engrais N, P et K, c'est l'azote qui est le plus utilisé, puisqu'il constitue plus de 56% du total d'engrais, et ce, quelle que soit la région concernée. En considérant les surfaces agricoles figurant au Tableau 1.1 ci-dessus,

il est possible de calculer le ratio d'utilisation des engrais par unité de terre agricole, ce qui donne une moyenne mondiale de 28,5 t ha⁻¹ d'engrais chimiques consommés durant l'année 1999, avec les États-Unis et l'Asie qui se classent en tête, soient 47,5 et 46,5 t ha⁻¹ respectivement, suivis du Canada avec 34,6 t ha⁻¹ et de l'Afrique avec 3,6 t ha⁻¹. Ces chiffres témoignent encore une fois des disparités existant entre les régions du globe concernant l'activité agricole.

Par ailleurs, il faut noter que l'utilisation des engrais chimiques a augmenté d'une manière alarmante avec le temps. À titre d'exemple, le Canada n'a consommé en 1961 que 392,603 t comme quantité totale d'engrais, laquelle était constituée de 93,348 t d'azote, 196,763 t sous forme de phosphate et 102,492 t sous forme de potasse (FAO, 1999). En 1999, comme le montre le Tableau 1.3, la consommation canadienne se chiffrait à 2 583 000 t d'engrais chimiques, répartis en 1 610 000 t d'azote, 641 000 t de phosphate et 332 000 t de potasse. Ainsi, en l'espace de 38 ans, l'usage d'engrais chimiques au Canada a grimpé de 558%, soit une augmentation moyenne de 14,7% par année. Ce constat est à étendre aux quatre coins du globe et nous incite à prendre plus au sérieux le danger que constitue la pollution d'origine agricole, si la consommation d'engrais chimiques n'est pas mieux contrôlée. Ajouter à cela les productions de fertilisants chimiques qui sont très coûteuses. Aux États-Unis, par exemple, environ 2% du gaz naturel consommé sert à fabriquer des engrais azotés (NEBRA, 2004).

La quantité ajoutée aux sols et le mode d'application des engrais se font généralement de manière peu rationnelle ou voire même irraisonnée, et ceci peut nuire au milieu naturel. Ainsi, un excès d'azote retarde la floraison et induit une forte croissance de la biomasse, en conduisant à un grand rapport biomasse/racines (Hopkins, 1999), alors qu'un excès de phosphore peut causer une déficience du zinc dans les plantes (Sabey, 1980). Pour ce qui est de la contamination des eaux, de fortes quantités de NO₃⁻ dans l'eau potable peuvent causer plusieurs maladies, dont celle du "Blue baby". C'est pour cette raison que la Grande-Bretagne a fixé un maximum de 50 mg L⁻¹ de NO₃⁻ dans les eaux des bassins versants (Hillman *et al.*, 2003) et que l'agence américaine de protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency, USEPA) a fixé à 10 mg L⁻¹ la teneur maximale de NO₃⁻ dans les eaux souterraines (Sparks, 2003). En plus, les teneurs excessives d'azote dans les cours d'eau peuvent provoquer la formation d'algues et générer l'eutrophisation (Sabey, 1980). Similairement, les concentrations élevées de phosphore

conduisent également à l'eutrophisation des cours d'eau. Les fertilisants chimiques peuvent contenir aussi des métaux lourds dont le devenir dans le sol est plus ou moins contesté. À titre d'exemple, Karaca *et al.* (2002) rapportent que des résultats contradictoires concernant la relation entre l'enrichissement du sol en Cd et l'application de fertilisant à base de PO_4^{3-} . Ainsi, une première étude attribue les niveaux élevés du métal dans la couche superficielle du sol à l'addition du fertilisant phosphaté, précisant que plus de 80% du Cd ajouté demeure dans cette couche superficielle. D'autre part, une seconde étude n'a pas établi de lien évident entre ces deux paramètres, même après 25 ans de fertilisation à base de PO_4^{3-} (Karaca *et al.*, 2002).

Il est donc légitime de rechercher d'autres alternatives pour minimiser l'utilisation des engrais chimiques conventionnels. Comme il sera détaillé ci-dessous, l'usage des biosolides municipaux issus des stations d'assainissement des eaux usées présente une bonne alternative aux engrais chimiques.

1.1.5.2 Retombées positives de l'usage agricole des biosolides

L'épandage des boues sur les terres représente le moyen le plus économique pour leur recyclage (Gu et Wong, 2004; Pietrantonio *et al.*, 2001; Steenhuis *et al.*, 1999). Tel que stipulé précédemment, le bannissement, par plusieurs pays, du rejet des biosolides dans les océans, ainsi que la rareté grandissante de terres disponibles pour l'enfouissement de ces sous-produits augmentent la pression pour l'épandage agricole (McLaren *et al.*, 2003; Spinosa et Vesilind, 2001). Le recyclage des biosolides contenant des quantités significatives de nutriments (surtout l'azote) utiles pour les plantes peut réduire les coûts en fertilisants chimiques (Inubushi *et al.*, 2000). D'un point de vue quantitatif, l'équivalent quotidien d'une tonne de boue séchée, digérée anaérobie peut être produite par une population moyenne de 10000 habitants (Sabey, 1980). Avec une teneur moyenne d'azote égale à 3,3%, 11 000 kg de N seraient produits annuellement et permettraient de fertiliser théoriquement 40 à 100 ha de terres agricoles. Cependant, seulement 40 à 50% d'azote se trouve sous une forme disponible pour les plantes durant la première année d'application. Par ailleurs, le choix des sites d'épandage constitue un autre critère à prendre en considération, puisque les restrictions saisonnières limitent l'étendue de l'application des boues sur les terres arables, alors que leur épandage sur les prairies peut avoir lieu à tout moment de l'année (Hillman *et al.*, 2003).

Pour illustrer l'importance des biosolides municipaux comme amendement de sol, une comparaison peut être faite avec les boues de papetières. Il a été démontré que l'emploi de ces dernières n'a d'effet ni sur la biomasse et le rendement du maïs (O'Brien *et al.*, 2003), ni sur la matière sèche du gazon (Merrington et Madden, 2000). En plus, l'usage des boues de papetières induit une augmentation du pH du sol et de la vitesse de dégradation du carbone (Merrington et Madden, 2000), comme il provoque une élévation de la concentration de N, P, K, Mg, Zn, Mn et B dans les graines de maïs (O'Brien *et al.*, 2003). Par contre, il a été démontré que l'ajout de faibles quantités de boues municipales (20 à 30%, p p⁻¹) à un sol désertique permet de hausser la matière sèche de plusieurs plantes, alors qu'à forte application, l'effet est inverse, c'est-à-dire que le rapport biomasse/racines augmente (Abd-Alla *et al.*, 1999). Il a été rapporté aussi que l'usage des biosolides municipaux permet d'augmenter la fertilité et les propriétés physiques du sol (JarauschWehrheim *et al.*, 1999; Planquart *et al.*, 1999; Vulkan *et al.*, 2002), comme il contribue à la stabilisation des sols et à la réduction de l'érosion grâce à la présence de hautes teneurs en matière organique (Vasseur *et al.*, 1999). En outre, il a été démontré que l'épandage agricole des biosolides permet d'accroître le rendement des cultures (Tlustos *et al.*, 2000) d'une ampleur qui est souvent significativement meilleure que ce qui est obtenu avec les fertilisants inorganiques (Henning *et al.*, 2001).

Ainsi, il semble plausible d'envisager un plus grand usage des biosolides municipaux sur les terres agricoles, à condition de veiller à une amélioration de la qualité de ces sous-produits et à bien gérer leur épandage.

1.1.5.3 Production et épandage agricole des biosolides dans le monde

Comme il a été déjà mentionné, la production des boues municipales est une pratique de longue date. Cependant, la quantité produite actuellement diffère d'un pays à l'autre. Dans le cas du Canada, il était prévu de générer environ 1 M tbs de boues municipales vers la fin du 20^{ème} siècle (Webber *et al.*, 1986). À titre de comparaison, 8 et 7,5 M tbs de boues ont été produites en 1999 respectivement par les États-Unis et les quinze pays de l'union européenne (Duvaud *et al.*, 1999) contre 1,746 M tbs au Royaume-Uni (Hillman *et al.*, 2003). À Hong Kong, il a été produit 64 K tbs en 1996, et les prévisions pour 2006 se chiffrent à 170 K tbs (Wong *et al.*, 2001).

Avec une population de 30 millions d'habitants, la production des boues per capita au Canada s'élève à 33 kg habitant⁻¹ an⁻¹, ce qui est supérieure à celle des États-Unis et à la moyenne des quinze pays de l'union européenne, qui sont respectivement de 30 et 20 kg habitant⁻¹ an⁻¹ (Duvaud *et al.*, 1999). Il existe cependant une grande disparité entre les pays européens : le ratio de production des biosolides varie de 2,5 kg habitant⁻¹ an⁻¹ pour le Portugal à 37,7 kg habitant⁻¹ an⁻¹ pour le Danemark. Les auteurs ont attribué cette disparité à des différences entre ces pays en ce qui a trait au niveau de développement de l'assainissement collectif, au suivi des stations d'épuration, à la mise en œuvre des procédés spécifiques de déphosphatation des eaux usées traitées, ainsi qu'à la qualité de production et de collecte des données statistiques. Dès lors, le Canada et les États-Unis sont classés, à côté des pays nord européens (Danemark, Finlande, Suède), de l'Allemagne, de l'Autriche et de la Suisse, comme étant parmi les plus gros producteurs de boues per capita, traduisant ainsi leur niveau important d'équipement et de traitement collectif des boues.

Il n'existe malheureusement pas de données disponibles concernant la production des boues dans les pays en voie de développement. Cette situation est tout à fait normale quand on se rend compte que même dans des pays plus développés, comme l'Italie, le Portugal ou la Grèce, il est difficile de recueillir des informations sur les biosolides municipaux, à cause du manque d'intérêt des autorités compétentes et des acteurs sociaux à ce sujet (Duvaud *et al.*, 1999).

Pour ce qui est de l'épandage des biosolides sur les terres agricoles, Duvaud *et al.* (1999) rapportent que cette voie de disposition varie beaucoup selon les pays à travers le monde. Alors que l'Australie, la Belgique (Wallonie), le Luxembourg, la France et les États-Unis utilisent respectivement 90, 90, 70, 60 et 55% de boues produites comme amendement de sol, d'autres pays en consacrent un peu moins de la moitié à cette fin. Il s'agit notamment de l'Espagne, l'Angleterre (46%), ainsi que la Suisse (45%) et l'Allemagne (40%). Au Japon, environ 230 K tbs de biosolides compostés, soit l'équivalent de 17 K t d'azote, sont appliqués annuellement sur les terres agricoles et sur les espaces verts (Inubushi *et al.*, 2000). Les projections de l'épandage agricole tendent vers une hausse dans plusieurs pays, comme aux États-Unis par exemple où 70% des biosolides produits seraient valorisés sur les sols agricoles d'ici l'an 2010 (USEPA, 1999). Similairement, alors que 520 K tbs de biosolides ont été épandus sur les sols agricoles britanniques durant les années 1996/97, on s'attend à ce que ce chiffre

atteigne 720 K tbs en 2006 (Bhokal *et al.*, 2003). Cependant, Hillman *et al.* (2003) ont rapporté que, déjà en 1999, il a été épandu un total de 777 K tbs de biosolides sur les sols agricoles en Angleterre, et que les prévisions seraient plutôt de 926 K tbs pour une production totale qui s'élèverait à 2 155 K tbs.

1.1.5.4 Production et épandage agricole des biosolides au Québec

Ce n'est qu'en 1978 que la prise de conscience pour traiter les eaux usées au Québec s'est concrétisée de manière substantielle, grâce à la décision du gouvernement provincial de lancer un nouveau programme de traitement des eaux usées réalisable en deux phases (Vasseur *et al.*, 1999). Durant la première phase de ce programme, 835 des 1 478 municipalités du Québec se sont vues dotées d'une station opérationnelle de traitement des eaux usées. La seconde phase du programme prévoyait qu'une fois toutes les stations seront opérationnelles, la production annuelle de boues au Québec atteindrait 180 K tbs. Actuellement, il serait produit environ 225 000 tbs de biosolides municipaux par année, dont 80-85% sont générés par les dix plus grandes stations d'épuration, parmi lesquelles nous citerons celle de Montréal avec 53,3%, de Québec avec 7,1% et de l'Outaouais avec 2,7% (Blais *et al.*, 2004a). Cette production représente per capita (population d'environ 6 millions au Québec) un ratio qui se situe aux alentours de 37 kg habitant⁻¹ an⁻¹. Ce ratio est supérieur à la moyenne canadienne, ainsi qu'au ratio des États-Unis et des pays européens.

Du point de vue économique, l'activité de valorisation et de compostage des matières résiduelles fertilisantes (MRF) au Québec a une retombée économique qui se chiffre à 55 M \$ an⁻¹ (Environnement Québec, 2004). En outre, bien que l'épandage direct des biosolides municipaux au Québec s'est accentué en 2001-2002 pour atteindre 70 K t (base humide), il demeure encore très limité puisqu'il ne représente que 6,6% de l'ensemble des MRF qui ont été épandues, comparativement aux biosolides des papeteries qui ont constitué 68,4% la même année (Environnement Québec, 2004).

Les deux principales voies de disposition des biosolides au Québec sont d'une part l'enfouissement (cas des petites municipalités), duquel l'application aux sols agricoles ne représente que 12% (v v⁻¹) et, d'autre part, l'incinération (cas des grandes municipalités comme Montréal et Québec) (Vasseur *et al.*, 1999). L'application des biosolides municipaux aux sols

agricoles au Québec a commencé en 1986, mais seulement dans quelques municipalités rurales. En 1994, à peine 7% des boues municipales générées au Québec ont été épandues sur les terres agricoles, ce qui est légèrement inférieur à la Grèce (10%) et à l'Irlande (12%), alors qu'il dépasse les Pays-bas (4%) (Duvaud *et al.*, 1999). Une comparaison plus appropriée peut être faite avec la Finlande et la Suisse qui, bien qu'ayant des superficies agricoles utiles plus faibles et une production totale et per capita de boues similaires à celles du Québec, épandent respectivement 31 et 45% des boues produites en agriculture (Duvaud *et al.*, 1999). Ceci montre donc qu'il reste encore beaucoup de chemin à faire au niveau de la province du Québec pour valoriser de plus grandes quantités de biosolides municipaux sur les terres agricoles.

Une des principales entraves qui limitent l'épandage agricole des biosolides municipaux au Québec est due à la compétition des déjections animales qui réduisent la disponibilité des terres agricoles. Ainsi, les concurrences exercées par le fumier et le lisier de porc, et qui sont rapportées par Charbonneau *et al.* (2000), font que l'ensemble des MRF (comprenant les boues municipales) ne contribue qu'à 3% du total des produits fertilisants utilisés au Québec, contre 95% constitués par le fumier et le lisier de porc. Pris ensemble, ces deux derniers produits apportent 58,2 et 59,4%, respectivement de N et P, au moment où les engrais minéraux contribuent avec 40,1% de N et 39,0% de P, alors que les biosolides municipaux n'apportent que 0,13% et 0,24% de N et P, respectivement (Charbonneau *et al.*, 2000).

Selon Statistiques Canada, les terres agricoles au sud du Québec ne constituent que 149 K ha, et les superficies réservées à l'épandage du lisier de porc n'en laisseraient que 87 K ha pour l'application des biosolides (Vasseur *et al.*, 1999). Cependant, seulement 54 K ha pourraient être concrètement utilisés pour l'épandage agricole des biosolides, si nous prenons en considération les contraintes réglementaires qui sont décelées par le système d'information géographique, à savoir que : i) les sols destinés à l'épandage des boues doivent avoir une pente inférieure à 7%; ii) la profondeur de la nappe phréatique doit dépasser 1 m; iii) des zones tampons de 200 à 500 m doivent exister autour des constructions, des routes et des cours d'eau (Vasseur *et al.*, 1999). Ajouter à tout cela le critère de rentabilité économique de l'épandage agricole des boues au Québec qui impose une distance maximale de 30 km entre la station de production des boues et les champs agricoles (Vasseur *et al.*, 1999).

1.1.6 Visions sociétales et réglementations de l'usage agricole des biosolides

1.1.6.1 Débats sociaux sur l'épandage agricole des biosolides

Divers pays à travers le monde ont modifié au fil du temps leur approche en ce qui concerne l'épandage agricole des boues municipales. Les pays de la CEE, par exemple, ont lancé un programme d'action concertée dénommé COST 681 (Scheltinga, 1987) pour rassembler et échanger le maximum de données avant d'émettre la Directive 86/278/CEE qui réglemente l'usage agricole des biosolides (Hillman *et al.*, 2003). Une bonne synthèse comparative au sujet de l'épandage agricole des boues a été effectuée sur une vingtaine de pays par Duvaud *et al.* (1999). Cette étude montre que le débat social peut être classé comme étant un débat faible (cas de sept pays dont l'Espagne, l'Italie, la Suisse et l'Australie), un débat en cours (cas de neuf pays dont l'Allemagne, la France, les Etats-Unis et le Canada (Québec)), un débat dépassé avec un compromis trouvé (cas de du Royaume-Uni et de la Suède) ou bien un débat dépassé avec interdiction de l'épandage (cas des Pays-bas et de la Belgique (Flandre)). Les compromis trouvés en 1991 en Suède et en 1998 au Royaume-Uni permettent de pérenniser, mais aussi d'instaurer des contrôles plus stricts sur la production et l'épandage des boues. Les consensus ainsi établis ont pu satisfaire les intérêts et les préoccupations de tous les intervenants: producteurs de boues, pouvoirs publics, agriculteurs et distributeurs alimentaires. Par ailleurs, vu la grande pression concurrentielle des déjections animales, des décisions draconiennes ont été prises aux Pays-bas en 1991 et en Belgique (Flandre) en 1998 et ce, en promulguant des lois qui imposent des valeurs-limites tellement sévères en éléments traces que l'épandage des boues est quasiment interdit (Duvaud *et al.*, 1999). En effet, les Pays-bas ont abaissé entre 1992 et 1995 les teneurs maximales permises de Cd, Cu et Zn dans les boues respectivement de 5 à 1,25, de 900 à 75 et de 2 000 à 300 mg kg⁻¹ (Couillard, 1994).

Dans le cas du Québec, le débat social concernant l'épandage agricole des biosolides est en cours (Duvaud *et al.*, 1999). Les agriculteurs québécois, étant déjà aux prises avec les excédents de fumier, sont plutôt réticents à l'épandage agricole des boues sur leurs terres, alors que les citoyens et les écologistes sont en principe assez favorables à cet épandage, à condition que les problèmes d'odeur ne se posent pas. D'autre part, même si la plupart des autorités provinciales

au Québec souhaitent développer l'épandage agricole des boues, quelques municipalités, telle celle du Compté de Rouville, ont carrément interdit cette pratique (Duvaud *et al.*, 1999).

1.1.6.2 Composition microbiologique et chimique des biosolides

Les biosolides renferment une multitude de substances qui ont été préalablement extraites des eaux usées suite à leur épuration, et dont la concentration en solides totaux avant leur déshydratation varie habituellement entre 1 et 5% (Blais *et al.*, 2004a). En plus des odeurs nauséabondes qui sont causées par la présence de composés volatils dans les boues, nous retrouvons des germes pathogènes, des éléments nutritifs, des composés organiques et des métaux toxiques. La composition des biosolides dépend de plusieurs facteurs comme le type d'eau usée traitée (domestique ou industrielle), la charge de celle-ci en polluants, le type d'assainissement appliqué à cette eau ainsi que le traitement éventuel des biosolides eux-mêmes. Il est à noter que les biosolides sont très riches en éléments fertilisants, à savoir la matière organique (40 à 80%), l'azote (2 à 3,5%), le phosphore (1 à 3%) et le potassium (0,2 à 0,7%) (Wang, 1997). Mais, les boues peuvent renfermer aussi des contaminants organiques tels que les PCB dont la concentration peut varier de 0,01 à 23 mg kg⁻¹ (b.s.) (Scheltinga, 1987).

En ce qui concerne l'aspect qui nous intéresse en particulier durant le présent travail, à savoir la charge métallique des biosolides, celle-ci peut être de l'ordre de 5 000 à 20 000 mg kg⁻¹ (b.s.), mais elle peut atteindre 40 000 mg kg⁻¹ (Gu et Wong, 2004). À titre d'exemple, le Cd peut varier de moins de 1 à 3410 mg kg⁻¹ (Ramachandran et D'Souza, 2002). Le Tableau 1.4 dresse une comparaison des concentrations en métaux lourds dans les biosolides issus de différents pays.

Tableau 1.4 Concentrations-types des métaux (mg kg^{-1} , b.s.) dans les biosolides municipaux (source : Duvaud *et al.*, 1999, sauf indication)

Pays	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Canada (Québec) ²	<3,44	25,4	438	0,85	25,5	74,2	367
Canada (Québec)	3,2	45	699	1,6	21	98	595
Allemagne	1,4	46	274	1,0	23	63	809
Autriche	3,0	64	190	1,8	37	145	1 320
Belgique (Wallonie)	3,0	75	156	1,1	32	154	938
Danemark	1,4	40	303	1,3	24	57	775
Espagne	3	208	303	1,0	46	200	916
États-Unis	26	432	712	3,3	167	303	1 536
Finlande	2,9	102	319	1,4	54	114	752
France	2,5	134	371	2,3	45	95	789
Irlande	0,9	24	301	0,4	17	64	1 150
Pays-Bas	4,0	66	424	2,0	36	206	1 094
Portugal	2,3	72	289	-	66	200	1 555
Royaume-Uni	3,2	86	473	3,2	37	217	792
Suède	1,5	34	394	1,3	16	42	537
Suisse	1,9	75	354	1,8	32	137	1 140
Moyenne	4,0	96	375	1,6	42	136	942
Écart-type	5,7	98	149	0,8	35	71	328

Comme le montre le Tableau 1.4, les écarts-types relatifs aux concentrations métalliques dans les boues sont assez élevés (surtout pour Cd, Cr et Ni), ce qui reflète une grande disparité entre les pays considérés. En outre, la moyenne mondiale des concentrations de métaux lourds dans les biosolides peuvent se classer dans l'ordre décroissant : Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd > Hg. Ce classement est valable aussi pour chaque pays pris individuellement, à l'exception de l'Espagne, des États-Unis et de la France où la teneur du Cr excède celle du Pb. Nous pouvons remarquer aussi que dans quelques pays, notamment au Danemark, en France, au Royaume-Uni, en Suède

² Source : (Charbonneau *et al.*, 2001).

et en Suisse, le niveau de Hg est pratiquement le même que celui de Cd. Le Tableau 1.4 montre également que c'est aux États-Unis que la concentration de chaque métal dans les boues est la plus haute, ce qui traduit le degré élevé d'industrialisation dans ce pays. Cependant, il semble que les boues générées en Chine sont probablement plus chargées en Zn et Cr que les boues américaines, puisqu'il a été rapporté par (Wang, 1997) que les métaux les plus concentrés dans les biosolides chinois sont Zn (2 246 mg kg⁻¹), Cr (620 mg kg⁻¹) et Cu (548 mg kg⁻¹). Notons que bien que cela soit très rare, il est arrivé par le passé que des boues à charge métallique extrêmement élevée ont dû être épandues sur des sols agricoles. Tel fût le cas de l'Angleterre où deux boues testées renfermaient respectivement 27 600 et 49 000 mg kg⁻¹ de Zn, et aux États-Unis où une autre boue contenait 28 850 mg kg⁻¹ de Zn (McLaren et Clucas, 2001). Des concentrations excessivement hautes en d'autres métaux ont été détectées dans ces boues, notamment Cu (8 000 et 11 800 mg kg⁻¹) et Ni (4 000 et 5 300 mg kg⁻¹).

Dans le cas spécifique des biosolides produits au Québec, le Tableau 1.4 montre qu'à l'exception de Cu qui se trouve en concentration assez élevée et dépassant même Zn, les teneurs des autres métaux sont inférieures à la moyenne mondiale. Balmer (2001) stipule que la première source de Cu dans les eaux usées est attribuable aux ménages. Il existe aussi quelques légères variations entre les données publiées par Charbonneau *et al.* (2001) et celles rapportées par Duvaud *et al.* (1999), mais cela peut être attribué à différents facteurs, comme les sources de données, les types de boues, les périodes de prélèvement, etc.

1.1.6.3 Réglementation de l'usage agricole des biosolides au Québec et dans quelques pays du monde

Dépendamment du pays considéré, les boues municipales destinées à l'épandage sont soumises à une réglementation qui concerne les déchets d'une manière générale ou bien à une réglementation spécifique aux boues d'épuration, et ce, en les classant comme des engrais (Duvaud *et al.*, 1999). Aux États-Unis, l'USEPA a établi en 1993 des standards désignés par "*Part 503 Rule*", et qu'elle a modifiés au cours des années, afin de catégoriser les boues pouvant être appliquées aux sols en deux classes, A et B (Harrison *et al.*, 1999). Cette réglementation stipule que les biosolides ayant été traités pour éliminer tous les organismes pathogènes sont de classe A, alors que ceux où il y a eu une réduction, mais encore une présence de pathogènes, sont

de classe B. En plus de ce critère, l'USEPA exige une réduction du vecteur d'attraction (mouches et rongeurs) ainsi que des concentrations limites et des charges totales cumulatives pour neuf métaux spécifiques, à savoir As, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se et Zn.

Dans le cas du Québec, l'épandage des biosolides municipaux est régi par la loi sur la qualité de l'environnement (MEF, 1997). La plupart des directives standard émises dans cette réglementation se base sur celles d'autres provinces canadiennes et de l'USEPA (Vasseur *et al.*, 1999). Les principes de la législation québécoise comprennent les règles déjà citées auparavant, à savoir qu'il est interdit d'épandre les biosolides municipaux sur un sol dont la pente est supérieure à 7%, ou bien si la profondeur de la nappe phréatique se trouve à moins de 1 m, ou encore sur des parcelles qui sont situées à une distance inférieure à 200-500 m d'un cours d'eau, de constructions ou de routes.

À titre comparatif, les critères pris en ligne de compte par la Grèce pour autoriser l'épandage agricole des biosolides sont, d'une part, la structure du sol et, d'autre part, une pente de terrain qui ne dépasse pas 7% (Kouloumbis *et al.*, 2000). Une autre comparaison peut être effectuée avec les autres provinces canadiennes, dont nous pouvons citer l'Alberta, qui prend en considération le pH, la texture et la pente des sols ainsi que la profondeur de la nappe phréatique pour répartir les sols en quatre classes, dont les trois premières sont appropriées et la dernière classe est peu appropriée à l'épandage des boues (Webber, 1988). Par ailleurs, la réglementation québécoise considère que pour une boue à "*usage restreint*" (voir définition à la fin du présent paragraphe), la quantité maximale qu'il est possible d'épandre sur un sol donné durant cinq années consécutives est de 22 tbs ha⁻¹ (MEF, 1997). Comparativement, la législation française autorise l'application d'un maximum de 30 t ha⁻¹ de biosolides répondant aux normes de qualité sur une période de dix années (Planquart *et al.*, 1999). Le gouvernement du Québec limite donc le cumul de l'épandage des biosolides dans l'objectif de réduire le lessivage des nitrates vers la nappe phréatique, ce qui donne une teneur maximale de l'azote disponible dans le sol qui ne dépasserait pas 135 kg ha⁻¹ sur une durée totale de cinq ans (Vasseur *et al.*, 1999). L'azote constitue ainsi le principal facteur à prendre en considération dans le calcul de la quantité de boues à appliquer aux sols agricoles du Québec car la loi impose un contrôle strict du phosphore dans les boues : l'épandage est interdit sur tout sol contenant plus de 250 kg ha⁻¹ de P (Vasseur *et al.*, 1999), et cette limite est égale à celle qui est en vigueur en Grande Bretagne (Hillman *et al.*,

2003). Par ailleurs, la législation britannique prend en considération aussi bien les tests des boues et des sols que les besoins nutritionnels des plantes et les contraintes de récolte pour fixer l'épandage des biosolides.

D'un autre côté, comme la caractérisation des biosolides revêt un caractère ponctuel vu que leur qualité varie dans le temps (Charbonneau *et al.*, 2000), les standards de la réglementation au Québec stipulent que les biosolides doivent être analysés tous les six mois avant leur épandage (Vasseur *et al.*, 1999). Ces standards indiquent aussi que les biosolides destinés à l'agriculture doivent être stabilisés auparavant, soit par une digestion biologique (aérobie ou anaérobie) durant un minimum de 21 jours, soit par un chaulage (Vasseur *et al.*, 1999). Comparativement, la réglementation britannique exige que les biosolides doivent être au moins stabilisés par digestion anaérobie mésophile ou pasteurisés avant d'être appliqués en agriculture (Hillman *et al.*, 2003).

Depuis toujours, le cadre réglementaire qui régit l'épandage agricole des biosolides municipaux au Québec catégorise ces sous-produits comme des matières résiduelles fertilisantes (MRF). Notons que les MRF sont définies comme étant des objets périmés, rebutés ou autrement rejetés dont l'emploi vise à entretenir ou à améliorer la nutrition végétale ou la qualité des sols (Charbonneau *et al.*, 2000). Deux conditions obligatoires doivent être remplies pour qu'un résidu soit considéré comme une MRF pouvant être valorisée en agriculture (Environnement Québec, 2004): i) ce résidu doit posséder une valeur fertilisante, et, ii) il ne doit pas présenter de risques pour la qualité de l'environnement. Les MRF sont constituées principalement de biosolides, d'amendements calciques ou magnésiens (ACM) et de composts. Ainsi, dans le but d'encourager la valorisation agricole et le compostage des MRF, et faisant suite à une multitude de concertations, d'études et de consultations au niveau du BAPE (Bureau des Audiences Publiques en Environnement), le ministère de l'environnement du Québec a promulgué une « *Politique québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008* », dont la section 5.6.8 stipule que « *Éventuellement, aucune boue (municipale ou industrielle) ne devrait être enfouie sans démonstration qu'il n'est pas économiquement viable de la valoriser* » (Environnement Québec, 2004).

En février 2004, Environnement Québec a publié un « *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* » qui comprend les critères de référence et les normes réglementaires nécessaires à un meilleur encadrement de l'activité de valorisation des matières résiduelles fertilisantes (MRF). Il est à noter que le nouveau guide constitue une refonte du document publié par Environnement Québec en 1997, à savoir celui des « *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* », lequel avait fait suite à la première édition parue en 1987 du « *Guide de bonnes pratiques de la valorisation agricole des boues municipales* » (Environnement Québec, 2004).

Le nouveau « *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* » précise qu'un Certificat d'Autorisation (CA) doit être exigé pour toute activité qui est susceptible de modifier la qualité de l'environnement ou bien lorsqu'une autorisation est prescrite en vertu d'un règlement sectoriel. À moins que le « *Règlement sur les exploitations agricoles (REA)* » ne l'exige pas, toute demande de CA doit comporter un « *Plan agro-environnemental de fertilisation (PAEF)* » qui fait état de la comptabilisation de l'ensemble des matières fertilisantes ayant été épandues auparavant sur les parcelles de la ferme qui fait la demande d'un CA (Environnement Québec, 2004). L'élaboration d'un PAEF nécessite la caractérisation chimique et microbiologique des MRF. Dans le cas des biosolides municipaux, il faut déterminer le pourcentage de la matière sèche puis exprimer les concentrations des autres paramètres sur une base sèche. Ainsi, en plus du rapport C/N et du pH, les teneurs en N-total, N-NH₄, P₂O₅, K₂O, en matière organique, en plus du pouvoir neutralisant sont donnés en %, les dioxines et furannes³ en ng EQT kg⁻¹, les pathogènes⁴ en NPP g⁻¹ et les métaux (Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se et Zn) en mg kg⁻¹ (Environnement Québec, 2004).

Sur le plan environnemental, la nouvelle réglementation ministérielle du Québec, à savoir le « *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* » utilise une nouvelle classification « C-P-O » pour catégoriser les MRF selon trois critères qui sont les teneurs en contaminants chimiques (catégories C), en pathogènes (catégories P), ainsi que les

³ L'unité « QET » désigne les équivalents toxiques internationaux de l'OTAN (Environnement Québec, 2004).

⁴ L'unité « NPP » désigne le nombre le plus probable (Environnement Québec, 2004).

caractéristiques d'odeurs (catégories **O**). Des indices sont ajoutés après ces lettres pour former des sous catégories. Ainsi, on trouve les sous-catégories **C**₁ et **C**₂, pour les contaminants chimiques, les sous-catégories **P**₁, **P**₂ et **P**₃ pour les pathogènes et les sous-catégories **O**₁, **O**₂ et **O**₃ pour les caractéristiques d'odeurs. La combinaison de ces huit sous-catégories donne un total de 18 classes de MRF (Environnement Québec, 2004). Il est à noter que plus l'indice est élevé, plus la MRF présente une menace pour l'environnement et, par conséquent, des restrictions supplémentaires lui sont imposées. Dès lors, une MRF de classe **C**₁-**P**₁-**O**₁ est dite « *tout usage* » car elle ne présente pas de risques environnementaux relativement aux trois critères **C**, **P** et **O**. En opposé, une MRF de classe **C**₂-**P**₃-**O**₃ est dite à « *usage restreint* » car elle se voit imposée des contraintes additionnelles d'épandage.

Vu la spécificité du présent travail en relation avec les métaux lourds dans les biosolides, seule la classification selon la teneur en contaminants chimiques (catégorisation **C**) sera discutée ci-après. Il est à noter que les contaminants organiques comme les dioxines et les furannes appartiennent à la classe **C**, mais ils ne seront pas abordés dans ce qui suit.

1.1.6.4 Teneurs limites des métaux lourds dans les biosolides au Québec et dans le monde

La problématique de présence des métaux lourds toxiques dans les biosolides municipaux destinés à l'agriculture et à la sylviculture est de grande envergure. Plus de 50% des biosolides produits en Europe et en Amérique (Benmoussa *et al.*, 1997), ainsi qu'au Québec et en Ontario (Couillard et Mercier, 1991) dépassent la norme réglementaire pour au moins un métal. En conséquence, les pays adoptent des législations plus ou moins strictes pour fixer les teneurs maximales de métaux dans les boues destinées à l'usage agricole. Le Tableau 1.5 dresse les concentrations limites qui sont actuellement adoptées par le gouvernement du Québec (Environnement Québec, 2004), en comparaison avec d'autres législations.

Tableau 1.5 Comparaison des teneurs-limites réglementaires en métaux (mg kg^{-1} , b.s.) dans les biosolides destinés à l'épandage agricole au Québec (Environnement Québec, 2004) et dans d'autres pays (Duvaud *et al.*, 1999)

Pays	Métaux essentiels ou bénéfiques aux plantes ou aux animaux								Métaux non essentiels		
	As	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Se	Zn	Cd	Hg	Pb
Québec											
- classe C ₁	13	34	210	400	5,0	62	2,0	700	3,0	0,8	150
- classe C ₂	40	150	1 060	1 000	20	180	14	1 850	10	5	300
Ontario											
- en 1996	170	340	2 800	1 700	94	420	34	4 200	34	11	1 100
- à long terme	35	77	530	380	1,2	80	6	840	4	1,4	220
Australie											
- usage libre	20	-	400	200	4	60	3	250	3	1	200
- usage limité	75	-	3 000	4 300	75	420	100	7 500	85	57	840
CEE											
- limite inf.	-	-	1 000	1 000	-	300	-	2 500	20	16	750
- limite sup.	-	-	1 750	1 750	-	400	-	4 000	40	25	1 200
États-unis											
	75	-	3 000	4 300	75	420	100	7 500	85	57	840

Le Tableau 1.5 montre que Cu, Cr et Zn sont les métaux les plus tolérés par la législation québécoise sur la qualité des biosolides à usage agricole, alors que les éléments les plus sévèrement contrôlés sont Cd, Hg et Se, car ce sont des éléments qui ne sont pas bénéfiques, mais sont plutôt toxiques pour les plantes et les animaux (Hébert, 1998). Le Tableau 1.5 montre aussi que Pb, bien qu'étant un métal non essentiel aux plantes et aux animaux, a moins de restrictions que quelques métaux essentiels, notamment As, Co, Mo, Ni et Se. Il est à noter qu'en comparaison avec les normes qui étaient en vigueur depuis 1997 dans le document « *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* », la nouvelle réglementation québécoise a resserré les concentrations limites C₂ de As, Cd et Pb, lesquelles étaient fixées respectivement à 20, 75 et 500 et mg kg^{-1} (b.s.) (MEF, 1997). Par contre, il y a eu assouplissement des concentrations limites C₁ et C₂ de Cu qui étaient respectivement de 100 et 757 mg kg^{-1} (b.s.), ainsi que la concentration limite C₂ de Zn qui était de 500 mg kg^{-1} (b.s.),

comme il y a eu abolition complète du critère additif $Al+0,5*Fe$ qui était fixé à 25 000 mg kg⁻¹ (b.s.) comme limite C₁ et à 100 000 mg kg⁻¹ (b.s.) comme limite C₂ (MEF, 1997).

Comparativement, la littérature rapporte qu'à l'exception de Zn, la législation en vigueur en Slovénie est plus sévère que celle du Québec, puisqu'elle interdit l'épandage agricole de biosolides ayant des concentrations de 5, 600, 500, 80, 500 et 2 000 mg kg⁻¹ respectivement de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb et Zn (Scancar *et al.*, 2000). Par contre, et comme le montre le Tableau 1.5, le gouvernement québécois impose des normes assez sévères concernant le niveau des teneurs en métaux dans les boues municipales, en comparaison avec l'Australie, la CEE et les États-Unis. D'autre part, à l'exception du Cu et Mo, les valeurs-limites des métaux pour une boue de classe C₁ au Québec sont inférieures à ce qui est exigé en Ontario pour un épandage à long terme. Il ressort aussi du Tableau 1.5 que les critères de qualité métallique des biosolides à usage limité en Australie sont exactement les mêmes que ceux en vigueur aux États-Unis.

Il est aussi important d'instaurer une réglementation stricte pour fixer des valeurs-limites des métaux dans le sol, et ce, afin d'éviter des situations de pollution. La CEE, par exemple, stipule que les teneurs maximales de métaux lourds dans les sols doivent demeurer dans les gammes de 1-3 mg kg⁻¹ pour Cd, 50-140 mg kg⁻¹ pour Cu et 150-300 mg kg⁻¹ pour Zn (Kouloumbis *et al.*, 2000). En Angleterre, les concentrations totales des métaux dans les sols agricoles ne doivent pas excéder 3, 135, 75 et 200 mg kg⁻¹, respectivement pour Cd, Cu, Ni et Zn (Bhogal *et al.*, 2003). Toutefois, Hillman *et al.* (2003) précisent que les concentrations maximales permises pour Cu, Ni et Zn en Angleterre dépendent du pH du sol. Les limites susmentionnées pour Cd et d'autres métaux (Pb, Hg, Cr, Mo, Se et As) correspondent à un sol de pH > 5. Dès lors, pour un sol de pH > 7, les valeurs-limites de Cu, Ni et Zn sont respectivement égales à 200, 130 et 450 mg kg⁻¹, et ces limites diminuent progressivement avec la baisse du pH de sol pour atteindre 80, 50 et 200 mg kg⁻¹, respectivement dans un sol à pH 5,0-5,5 (Hillman *et al.*, 2003). La Grande-Bretagne fixe aussi des charges annuelles maximales dans le sol pour tous les métaux précités, dont on mentionne les valeurs de (kg ha⁻¹ an⁻¹) Zn (15) Cu (7,5), Ni (3,0), Pb (15,0), Cd (0,15) et Cr (15,0) (Hillman *et al.*, 2003). En France, les teneurs-limites de métaux qui sont permises dans les sols sont égales à 2, 150, 100, 1, 50, 100 et 300 µg g⁻¹, respectivement pour Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn (Planquart *et al.*, 1999). Pour sa part, Webber (1988) rapporte les gammes de

concentrations permises par différents pays au monde, dont on cite à titre d'exemple Cd (1-20), Cr (4-1000), Cu (30-500), Pb (6-2000) et Zn (60-1000 kg ha⁻¹).

1.2 Problématique des métaux lourds dans l'environnement

Depuis fort longtemps, les métaux lourds constituent un problème épineux de toxicité vis-à-vis du milieu naturel, à cause de leur caractère indestructible, de leur persistance dans l'environnement et du changement de leur spéciation. Des hautes teneurs en Pb, par exemple, ont été mesurées dans la dentition des hommes préhistoriques ayant vécu en Angleterre (Budd *et al.*, 2004). Les réglementations de la CEE et du Royaume-Uni relatives au recyclage des boues, considèrent que six métaux (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) ont un potentiel considérable de toxicité vis-à-vis des animaux (Hillman *et al.*, 2003). Plusieurs métaux sont désignés par "éléments-traces", et ce terme est réservé à tout élément dont la teneur ne dépasse pas 0,1% dans un milieu naturel, tel que la lithosphère (Sparks, 2003).

Pour ce qui est de l'origine des métaux dans les eaux usées, et par conséquent dans les boues, l'USEPA (1991) rapporte qu'une série d'industries et d'activités sont des émetteurs potentiels de Al, As, Ag, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni et Zn. Il s'agit du raffinage de pétrole, les engrais, les produits phytosanitaires, les aciéries, la manufacture de batteries, le raffinage des métaux, la photographie, le tannage, le revêtement métallique, la fonte, la peinture et la préservation du bois. Il faut ajouter à cette liste d'autres sources potentielles, comme les rejets domestiques (savons, produits d'entretien, détersifs, détergents, champoings, etc.), les ruissellements (à partir des chaussées, par exemple), les dépositions atmosphériques, les conduites d'eau (source majeure de Cu), les canalisations d'aqueduc, etc. Au niveau même des stations d'épuration des eaux usées, l'usage de produits chimiques, comme le sulfate d'aluminium ou le chlorure ferrique qui sont nécessaires lors des procédés de coagulation-floculation, constitue une source non négligeable des métaux qui se retrouvent dans les boues d'épuration.

Même si la déficience en métaux est un large problème dans plusieurs sols à travers le globe (exemple, Zn dans le cas des sols calcaires), la contamination peut constituer de sérieux problèmes dans des régions proches des mines et des industries d'extraction des métaux, ou encore, à la suite de l'épandage des boues municipales (Zhu *et al.*, 2003). En effet, plusieurs terres à travers le monde connaissent des situations de contamination par les métaux lourds. Tel

est le cas de la Chine, par exemple, où au moins 13 330 ha des terres de fermes existant dans 11 provinces chinoises sont pollués à différents degrés par Cd (Wu *et al.*, 2003). Aussi, il a été répertorié un total de 896 sites et terres contaminés en France, surtout par les composés organiques, mais aussi par les métaux lourds depuis 1996 (Venditti *et al.*, 2000). On identifie les sources anthropogéniques de pollution par les métaux lourds comme étant les fertilisants chimiques, les pesticides, l'irrigation avec des eaux contaminées, les dépôts atmosphériques ainsi que les biosolides municipaux (Sukreeyapongse *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2003). Les fonderies et les raffineries de métaux sont également des sources potentielles de contamination des sols industriels en zone urbaine, mais aussi des sols agricoles situés dans des lieux proches de ces activités industrielles (Venditti *et al.*, 2000). La problématique engendrée par la présence de quantités excessives de métaux lourds peut se manifester au niveau des sols, des eaux, des plantes et même chez les êtres vivants, suite à un transfert le long de la chaîne trophique; ces aspects seront discutés ci-dessous.

1.2.1 Occurrence, contamination et mouvement des métaux dans les sols

Les métaux existent naturellement dans les sols et leur concentration peut varier dépendamment du type de sol, de son âge et des éventuels processus physico-chimiques qu'il aurait subi auparavant. Le Tableau 1.6 résume les gammes et les concentrations normales des métaux dans trois types de sol dans le monde (Kabata-Pendias, 2001).

Tableau 1.6 Gammes et moyennes des concentrations en métaux retrouvées dans trois types de sols au monde (mg kg⁻¹, b.s.) (Kabata-Pendias, 2001)

Métaux	Sols sableux		Sols limoneux et terreux		Sols organiques	
	Gamme	Moyenne	Gamme	Moyenne	Gamme	Moyenne
As	<0,1-30	4,4	1,3-27	8,4	<0,1-66,5	9,3
Cd	0,01-2,7	0,37	0,08-1,61	0,45	0,19-2,2	0,78
Co	0,1-65	5,5	3-58	10	0,2-49	4,5
Cr	1,4-530	47	4-1100	51	1-100	12
Cu	1-70	13	4-100	23	1-113	16
Hg	0,008-0,7	0,05	0,01-1,1	0,1	0,04-1,11	0,26
Mn	7-2000	270	45-9200	525	7-2200	465
Mo	0,17-3,7	1,3	0,1-7,2	2,8	0,3-3,2	1,5
Ni	1-110	13	3-110	26	0,2-119	12
Pb	2,3-70	22	1,5-70	28	1,5-176	44
Se	0,005-1,32	0,25	0,02-1,9	0,34	0,1-1,5	0,37
Zn	3,5-220	45	9-362	60	5-250	50

Le Tableau 1.6 montre que les gammes des concentrations de fond des métaux dans les sols sont plus ou moins étendues. Les variations dépendent plus du métal considéré que du type de sol. En moyenne, ce sont les sols limoneux et les terreux qui renferment généralement les plus hautes teneurs en métaux. En outre, quel que soit le type de sol, les métaux les moins concentrés sont Hg suivi de Se, Cd et Mo, alors que le métal le plus concentré est toujours Mn. Les concentrations moyennes de fond pour les autres métaux peuvent être classées par l'ordre décroissant suivant : Cr > Zn > Pb > Ni = Cu > Co > As; dans le cas des sols sableux; Zn > Cr > Pb > Ni > Cu > Co > As, dans le cas des sols limoneux et terreux, ou bien Zn > Pb > Cu > Ni = Cr > As > Co, dans le cas des sols organiques. Dans la solution de sol, les métaux peuvent exister sous différentes formes, mais celles qui sont les plus dominantes sont les ions libres, tels que Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Ni³⁺, Co²⁺, les formes hydroxydes, par exemple Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)²⁺, Zn(OH)⁺, Cu(OH)⁺ ou les oxo-anions comme MoO₄²⁻ et HMoO₄⁻ (Brady et Weil, 2002).

Parmi les sources potentielles de contamination et, par conséquent, de pollution des sols agricoles par les métaux lourds, figure l'épandage des biosolides municipaux, dont l'effet sur le devenir des métaux dans l'environnement est plus ou moins controversé. Par exemple, Antoniadis et Alloway (2002) ont montré qu'un large épandage (50 t ha^{-1}) de boues accroît significativement la concentration totale de Cd et Zn à 8 cm de profondeur dans le sol et celle de Ni à 10 cm. Les auteurs ont noté aussi que le COD (carbone organique dissout) et les charges hydrauliques élevées peuvent jouer un rôle significatif, en facilitant le transport de Ni et Zn à travers la colonne du sol. Pour leur part, McBride *et al.* (1999) rapportent que les pertes relatives des métaux dans le sol à long terme varient de 20 à 80%. Par ailleurs, il a été démontré que les métaux apportés par les boues persistent dans les sols sous formes extractibles et biodisponibles même dix-sept ans après leur ajout aux sols (Berrow et Burridge, 1990). À l'opposé, il a été rapporté par le département de l'environnement du Royaume-Uni et par la commission des communautés européennes que la perte des métaux s'effectue respectivement 10 à 30 ans après leur ajout au sol (McGrath et Lane, 1989). Ceci laisse donc supposer qu'il est possible d'épandre plus de métaux (et donc plus de biosolides) sur un sol, sans que les concentrations métalliques n'excèdent des limites données (McGrath et Lane, 1989). Aussi, le mode d'épandage des biosolides, c'est-à-dire leur addition en une seule application ou en doses égales et fractionnées, a été jugé ne pas avoir d'influence sur la part des formes extractibles de Cu et Zn dans un sol amendé (Berrow et Burridge, 1990).

La mobilité des métaux dans le sol a été largement étudiée par plusieurs chercheurs, parmi lesquels nous pouvons citer McGrath et Lane (1989), McBride *et al.* (1999), Antoniadis et Alloway (2002) ainsi que McLaren *et al.* (2003). Dans ce contexte, Tlustos *et al.* (2001) rapportent que Pb a une grande affinité de sorption sur les surfaces de la matière organique et celles des minéraux, alors que le Zn montre une grande mobilité. L'adsorption du Pb sur le sol a été étudiée aussi par Lee *et al.* (1998) qui l'ont attribué majoritairement à la présence de la matière organique. En outre, Planquart *et al.* (1999) ont montré que, suite à l'application du compost de biosolides, Zn est l'élément le plus mobile dans un sol acide à texture sablonneuse et dans un sol à texture argilo-limoneuse, alors que son mouvement est moins prononcé dans le cas d'un sol calcaire à texture sablonneux-limoneuse. Ces auteurs ont démontré aussi que les migrations de Cu et Pb sont influencées par le relargage des composés organiques solubles qui sont issus des biosolides lors de la période d'équilibre sol-biosolides (Planquart *et al.*, 1999). En

outre, il a été observé que la mobilité de Pb ne dépend pas du pH du sol, mais celles de Cu et Zn croient avec la diminution du pH du sol (Planquart *et al.*, 1999). Par ailleurs, sachant que Cr est relativement immobile dans le sol, il peut être pris comme référence pour classer le mouvement des autres métaux, ce qui donne l'ordre décroissant suivant : Sr = Mo = Sb > Ni, Cd, Cu > Zn (McBride *et al.*, 1999).

Plusieurs mécanismes gouvernent la rétention et la mobilité des métaux lourds dans les sols, à savoir l'adsorption sur les surfaces minérales et sur les substances humiques, la précipitation ainsi que la complexation (Evans *et al.*, 1995). Ces mécanismes sont influencés non seulement par le pH du sol, mais aussi par la nature de la fraction argileuse des différentes charges minérales et de la fraction organique. Il résulte du mouvement des métaux dans le sol une diminution de leur concentration dans la couche superficielle qui peut être attribuée en faible partie à leur prélèvement par les plantes, mais surtout au mouvement vertical des métaux à travers les horizons du sol (McGrath et Lane, 1989). D'ailleurs, l'USEPA stipule que la perte des métaux à partir de la zone de leur incorporation dans le sol peut être représentée par un modèle mathématique de premier ordre qui relie la masse initialement appliquée au taux du flux, à la profondeur d'enfouissement, aux coefficients d'absorption et de partition ainsi qu'à l'humidité et à la densité du sol (Steenhuis *et al.*, 1999). Similairement, McGrath et Lane (1989) ont représenté la perte de métaux par un modèle bidimensionnel de dispersion qui reflète que c'est le mouvement latéral du sol lui-même (à cause des cultures mécaniques ou de l'érosion) qui constitue une voie potentielle de migration des métaux depuis leur site d'incorporation dans le sol. En effet, il a été démontré par Zhang *et al.* (2003) que la problématique du mouvement des métaux dans le sol n'est pas seulement attribuable aux amendements du sol et que la culture intensive des végétaux peut favoriser le déplacement non seulement du phosphore, mais aussi de Cu, Zn et Mn, alors qu'aucun effet significatif n'est observé pour Cd, Co, Cr, Mo, Ni et Pb.

D'un autre côté, les métaux peuvent se perdre par lessivage, et ce phénomène peut avoir lieu de manière très élevée dans le cas d'un sol argilo-limoneux, par exemple, et peut être expliqué par un échange entre les éléments liés au sol et les composés contenus dans les biosolides (McBride *et al.*, 1999). Cependant, comme les études de lessivage effectuées au laboratoire ou dans les champs montrent que, à moins que le sol ne soit assez acide pour favoriser le lessivage, les métaux demeurent en général fortement fixés dans la couche superficielle, et ce serait le

mouvement physique des métaux adhérant aux particules de sol qui constituerait le facteur important de leur mobilité (McGrath et Lane, 1989). La rétention des métaux dans la couche superficielle des sols a été démontrée par d'autres études, telle que celle menée par Venditti *et al.* (2000) sur deux sites de décharge sidérurgique et un sol agricole avoisinant. Ces chercheurs ont utilisé les techniques d'extractions séquentielles pour démontrer l'existence d'une association préférentielle des métaux avec les carbonates, les oxydes de Fe et de Mn, la matière organique et les sulfures.

1.2.2 Potentiel de contamination des eaux par les métaux

Les eaux peuvent être contaminées par les métaux suite à la déposition directe de ces éléments à partir de l'atmosphère ou bien par leur ruissellement (cas des eaux de surface), comme ils peuvent provenir du lessivage et de la percolation à travers les colonnes du sol (cas des eaux souterraines). Dans ce contexte, McBride *et al.* (1999) rapportent que le lessivage de la plupart des métaux est facilité par la haute concentration du COD dans les eaux de drainage et que cet effet est d'autant plus grand que la charge métallique initiale du sol est plus élevée. En outre, il faut distinguer deux types de pollution; la première, qui est dite "*ponctuelle*", est causée par un point précis de rejet industriel ou d'égout, et la seconde, qui est désignée par "*diffuse*", puisqu'il serait difficile d'en retracer l'origine car le(s) contaminant(s) émane(ent) de plusieurs sources et/ou provient(ennent) d'un site éloigné (Sparks, 2003). Le Tableau 1.7 illustre l'ampleur du problème qui peut être posé par les métaux dans les eaux.

Tableau 1.7 Concentrations en métaux dans les eaux souterraines et réglementation américaine pour la qualité des eaux naturelles (mg L⁻¹) (Sparks, 2003)

Métaux	Valeur-type dans les eaux souterraines	Teneur limite dans les eaux naturelles (USPHS ⁵)	Exemple d'effet néfaste à haute concentration
As	<1,0 - 30	0,05	Toxique et cancérigène ? ⁶
Cd	<1,0	0,01	Toxique pour la faune
Co	<10	-	
Cr	<1,0 - 5,0	0,05	Cr(VI) cancérigène ?
Cu	<1,0 - 3,0	1,0	Toxique pour les algues
Hg	<1,0	donnée non disponible	Toxicité aiguë et chronique
Mn	<1,0 - 1 000	0,05	Tâche les matériaux
Mo	<1,0 - 30	donnée non disponible	Toxique pour les animaux ?
Ni	<10 - 50	-	
Pb	<15	0,05	Toxique, détruit la vie sauvage
Se	<1,0 - 10	0,01	Toxique et cancérigène ?
Zn	<25	5	Toxique pour les plantes

Le Tableau 1.7 indique qu'à l'exception de Mn, les gammes des concentrations de métaux retrouvées normalement dans les eaux souterraines sont assez restreintes et sont généralement inférieures aux teneurs détectées dans les sols. Comme le montre le Tableau 1.7, le milieu aquatique est très sensible à la présence de métaux lourds, puisque leur présence peut causer une toxicité ou voire même des cancers. C'est pour ces raisons que l'USPHS (Service de la santé publique des États-Unis) a instauré des normes sévères pour les métaux dans les eaux naturelles, en adoptant comme teneurs-limites les concentrations maximales qui sont tolérées pour les eaux souterraines, ou même des valeurs qui sont jusqu'à 300 fois moins élevées que ces maximums (exemple de Pb).

⁵ USPHS : Service de la santé publique des États-Unis.

⁶ Le point d'interrogation indique que l'effet cancérigène est probable.

À titre d'exemple, il a été rapporté par Kabata-Pendias (2001) que la pollution anthropogénique de la mer baltique est due à plus de 90% (cas de Cd, Hg et Pb) et à 80% environ (cas de Cu et Zn) au flux des rivières et à la déposition atmosphérique. On sait aussi que parmi les métaux ayant des impacts néfastes sur le milieu aquatique, Cd est considéré comme étant l'un des plus problématiques (Wu *et al.*, 2003). Parmi les études qui se sont consacrées à ce sujet, citons celle de Ahner *et al.* (1994), qui ont généré des conditions de stress dû au Cd vis-à-vis d'un phytoplancton marin pour montrer que cet organisme secrète des phytochélatines pour complexer le métal et ainsi détoxiquer l'organisme.

1.2.3 Rôles physiologiques et toxicité des métaux vis-à-vis des plantes

Il est admis que quelques métaux jouent un rôle important pour les plantes. Le Tableau 1.8 résume l'essentiel des informations se rapportant à ce sujet (Hopkins, 1999).

Tableau 1.8 Importance des métaux pour les plantes (Hopkins, 1999)

Élément	Forme assimilée	Rôle physiologique	Conséquence d'un déficit
Fer	Fe ²⁺ ou Fe ³⁺	- agit sur la fixation d'azote, - utile à la synthèse d'enzyme, respiration et photosynthèse	- chlorose (chloroplastes détruits) - chlorose des veines (déficit extrême) - feuilles blanchies
Manganèse	Mn ²⁺	- cof. d'enzymes (respiration)	- chlorose entre les veines foliaires
Zinc	Zn ²⁺	- activateur d'enzymes - utile pour la synthèse du tryptophane (→ auxine)	- activité hormonale d'auxine affectée - entre-nœuds plus raccourcis - feuilles plus petites
Cuivre	Cu ²⁺	- cofacteur de divers enzymes	- distorsion de jeunes feuilles - croissance réduite
Cobalt	Co ²⁺	- utile aux bactéries fixant N	
Molybdène	MoO ₄ ²⁻	- utile au métabolisme de N - structurel de NO ₃ —réductase	- symptômes similaires à ceux de N - [N] élevée → feuilles tordues et déformées, chlorose entre les veines
Nickel	Ni ²⁺	- rôle inconnu (cf texte ci-bas) - constituant de l'uréase et de l'hydrogénase	- chlorose - réduction de la vigueur - lésions nécrotiques dans les feuilles

Le Tableau 1.8 montre que les micro-éléments cités jouent un rôle essentiel pour les plantes, soit parce qu'ils entrent dans la constitution même de l'un de leurs composés, soit parce qu'ils agissent de manière directe ou indirecte sur le métabolisme de la plante. La bioaccumulation de ces éléments se fait principalement sous la forme de l'ion libre, à l'exception de Mo qui est pris en charge sous forme de molybdate. D'un autre côté, le manque d'un métal essentiel dans le milieu se traduit par un symptôme morphologique qui est généralement visible sur les feuilles, et peut se manifester par un effet directement remarquable sur la croissance.

Même si quelques métaux, tels que Cu, Fe, Mn, Mo ou Zn sont reconnus comme étant essentiels à la croissance des plantes, leur concentration ne doit cependant pas dépasser un certain seuil, sinon ils deviennent plutôt phytotoxiques. Pour d'autres métaux, tel que Ni, les conséquences d'un déficit sont connues mais le rôle physiologique n'est pas clairement défini (Hopkins, 1999).

La prise en charge des métaux par les plantes demeure néanmoins très limitée, et ne peut constituer, sur une durée totale de 20 ans, qu'environ 0,5% de la quantité initialement appliquée à un sol donné (McGrath et Lane, 1989). Plusieurs études citées par Planquart *et al.* (1999) ont montré qu'en plus du pH du sol, d'autres facteurs comme sa texture, son contenu en argile et en matière organique, sa capacité d'échange cationique et son potentiel rédox peuvent influencer le comportement et la disponibilité des métaux vis-à-vis des plantes. En outre, la disponibilité des métaux pour les plantes peut être haussée par l'addition des ligands complexes comme les ions Cl⁻ qui sont présents dans les engrais à base de KCl ou bien par les anions organiques contenus dans les déchets de l'industrie alimentaire, par exemple (Evans *et al.*, 1995). Ainsi, il a été observé en Angleterre par exemple, qu'entre 1880 et 1980, la concentration du Cd dans les grains de blé est passée de 50 à 80 µg kg⁻¹ suite à une augmentation dans l'usage des fertilisants chimiques (Zhu *et al.*, 2003).

Tel que mentionné ci-dessus, Cd figure parmi les métaux non essentiels aux plantes et n'a aucun effet bénéfique pour leur croissance. Il est considéré comme étant très toxique (Zhu *et al.*, 2003), car il entrave la photosynthèse, la respiration et l'assimilation de l'azote (Wu *et al.*, 2003). Il a aussi été rapporté qu'une réduction progressive du rendement (exprimé en matière sèche) et une augmentation de la teneur de Cd dans les feuilles sont constatées suite à la hausse de la teneur du métal dans le mélange sol-boues (Ramachandran et D'Souza, 2002). Similairement, les plantes

peuvent accumuler Pb adhérent aux particules de poussière ou bien suite à la translocation directe du métal dans le tissu végétal (Finster *et al.*, 2004).

Des mécanismes de tolérance des plantes vis-à-vis des métaux ont été proposés par Prasad (1995), à savoir l'accumulation, la séquestration, la synthèse de molécules (phytochélatines), fixant les métaux, et enfin la stabilisation par les ions sulfures. L'accumulation est une stratégie qui a été attribuée aux métaux de transition comme Zn, et qui s'effectue via des canaux dont la saturation indique un mode de résistance qui se traduit par un plateau dans la concentration du métal dans le tissu de la plante (Hamon *et al.*, 1999). La séquestration, quant à elle, semble être un mode de défense adopté aussi bien pour Cd que Zn, pour migrer à travers le tissu des plantes, moyennant des transporteurs "longue distance" qui sont des molécules chélates (Liu *et al.*, 2003). Une autre stratégie de défense des plantes a été avancée par Hamon *et al.* (1999) et Nan *et al.* (2002), à savoir l'exclusion, c'est-à-dire que les racines accumulent de grandes quantités de métaux en les complexant sous forme de peptides pour bloquer leur translocation vers les feuilles et les graines.

Pour ce qui est de la disponibilité pour les plantes des métaux contenus dans les biosolides, le sujet est assez controversé. Ainsi, malgré leur grand pouvoir d'adsorption sur la matière organique apportée par les biosolides, les métaux-traces peuvent affecter la croissance des végétaux cultivés sur des sols à faible capacité d'adsorption comme les sols sablonneux, par exemple (Planquart *et al.*, 1999). Afin de simuler l'accumulation des métaux dans les plantes, un modèle mathématique établi par Hough *et al.* (2003) a donné des prévisions satisfaisantes pour Cd et Zn, et insatisfaisantes pour Pb et Cu. D'un autre côté, en étudiant la spéciation des métaux dans différentes boues issues de la région de Hong-Kong, et ayant divers niveaux de concentrations métalliques, Wong *et al.* (2001) ont trouvé que Cr et Cu sont très peu biodisponibles, alors que Zn peut causer une phytotoxicité vu sa haute disponibilité dans les biosolides. Durant leur travail sur le colza cultivé sur trois types de sol, Planquart *et al.* (1999) ont montré que la concentration des métaux-traces dans toutes les parties de la plante décroît dans l'ordre: Zn > Cu > Pb.

1.2.4 Interactions intermétalliques et entre les métaux et les nutriments

Dans tout système complexe, il est légitime de penser que des interférences peuvent exister entre les composantes de ce système. Tel est le cas pour les métaux au niveau des sols, des eaux et des plantes, où des interactions de synergie ou d'antagonisme peuvent lier les éléments qui coexistent dans un même milieu (Kabata-Pendias, 2001). Des études ont montré que l'augmentation de la concentration en Zn peut grandement minimiser l'accumulation de Cd dans les parties des plantes, mais d'autres chercheurs n'ont établi aucune interaction (Zhu *et al.*, 2003). D'autre part, Wu *et al.* (2003) ont montré que l'addition de Cd dans un milieu hydroponique réduit significativement les concentrations de Zn dans toutes les parties de l'orge, de Mn et Cu dans les épis, les racines et les feuilles ainsi que la teneur de Fe dans les épis et les feuilles. De plus, Cd inhibe la translocation de Zn depuis les racines vers les feuilles, donnant lieu à un plus grand ratio racines/feuilles de Zn (Wu *et al.*, 2003). En contrepartie, les corrélations négatives établies entre les concentrations de Zn, Cu et Mn, d'une part, et celle de Cd, d'autre part, dans les différents organes de la plante suggèrent que la présence de ces trois premiers micronutriments permet de réduire l'accumulation de Cd (Wu *et al.*, 2003). Des résultats opposés à ceux-là ont été trouvés par Liu *et al.* (2003) qui ont montré l'existence de corrélations positives entre la concentration de Cd dans les racines et les feuilles de riz et celles de Fe, Cu et Zn. En plus, aucune corrélation n'a été établie entre les teneurs de Cd et Mg dans la plante, alors que la relation liant Cd et Mn dépendait de l'organe végétal considéré (Liu *et al.*, 2003). Une telle synergie entre les bioaccumulations de Cd et Zn a été trouvée aussi lors des cultures de blé et de maïs (Nan *et al.*, 2002). Pour leur part, Ramachandran et D'Souza (2002) ont montré que aussi bien Cd natif du sol que celui émanant de boues dopées avec ce métal augmentent significativement la bioaccumulation de Zn dans les feuilles, alors que celle de Mn est variable. Les effets toxiques de métaux, comme Cu, Ni et Zn, ne sont pas considérés comme non additifs par l'USEPA, mais l'Angleterre atteste le contraire (Beckett et Davis, 1982). Le principe d'équivalent en Zn a été rapporté par Sabey (1980) qui se base sur le fait que, dans les boues, Ni est 8 et 4 fois plus toxique que Zn et Cu, respectivement, et que Cu est 2 fois plus toxique que Zn. Ce principe stipule donc que la toxicité ne serait pas additive si la charge métallique " $Zn + 2 Cu + 8 Ni$ " dans les biosolides ne dépasse pas 250 mg kg^{-1} à pH 6,5 (Sabey, 1980). Pour leur part, Beckett et Davis (1982) jugent que les conditions de toxicité additive de

Cu, Ni et Zn n'ont pas lieu si les teneurs de ces métaux n'excèdent pas de 50 à 66% leurs seuils respectifs de toxicité individuelle.

D'autre part, il est établi que des interactions peuvent exister entre les nutriments et les métaux, lors de leur prise en charge par les plantes. Ainsi, il a été montré que quelque soit la teneur de Cd en solution, des ajouts croissants de phosphore (Sajwan *et al.*, 2002) et de calcium (Elenany, 1995) réduisent la toxicité de Cd chez la fève et le maïs, respectivement. Dans le cas du phosphore, une explication a été donnée par une étude rapportée par Karaca *et al.* (2002), où il a été conclu que la sorption spécifique de PO_4^{3-} crée un potentiel de charge négative sur les particules de sol, ce qui conduit à une plus grande fixation de Cd.

1.2.5 Risques de transfert des métaux le long de la chaîne trophique

Après avoir présenté la problématique posée par la présence et l'interaction des métaux dans le système "sol-plante-eau", il faut débattre de l'impact de ces éléments sur les autres composantes de la chaîne trophique (flore du sol, animaux, homme, etc.). Ainsi, des concentrations en Cd, Hg, Ni et Zn dans le sol qui sont proches de 10 mg kg^{-1} (base sèche) peuvent inhiber la respiration des microorganismes du sol, alors que des teneurs en Cd, Cr, Cu, Ni et Zn proches de $1\ 000 \text{ mg kg}^{-1}$ bloquent systématiquement ce processus biologique (Kabata-Pendias, 2001). Similairement, l'étude menée par Wong *et al.* (1998) a révélé que l'application des boues aux sols peut être bénéfique pour l'activité microbienne du sol et la minéralisation des nutriments, mais spécifiquement dans une gamme d'amendements comprise entre 50 et 150 mg kg^{-1} de boues dans le sol. Cependant, Karaca *et al.* (2002) rapportent que les résultats d'études antérieures sont contradictoires en ce qui concerne l'effet des métaux sur la flore du sol. Plusieurs travaux révèlent que les effets néfastes sont notés à des concentrations en métaux lourds proches des normes européennes pour l'épandage agricole, particulièrement dans le cas de Cd, dont la haute concentration réduit la croissance et l'activité enzymatique des microorganismes, alors que d'autres études ont conclu que de telles concentrations métalliques n'ont que peu d'effets sur l'activité microbienne du sol (Karaca *et al.*, 2002).

À un niveau supérieur de la chaîne trophique, il a été observé, suite à des expériences effectuées sur des rongeurs, que 43% du Cd adsorbé sur les particules de sol devenait disponible une fois qu'il est ingéré par ces animaux (Hough *et al.*, 2003). En outre, les animaux peuvent subir les

effets néfastes des métaux, suite à la consommation de cultures fourragères qui transportent des particules de sol sur lesquels ont adhéré des métaux lourds.

Comme il a déjà été mentionné, parmi les métaux présentant un risque potentiel de toxicité pour les animaux et les êtres humains figurent Cd (Wu *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2003) et Pb (Finster *et al.*, 2004; Schroder *et al.*, 2004). Comme ces métaux, ainsi que d'autres éléments, peuvent provenir des biosolides, l'USEPA a considéré, lors du développement de la réglementation "*Part 503 Rule*", que les êtres humains peuvent subir des effets néfastes suite à l'ingestion des métaux lourds issus des biosolides ajoutés aux sols selon plusieurs voies, dont celle dite la "*Voie 14*", à savoir un transfert des métaux selon la séquence : biosolides → sol → eaux souterraines → humains (Steenhuis *et al.*, 1999). Cependant, le risque de transfert est beaucoup plus important pour des individus de jeune âge, puisque les adultes peuvent absorber 7 à 15% du Pb ingéré, alors que 40 à 53% de ce métal serait biodisponible pour les enfants (Hough *et al.*, 2003). L'impact de l'absorption des métaux lourds par les humains peut être catastrophique, comme ce fût le cas au Japon durant les années 1950-1960, où l'ingestion de Cd a causé la maladie de "Itai-Itai" (fracture des os), en plus des effets néfastes que ce métal peut causer au foie et aux poumons (Wu *et al.*, 2003). Plusieurs autres cas désastreux ont été répertoriés dans le monde, comme en Angleterre par exemple, où une relation directe a été établie entre le niveau de Pb dans le sang de jeunes femmes et l'ingestion des produits potagers contaminés par ce métal (Finster *et al.*, 2004).

1.2.6 Importance de la spéciation chimique des métaux (cas de Cd, Cu et Zn)

Il est admis que la détermination de la concentration totale d'un métal dans un milieu donné constitue le premier pas qui permet d'évaluer le degré de contamination de ce milieu. Cependant, la seule connaissance de la concentration totale ne reflète pas forcément le potentiel de toxicité, de biodisponibilité et de mobilité du métal considéré, car ceci supposerait que les différentes fractions chimiques d'un métal ont le même degré de dangerosité vis-à-vis du milieu environnant (Hillman *et al.*, 2003; Mehrotra *et al.*, 1989; Tessier *et al.*, 1979). D'ailleurs, en étudiant la spéciation des métaux dans dix boues municipales (non digérées et digérées aérobies) issues de divers régions du Québec, Ravishankar *et al.* (1994), par exemple, ont montré que ces boues n'ont pas la même spéciation des métaux. En outre, il a été montré que le dopage des biosolides

par de hautes quantités d'un métal donné peut avoir des répercussions sur la distribution des fractions des autres métaux (McLaren et Clucas, 2001).

Ces arguments ont donné lieu au concept de spéciation chimique qui peut être défini comme étant le processus de détermination et d'identification d'espèces chimiques spécifiques ou des formes liées d'un métal (Petit et Rucandio, 1999). Le principe général de l'identification des espèces chimiques de métaux fait recours à l'utilisation soit d'un seul agent chimique d'extraction qui permet de différencier entre les parties résiduelle et non résiduelle, soit de plusieurs solutions dont l'usage successif assure une extraction séquentielle permettant de déloger les différentes fractions dans un ordre croissant dans la difficulté d'extraction (Tessier *et al.*, 1979). Suite à cette extraction séquentielle, l'enlèvement des métaux s'effectue dans l'ordre de cinq fractions spécifiques (Tessier *et al.*, 1979 ; Wong *et al.*, 2001), à savoir : échangeable, liée aux carbonates, adsorbée sur les oxydes de Fe et de Mn, liée à la phase organique et résiduelle. Un chevauchement entre ces différentes fractions peut exister, mais un ordre différent a été rapporté par d'autres chercheurs, tels que Ravishankar *et al.* (1994) ou Mehrotra *et al.* (1989). Ces fractions peuvent être définies comme suit (Ravishankar *et al.*, 1994) :

- i) **fraction échangeable** : part des métaux fixés sur des sites d'échange de la matrice de boue et qui peuvent être déplacés par les cations présents dans un réactif d'extraction approprié;
- ii) **fraction liée aux carbonates** : substances insolubles en solution, formées suite à une réaction chimique;
- iii) **fraction adsorbée** : ensemble de métaux adsorbés sur la phase solide de la boue par des liens chimiques ou à travers des échanges d'ions, sous forme d'oxydes hydratés, de minéraux argileux ou de matière organique;
- iv) **fraction liée à la phase organique** : part de métaux liés par simple complexation ou par chélation à la matière organique insoluble, aux composants des cellules vivantes, à leur exudat ou à un spectre de produits de dégradation;

- v) **fraction résiduelle** : sulfures et ions métalliques inertes figés dans des réseaux cristallins de minéraux primaires et secondaires hautement stables.

Par ailleurs, le choix de la solution d'extraction revêt une importance capitale car il faut veiller à ce que la force ionique de l'extrait soit la plus proche possible de l'échantillon brut (Sauvé *et al.*, 1995). Dans ce contexte, il a été rapporté par Tambasco *et al.* (2000) que des recherches antérieures ont révélé qu'un solvant donné permet d'extraire de manière sélective une fraction spécifique du métal :

- CaCl_2 pour les fractions soluble et échangeable;
- l'acide diéthylènetriamine penta-acétique (DTPA) pour les fractions échangeable et liée à la matière organique, ainsi que la forme précipitée du métal;
- l'acétate de sodium pour la fraction liée aux carbonates;
- l'hydrochlorure d'hydroxylamine pour les fractions liées aux oxydes de Al, Fe et Mn.

Lors des études de biodisponibilité des métaux vis-à-vis des organismes vivants, il faudrait considérer la fraction soluble comme étant la principale source de relargage de ces éléments, et non pas la fraction insoluble qui est liée à la phase solide, c'est-à-dire fixée aux particules du sol (Sauvé *et al.*, 1997).

La suite de la discussion sur la spéciation chimique est présentée exclusivement pour Cd, Cu et Zn, car une partie de l'expérimentation effectuée durant cette thèse a porté sur des biosolides volontairement dopés par l'un ou l'ensemble de ces trois métaux.

1.2.6.1 Cas du cadmium

On classe Cd parmi les métaux de transition du groupe IIb; il a une grande électronégativité et se lie facilement avec les non-métaux à caractère covalent; il peut se combiner avec les anions à base de soufre et avec plusieurs composés organiques, comme il peut former des complexes ioniques inorganiques (Kabata-Pendias, 2001). Il a été rapporté que dans les boues, Cd se trouve

en quasi-totalité (> 95%) lié à la phase solide et généralement dans les fractions les plus échangeables, ce qui implique que Cd issu des boues est facilement mobilisable, même après l'incorporation des boues dans le sol (Bergkvist *et al.*, 2003).

1.2.6.2 Cas du cuivre

Chimiquement, Cu appartient au groupe Ib, c'est-à-dire celui des métaux alcalins (Kabata-Pendias, 2001). Ce métal peut être trouvé sous forme de complexe anionique et il possède une affinité pour le soufre. Pour ce qui est de la spéciation de Cu dans les boues, Ravishankar *et al.* (1994) ont testé une dizaine de biosolides (non digérés et digérés) prélevées dans différentes usines québécoises. Ces chercheurs ont trouvé que ce métal se trouve principalement lié à la fraction résiduelle. Par ailleurs, lors de tests de dopage des biosolides par différents métaux McLaren et Clucas (2001) ont montré qu'à l'exception des doses élevées en Cu, peu de différences sont observées concernant la distribution des fractions de ce métal entre les biosolides dopés et non dopés. Le même constat a été rendu par Mehrotra *et al.* (1989), à savoir que même le dopage de boues par Zn n'influe pas sur la spéciation de Cu dans les boues primaire, secondaire et digérée; Cu étant lié à 75% à la phase organique, aux carbonates et aux sulfures. Au niveau du sol, il semble que la spéciation du Cu dans la rhizosphère du maïs change continuellement avec la croissance de la plante probablement à cause d'une induction par les racines d'un changement du COD, du potentiel rédox et de l'activité microbienne dans la rhizosphère (Tao *et al.*, 2003).

1.2.6.3 Cas du zinc

Analogiquement au Cd, Zn appartient aussi aux métaux de transition du groupe IIb (Kabata-Pendias, 2001). Le zinc possède une électronégativité élevée qui lui permet de se lier facilement avec les non-métaux à caractère covalent, de se combiner avec les anions à base de soufre et avec plusieurs composés organiques, comme il peut former des complexes ioniques inorganiques. Au niveau des biosolides, la spéciation de Zn a été abordée par Ravishankar *et al.* (1994) qui ont montré que dans dix boues collectées au Québec, Zn est lié surtout à la phase organique. En outre, lors du dopage de biosolides, McLaren et Clucas (2001) ont trouvé que même si l'addition de quantités élevées de Zn conduit à une incorporation substantielle de ce métal dans les boues, il se redistribue de telle manière qu'il y a une nette prédominance de la fraction soluble. Il a été

démontré auparavant par Mehrotra *et al.* (1989) que l'ajout de Zn aux boues primaire, secondaire et digérée ne modifie pas la spéciation de ce métal, mais qu'il demeure confiné à 50% environ dans la phase organique.

1.3 État de l'art en matière de décontamination des biosolides

L'une des principales contraintes de l'épandage agricole des biosolides étant leurs teneurs élevées en métaux lourds, ces sous-produits sont souvent chaulés avant d'être additionnés aux sols, et ce, afin de minimiser les prises en charge des métaux par les plantes. Il a été montré que le chaulage de sols amendés par des biosolides provoque une diminution dans la bioaccumulation de Cd et Zn dans les plantes, respectivement de 20 et 35% pour chaque unité de hausse du pH, et ce jusqu'au pH 7 (Hough *et al.*, 2003).

Une autre option de stabilisation consisterait à diminuer la charge métallique des biosolides, en réduisant leur émission à la source. Les efforts consentis par les industries et les municipalités de plusieurs pays ont en effet permis de minimiser la charge des métaux dans les boues grâce à une réduction de leur concentration à la source (Balmer, 2001). En Angleterre par exemple, les teneurs en Cd et Zn dans les biosolides ont été abaissées respectivement de 98% et 80% entre 1962 et 1992 (Hough *et al.*, 2003). Pourtant, il n'est pas toujours facile de procéder au contrôle de la charge polluante des biosolides à la source, à cause de la difficulté et des coûts que cela peut engendrer (Wong *et al.*, 2004). Plusieurs études démontrent, en effet, qu'une grande partie des métaux provient des résidences et du ruissellement urbain (Davis, 1987; Tjell, 1986; Wozniak et Huang, 1982) et ces sources sont difficilement maîtrisables.

Dès lors, la meilleure alternative qui permettrait de minimiser significativement la contamination de l'environnement suite à l'épandage agricole des biosolides est de procéder à une dépollution préalable de ces sous-produits. Plusieurs technologies de décontamination des boues municipales ont été proposées par des chercheurs à travers le monde, mais les contraintes de rentabilité économique demeurent le principal obstacle qui entrave l'implantation de ces technologies à grande échelle (Maranda et Sasseville, 1999).

1.3.1 Procédés d'enlèvement des métaux dans les boues

Depuis 1975, plusieurs techniques d'enlèvement des métaux lourds des boues d'épuration ont été examinées, mais jusqu'à présent, aucun procédé économique et efficace n'a été implanté à l'échelle industrielle. De nombreuses tentatives de solubilisation chimique des métaux ont été étudiées: la chloration (Olver *et al.*, 1975), l'échange d'ion (Cornwell *et al.*, 1980), l'utilisation d'agents chélateurs tels l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA) (Campanella *et al.*, 1985; Jenkins *et al.*, 1981; Lo et Chen, 1990), l'extraction par solvants organiques (Vieira e Silva *et al.*, 1993) et la digestion aérobie thermophile auto-chauffée (AATD) couplée à une acidification par l'acide chlorhydrique (Hayes *et al.*, 1979). Les coûts élevés d'opération, certaines difficultés opératoires, et quelques fois des rendements insatisfaisants de lixiviation des métaux ont compromis l'émergence de ces techniques.

L'ajout de différents acides organiques (CH_3COOH) et inorganiques (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) aux boues est la technique qui a été la plus considérée par différents chercheurs (Blais *et al.*, 1993; Bloomfield et Pruden, 1975; Campanella *et al.*, 1985; Kiff et Brown, 1981; Kiff *et al.*, 1981; Lo et Chen, 1990; Logan et Feltz, 1985; McNulty *et al.*, 1977; Mitani *et al.*, 1991; Oliver et Carey, 1976; Scott et Horlings, 1975; Wozniak et Huang, 1982). Dans la plupart des cas, l'utilisation des acides organiques ne permet d'atteindre que de faibles rendements de solubilisation des métaux, tout en étant fort dispendieuse.

L'emploi des acides inorganiques ne permet pas une solubilisation efficace du cuivre et du plomb, malgré une acidification considérable (pH 1,5) des boues. La solubilité des métaux dans les boues est affectée principalement par le pH, mais aussi par d'autres facteurs tout aussi importants qui doivent être pris en considération: le potentiel d'oxydoréduction du milieu (POR), la concentration des métaux et des ligands (anions et molécules non chargées) et l'équilibre chimique entre les constituants (Tyagi et Couillard, 1990). La solubilisation de Cu et Pb dans les boues nécessite une augmentation importante du POR, ce qui ne peut être obtenue rapidement par oxydation chimique lors de l'aération des boues. Les quantités considérables d'acide nécessaires à la solubilisation chimique des métaux rendent ces techniques peu attrayantes économiquement (Tyagi et Couillard, 1990; Wong et Henry, 1988).

L'utilisation combinée d'un acide et d'un agent oxydant fort a également été examinée. Kiff et Brown (1981) et Kiff *et al.* (1981) suggèrent l'utilisation de l'acide chlorhydrique (pH final 1,0) et de peroxyde d'hydrogène ce qui permet l'obtention de meilleurs rendements de solubilisation des métaux, en comparaison au seul ajout de l'acide. Toutefois, les coûts d'opération de cette technique demeurent prohibitifs.

Rasmussen et Rockandel (1991) ont développé un procédé (U.S. Pat. No. 5,051,191) utilisant conjointement un acide (sulfurique ou chlorhydrique), un agent oxydant ferrique (sulfate ou chlorure) et un oxydant régénérant (peroxyde d'hydrogène, hypochlorite de sodium ou de calcium, air comprimé, oxygène, ozone, dioxyde de soufre, chlore ou composés chlorés). Malgré l'obtention de bons rendements de décontamination des boues, les coûts élevés d'opération de ce procédé restreignent fortement leur mise en marché.

Des essais de séparation des métaux par centrifugation ont été effectués par Fronk *et al.* (1985). Deux étapes successives de centrifugation permettent de concentrer les métaux dans un culot. Les concentrations de métaux retrouvées dans le culot se situent entre 60 et 73% pour le cadmium, le nickel, le chrome, le cuivre et le zinc, alors que ce procédé ne permet pas d'extraire le plomb. Cette technique présente aussi des problèmes au niveau de la récupération des solides, puisque les boues sans métaux ne constituent que 23% du volume des boues totales.

L'extraction des métaux au moyen d'un procédé magnétique et de résine échangeuse d'ions a été développée en Australie (Becker *et al.*, 1989). Les métaux dans les boues sont captés par la résine échangeuse d'ions, laquelle est régénérée par la suite en milieu acide. Les rendements d'enlèvement des métaux par cette approche technologique dans des boues artificiellement contaminées, sont de 57% pour Cu, 66% pour Zn et 86% pour Cd. La faisabilité économique de cette technique n'a toutefois pas été démontrée pour une application à l'échelle réelle.

Un nouveau procédé chimique incluant une solubilisation des métaux suivie d'une chélation sur un support solide a été mis au point à Toronto pour la décontamination des sols. Les auteurs du rapport final de développement de ce procédé (Mourato et Lang, 1994) prétendent être capables de décontaminer les boues d'épuration préalablement digérées. Les détails donnés dans le rapport final ne permettent pas de juger de la faisabilité technico-économique de l'application de cette technologie pour la décontamination des boues d'épuration. D'autre part, le fait de traiter

des boues digérées augmente très certainement le coût du traitement global des boues et rend ce procédé économiquement moins intéressant.

Suite aux différentes contraintes techniques et économiques rencontrées avec les procédés chimiques déjà testés pour l'enlèvement des métaux associés aux boues municipales, l'intérêt de mettre au point un procédé biologique d'extraction est apparu. Au cours des dernières années, quelques études de biolixiviation ont été réalisées à travers le monde (Calmano *et al.*, 1985; Hashimoto *et al.*, 1987; Schönborn et Hartmann, 1978, 1979; Wong et Henry, 1983, 1984, 1988). Les travaux réalisés à l'INRS-ETE, à Québec (Québec, Canada) ont conduit au développement de deux procédés biologiques : un procédé combiné de biolixiviation des métaux lourds et de digestion des boues d'épuration utilisant le soufre élémentaire (procédé METIX-BS) (Brevets américains No. 7,659,723 et No. 7,693,650) (Benmoussa *et al.*, 1994; Blais *et al.*, 1992, 1993, 1997, 2004 ; Gamache *et al.*, 2001 ; Tyagi *et al.*, 1993a, 1995, 1996) et un procédé de biolixiviation des métaux lourds utilisant le sulfate ferreux (METIX-BF) (Brevet américain No. 6,855,256 B2) (Blais *et al.*, 2005 ; Tyagi *et al.*, 1993b)), en plus d'un procédé chimique, à savoir METIX-AC, pour la décontamination des boues d'épuration. Ces procédés permettent d'atteindre des rendements élevés d'enlèvement des métaux toxiques, une destruction efficace des germes pathogènes et la conservation des propriétés fertilisantes des boues. Ces technologies, qui ont d'abord été développées en laboratoire, ont par la suite été testés et optimisés avec succès, à l'échelle du pilote industriel, à la station d'épuration de la base militaire de Valcartier (Québec). Finalement, d'autres équipes de recherche à travers le monde ont également débuté des recherches sur les procédés biologiques de décontamination des boues (Wong *et al.*, 2004; Xiang *et al.*, 2000).

1.3.2 Présentation du procédé METIX-AC

Le procédé METIX-AC fait partie de la nouvelle génération de technologies québécoises qui visent à améliorer la qualité agro-environnementale des boues municipales. Il a vu le jour grâce aux efforts consentis par des chercheurs l'INRS-ETE. Ce procédé breveté (Brevet américain No. 6,855,256 B2; Blais *et al.*, 2005) a été optimisé à l'échelle du laboratoire (Beauchesne, 2003; Hammy, 2000) et a également été testé avec succès, comme sus-mentionné, lors d'un projet pilote à la station d'épuration de la base militaire de Valcartier (Québec, Canada), mais aussi lors

1.4 Hypothèses, objectifs spécifiques et démarche expérimentale

Les quantités croissantes de boues issues des stations de traitement des eaux usées imposent de nouvelles réflexions quant à la valorisation agricole de ces produits. Par la recherche appliquée, il sera probablement possible d'envisager l'épandage d'une plus grande quantité de biosolides, en tenant compte à la fois des exigences agricoles et des contraintes environnementales. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail, dont les hypothèses, les objectifs et la démarche expérimentale sont décrits ci-dessous.

1.4.1 Hypothèses de recherche

Cette recherche a été initiée en adoptant comme principe général la possibilité de substituer les boues décontaminées aux boues conventionnellement non décontaminées. Cette recherche est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il a été largement démontré que l'épandage des boues conventionnelles (c'est-à-dire non décontaminées) sur les terres agricoles peut améliorer les caractéristiques physiques et chimiques du sol, et par conséquent la productivité des cultures ;
- Il a aussi été prouvé que la présence de quantités élevées de métaux dans les boues conventionnelles, ainsi que l'usage répétitif de ces dernières en agriculture peuvent nuire au milieu récepteur (sol, eau, plantes, organismes vivants, etc.) ;
- La décontamination des boues par le procédé METIX-AC permet, entre autres, de réduire considérablement la charge métallique de ces biosolides, tout en préservant leur potentiel fertilisant ;
- Aucune étude ne semble encore avoir été menée pour comparer les effets des boues avant et après leur décontamination sur la productivité des cultures et le devenir des métaux dans le système "sol-plante-eau".

d'une démonstration à la station d'épuration des eaux usées de la CUM (Communauté urbaine de Montréal, Québec, Canada) (Mercier *et al.*, 2002).

Le principe du procédé METIX-AC se base sur l'utilisation d'un acide inorganique et de deux agents oxydants pour provoquer la solubilisation des métaux présents dans les boues. Les métaux subissent une solubilisation accélérée avec une durée totale du traitement qui est comprise entre 0,5 et 6 h. Les boues ainsi traitées sont conditionnées par l'ajout d'un flocculant (polymère organique), puis déshydratées sur un équipement usuel de déshydratation tel un filtre presse, ce qui permet d'obtenir des biosolides décontaminés à forte siccité (ST > 20%) (Benmoussa *et al.*, 1997).

Il est à noter au passage, et comme cela sera explicité plus loin dans ce document, que le procédé METIX-AC n'affecte pas grandement la teneur en éléments fertilisants dans les boues, mais permet en parallèle de réduire amplement les odeurs nauséabondes et de tuer les germes pathogènes. En ce qui concerne le lixiviat acide qui renferme les métaux extraits des boues, il est d'abord neutralisé à pH 7-8 par l'ajout d'une solution de chaux saturée pour obtenir un résidu métallique qui est ensuite déposé dans un site destiné aux produits dangereux (Meunier *et al.*, 2002). Les métaux extraits des boues peuvent également être récupérés par électrodéposition ou par électrocoagulation (Meunier *et al.*, 2004). Des études sont en cours à l'INRS-ETE pour envisager le recyclage en industrie des métaux récupérés.

1.4.2 Objectifs spécifiques de recherche

Tel que mentionné ci-dessus, l'objectif ultime de la présente recherche est de vérifier si l'application aux sols agricoles de biosolides décontaminés par le procédé METIX-AC permet, d'une part, d'assurer une bonne productivité des cultures et, d'autre part, de ne pas générer davantage de contamination du système "sol-plante-eau". Le sujet de la thèse aborde à la fois les aspects agronomique et environnemental. Il prospecte donc les performances de croissance du maïs, ainsi que le degré de bioaccumulation, de rétention dans le sol et de lessivage dans l'eau de drainage des métaux issus des boues, avant et après la décontamination. Pour atteindre cet objectif global, des objectifs spécifiques ont été arrêtés pour chacune des deux composantes du travail.

1.4.2.1 Volet agronomique

Les objectifs fixés pour la composante agronomique du sujet de recherche sont de :

- Vérifier la germination des graines de maïs, et suivre les performances de croissance de la plante par des mesures biométriques qui concernent la notation des dates d'apparitions des inflorescences mâles et des fleurs femelles (épis) ainsi que l'évaluation de l'état nutritionnel et la teneur en chlorophylles à la mi-croissance ;
- Évaluer le rendement à la récolte, par le comptage et la pesée du nombre total de graines par épis, et mesurer la longueur et le diamètre des tiges, ainsi que les poids des épis, des tiges, des feuilles et des racines ;
- Déterminer les exportations des éléments fertilisants par les quatre parties de la plante (racines, tiges, feuilles et graines). Les résultats obtenus pour ce point ont été volontairement omis pour alléger le volume des articles soumis ;

- Évaluer la capacité de rétention de l'eau d'irrigation par le sol, en établissant les bilans "quantité d'eau drainée" versus "l'eau apportée par l'irrigation".

1.4.2.2 Volet environnemental

Similairement, les objectifs recherchés dans le volet environnemental sont de :

- Déterminer le rendement d'extraction des métaux par le procédé METIX-AC, et étudier la spéciation des métaux Cd, Cu et Zn, ajoutés aux biosolides avant et après leur décontamination;
- Suivre l'évolution dans le temps (c'est-à-dire à différentes périodes du cycle de croissance de la plante) le lessivage des nutriments et des métaux;
- Établir le bilan global de répartition des métaux dans le système "sol-plante-eau" ;
- Quantifier la prise en charge des métaux par les racines, ainsi que le degré de leur bioaccumulation dans les tiges, les feuilles et les graines de maïs à la récolte.

1.4.3 Démarche expérimentale

1.4.3.1 Choix de la culture du maïs

Le maïs a été choisi comme culture modèle durant le présent travail, vue son importance dans le monde et au Canada. Le maïs occupe 2,8% des terres agricoles mondiales (soit plus de 238 millions d'hectares), avec 1,5% au Canada, 6,8% aux États-Unis, 2,3% en Afrique et 2,7% en Asie (FAO, 1999). Dans le cas spécifique du Québec, la culture du maïs grain a grimpé de 10% environ entre 1994 et 1997 (MAPAQ, 1997). En 1996, cette graminée a connu le plus grand essor, avec plus de 50% des terres agricoles qui lui étaient destinées, et une production qui représentait plus de 72% du total des céréales produites au Québec (MAPAQ, 1997). Nous avons

opté durant nos expérimentations pour la culture du maïs fourrager, afin d'évaluer sa productivité en biomasse, et ce, en présence de boues décontaminées versus celles non décontaminées.

1.4.3.2 Protocoles expérimentaux

Les essais expérimentaux ont été menés en deux phases :

1) phase expérimentale 1 : durant cette première étape du travail, quatre différentes boues ont été testées. Celles-ci provenaient des stations d'épuration des eaux usées de la CUM, CUQ, Bécancour et de la papeterie de Daishowa. Ces quatre boues ont été utilisées avant et après leur décontamination par le procédé METIX-AC. Pour chacune des boues, deux doses ont été testées (soient les équivalents de 80 et 160 kg N ha⁻¹), ce qui donne un total de seize traitements de boues. L'essai comprenait aussi trois traitements contrôles, à savoir un témoin de sol non amendé et deux témoins de sols amendés avec des engrais chimiques pour apporter les mêmes doses d'azote que celles des boues, c'est-à-dire les équivalents de 80 et 160 kg N ha⁻¹, respectivement. Ce total de dix-neuf traitements a été répété six fois dans un bloc aléatoire complet, donnant ainsi cent quatorze pots de culture. Les principaux buts recherchés à travers cette première série d'expérimentations étaient de vérifier le comportement des quatre types de boues vis-à-vis de la décontamination, ainsi que la comparaison de l'effet des doses de boues décontaminées versus non décontaminées sur les paramètres agronomiques et environnementaux considérés. La prospection de l'effet doses se base sur le fait que le surdosage des boues sur des champs agricoles est une pratique courante chez les agriculteurs, car ces derniers espèrent accroître la productivité agricole de leurs sols.

2) phase expérimentale 2 : à la lumière des premiers résultats satisfaisants obtenus avec les boues de la CUM et Bécancour lors de la première série d'expérimentation, et aussi pour des raisons logistiques, il a été décidé au cours de cette seconde série d'expériences de focaliser la recherche exclusivement sur ces deux types de biosolides. Il s'agit bien entendu de nouveaux substrats de boues, mais qui sont obtenus des mêmes sources. L'effet dose de boue a été négligé cette fois et un seul dosage arbitraire (soit 45 g de boue par pot, base sèche) a été considéré, mais des amendements inorganiques (N, P et K) ont été ajoutés aux mélanges boue-sol afin de normaliser le niveau de ces fertilisants dans tous les pots, et ainsi minimiser l'impact d'une différence nutritionnelle que le milieu pourrait avoir sur les plantes de maïs. Cependant, deux nouveaux

facteurs ont été considérés pendant cette seconde expérimentation. Le premier facteur est le dopage des boues par Cd, Cu, Zn ou leur mélange, afin d'avoir des boues hautement chargées, c'est-à-dire contenant 100, 3000 et 5000 mg kg⁻¹ de ces trois métaux, respectivement, ou même 8100 mg kg⁻¹ (mélange des trois métaux). Le second facteur testé concerne une étape de lavage des boues qui a été annexée à la décontamination. Pour des raisons de disponibilité spatiale et de volume de travail, le lavage n'a concerné que les boues non-dopées et celles dopées avec les trois métaux simultanément. Pour chacune des deux boues testées (CUM et Bécancour), les douze traitements considérés étaient :, "*non dopée, non décontaminée*", "*non dopée, décontaminée*", "*non dopée, décontaminée+lavée*", "*dopée avec Cd, non décontaminée*", "*dopée avec Cd, décontaminée*", "*dopée avec Cu, non décontaminée*", "*dopée avec Cu, décontaminée*", "*dopée avec Zn, non décontaminée*", "*dopée avec Zn, décontaminée*", "*dopée avec Cd+Cu+Zn, non décontaminée*", "*dopée avec Cd+Cu+Zn, décontaminée*" et "*dopée avec Cd+Cu+Zn, décontaminée+lavée*". Pour ce qui est des témoins, il y en avait deux, à savoir un sol non amendé et un sol amendé de quantités appropriées de fertilisants chimiques (N, P et K). Le dispositif expérimental a comporté donc vingt-six traitements répétés cinq fois dans un bloc aléatoire complet, ce qui donne un total de cent trente pots.

La description donnée ci-dessus montre que les deux séries d'expérimentation ont différé dans le fond par le nombre de boues testées et les types de traitements utilisés. Les approches suivies durant les deux séries d'expérimentations consécutives sont fondamentalement différentes l'une de l'autre. Les principaux buts de cette seconde phase expérimentale sont de vérifier si le procédé METIX-AC est assez performant pour produire des biosolides de bonne qualité, même si la charge métallique initiale est élevée. Sinon, il faudrait vérifier si une étape supplémentaire de lavage des boues décontaminées permettra d'améliorer de manière notable le rendement global d'extraction d'un métal donné. L'hypothèse émise étant que le lavage des boues décontaminées pourrait permettre d'extraire des métaux qui sont piégés dans les eaux intesticielles des boues.

Par ailleurs, les deux séries d'expériences ont été réalisées de manière consécutive, mais dans les mêmes conditions, aussi bien pour ce qui est du montage expérimental que des suivis et des mesures effectués. Rappelons que le dispositif expérimental choisi dans les deux séries d'expériences était le même, à savoir un bloc aléatoire complet où les traitements ont été répétés

et répartis de manière aléatoire dans l'espace de la serre. Nous dressons ci-dessous les conditions communes de travail qui s'appliquent aux deux séries d'expérimentations.

a) Montage expérimental : les études menées ont concerné la culture du maïs (*Zea mays*, hybride G-4011) durant des périodes d'environ quinze semaines, sous une serre à atmosphère contrôlée, au niveau du Jardin Botanique de Montréal. Cet hybride de maïs a été choisi car il répond aux conditions climatiques de la région de Montréal (c'est-à-dire 2500 unités thermiques). Des pots en plastique ont été utilisés; ils ont un diamètre supérieur de 29,5 cm, une hauteur de 30 cm et une capacité de remplissage de 7-8 kg de sol. Ces pots ont été remplis à environ 20 cm avec le sol tamisé à ≤ 1 cm avant d'épandre le mélange boue-sol sur sa surface. Dans le cas des contrôles (sol non amendé et amendé de fertilisants inorganiques), les pots ont été quasiment remplis avec le sol seul. L'humidité dans les pots a été régulièrement contrôlée. Les plantes étaient irriguées par un système de goutte-à-goutte, avec de l'eau potable municipale, délivrée par un ordinateur préprogrammé. Les pots étaient posés sur des assiettes en plastique, trouées sur le côté, et dans lesquelles l'eau de drainage s'accumulait, avant d'être véhiculée par le tuyau inséré dans le trou, vers des seaux suspendus en bas des pots de culture.

b) caractérisation des intrants : avant d'entreprendre chacune des deux séries d'expérimentations, les boues testées, aussi bien non décontaminées que décontaminées, ainsi que le sol utilisé ont subi une analyse chimique, pour quantifier les concentrations totales en nutriments et en métaux. Lors de la seconde série expérimentation (dopage des boues), les biosolides ont subi aussi la procédure d'extraction sélective des métaux (Cd, Cu et Zn) afin de déterminer les espèces chimiques qui sont présentes.

c) mesures agronomiques et hydriques : les mesures agronomiques peuvent être subdivisées en trois grandes sections, à savoir i) au semis : vérification du taux de germination, ii) à la microcroissance : mesures biométriques (suivi des paramètres de croissance), à savoir la cotation des délais pris pour l'émergence des inflorescences mâles et des épis ainsi que la prise d'échantillons de feuilles pour déterminer la surface spécifique foliaire (SLA en anglais), les teneurs en chlorophylles a et b, et l'état nutritionnel des plantes (quantification de N et C dans les feuilles), iii) à la récolte : évaluation de la vigueur des plantes (longueur et diamètre des tiges),

quantification de la biomasse (pesée des poids des racines, tiges, feuilles et épis) ainsi que la mesure du rendement en graines (nombre et poids total).

Pour ce qui est des mesures hydriques, notons que le cycle de croissance du maïs a été subdivisé arbitrairement en cinq périodes afin de faire le suivi de la capacité de rétention de l'eau dans les pots. Connaissant les volumes d'eau d'irrigation entrante (données fournies par l'ordinateur préprogrammé), les quantités d'eau de drainage sont mesurées, et des bilans d'utilisation de l'eau sont alors calculés.

d) mesures de la bioaccumulation et du lessivage : il faut distinguer entre les mesures qui ont été faites sur les parties récoltées du maïs (racines, tiges, feuilles et graines) et celles relatives aux eaux de drainage. À la récolte, chacune des quatre parties précitées du maïs a fait l'objet d'analyses pour déterminer la matière sèche, ainsi que la concentration totale en nutriments et en métaux. Connaissant le poids de chaque partie et les concentrations des éléments chimiques, il a été possible de calculer la quantité accumulée dans chacune de ces parties.

Dans le cas des eaux de drainage, les mêmes éléments (nutriments et métaux) ainsi que le pH ont été déterminés, mais à chacune des cinq périodes susmentionnées (voir mesures hydriques ci-dessus). Ces mesures échelonnées dans le temps ont permis de faire un suivi temporel du lessivage des éléments chimiques. La connaissance des volumes d'eau de drainage ainsi que des concentrations d'éléments chimiques ont permis de calculer les quantités totales de ces derniers dans l'eau de drainage durant la totalité du cycle de développement du maïs. Finalement, ayant les quantités d'entrée des métaux à partir des boues, du sol et de l'eau d'irrigation, ainsi que les quantités sorties, c'est-à-dire celles prélevées par les plantes et celles lessivées dans les eaux de drainage, il a été possible de dresser un bilan de répartition massique de ces métaux dans le système "sol-plante-eau".

CHAPITRE II

2 DECONTAMINATION DES BOUES PAR LE PROCÉDÉ METIX-AC. PARTIE 1 – EFFETS SUR LA QUALITÉ DES BOUES ET LE LESSIVAGE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Le Chapitre 2 est constitué de l'article suivant : Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) **Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part I: effects on sludge quality and leaching of chemicals.** *Bioresource Technol.* (soumis le 25 avril 2006).

Decontamination of sludge by the METIX-AC process
Part I: effects on sludge quality and leaching of chemicals

Driss Barraoui ^a, Michel Labrecque ^b and Jean-François Blais ^{a*}

^a Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,
490, rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9

^b Institut de recherche en biologie végétale (IRBV),
4101, rue Sherbrooke Est, Montréal (Québec), H1X 2B2, Canada

* Corresponding author

Tel: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

E-mail: blaisjf@ete.inrs.ca

April, 2006

2.1 Abstract

Sludge decontamination removes metals, and then generates biosolids that can be safely recycled in agriculture. The research currently presented is probably one of the first works that compares the agro-environmental impact of decontaminated versus non-decontaminated sludge. Four different sludge were tested at two rates (80 and 160 kg/ha N), before and after their decontamination by a new process (METIX-AC), and then compared to non-amended and inorganically fertilized soil, for maize cultivation under greenhouse conditions. Results presented in this paper reveal that the METIX-AC process very successfully extracted several metals from sludge (e.g., up to 87, 72 and 66%, respectively for Cd, Cu and Zn), while preserving satisfactory levels of nutrients (e.g., <7% of lost TKN). The proposed process was, however, inefficient for extracting Cr and Pb. The mechanisms of metal removal from sludge and their leaching into drainage water are discussed. Decontaminated sludge ameliorated the water holding capacity of soil, reduced the total quantities of leachates, and produced drainage water of an acceptable quality. Yet, leaching of N-compounds was not significantly reduced by the use of decontaminated as opposed to non-decontaminated sludge.

Keywords: Sludge; Decontamination; Nutrient; Metal; Leaching; Maize; Greenhouse, Drainage

2.2 Nomenclature

BEC	Bécancour sewage sludge
DAI	Daishowa pulp and paper wastewater sludge
DEC	Decontaminated sludge
DOC	Dissolved organic carbon
DS	Dry solids
EEC	European Economic Community
END	Final period
FER	Chemical fertilization
INI	Initial period
MED	Medium period
MSS	Municipal sewage sludge
MUC	Montreal Urban Community sewage sludge
NDE	Non-decontaminated sludge
OM	Organic matter
ORP	Oxidoreduction potential
QUC	Quebec Urban Community sewage sludge
SAS	Statistical Analysis Software
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WTP	Wastewater treatment plant

2.3 Introduction

Amelioration of soil productivity often requires huge amounts of inorganic fertilizers, and their use continues to increase (+543% from 1961 to 1999 in Canada, for example) (FAO, 1999). Since these fertilizers contribute to environmental pollution, the use of treated municipal sewage sludge (MSS) has become an increasingly popular alternative in countries around the world (Abd-Alla *et al.*, 1999; Akrivos *et al.*, 1999; Henning *et al.*, 1999). MSS production in the USA, for example, was 6.9 Mt in 1998 and is expected to reach 7.6 Mt and 8.2 Mt, respectively in 2005 and 2010 (USEPA, 1999). During 1998, 41% of the 6.9 Mt of MSS produced in the US was applied to the land, and 22% was incinerated (USEPA, 1999). European Economic Community (EEC) production averages 7.7 Mt per annum, of which agricultural use ranges from 11% (Portugal) to 90% (Walloon province of Belgium) (Duvaud *et al.*, 1999).

Spreading MSS on soil is more profitable than other elimination options, because the valuable nutrients (Spinosa and Vesilind, 1999) ameliorate soil properties, e.g., water holding capacity, and levels of P and organic matter (Martinez *et al.*, 1999; Nemati *et al.*, 2000). Unfortunately, repeated applications of MSS on agricultural lands may cause undesirable effects (McGrath, 2001; Moreno *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2001), such as a risk of leaching of nutrients, metals and pathogens into groundwater (Cornu *et al.*, 2001; Keller *et al.*, 2002; McLaren *et al.*, 2003) or of heavy metals accumulating in plants. Restrictive guidelines are thus imposed by governments for controlling the use of these biosolids (Duvaud *et al.*, 1999; Leschber, 2002; Matthews, 1996).

Sustainable agriculture practices recently have begun to include MSS decontamination, and it was demonstrated rapidly that metallic charge can be successfully reduced (Kim *et al.*, 2002; Lombardi *et al.*, 2001; Meunier *et al.*, 2002; Ryu *et al.*, 2003; Tyagi *et al.*, 1997; Veeken and Hamelers, 1999). In this context, a novel decontamination process (METIX-AC), was developed in our laboratory and is currently being refined. Chemical analyses show that significant amounts of metals can be removed by means of this process. However, it is not yet clear whether the resulting decontaminated sludge is safer than non-decontaminated sludge, when used for soil amendment in agriculture.

An integrated experiment was conducted at the Montréal Botanical Garden (Quebec, Canada) which involved the cultivation of maize under greenhouse conditions, in order to study the nutritional and toxicological characteristics (agro-environmental aspect) of four different sludge (each was applied at two rates), before and after their decontamination by the METIX-AC process. Three controls (non-amended and chemically amended soils at two rates) were also considered. The main objectives of the experiment were to i) evaluate maize growth and development, ii) measure the bioaccumulation of metals in the different parts of maize, and iii) follow up the time variation and the total quantities of leaching of nutrients and metals in drainage water. Recorded results are presented in two separate papers. The current paper covers data related to the effect of the METIX-AC process on sludge quality and the leaching of nutrients and metals. A separate paper (Barraoui *et al.*, 2006) considers data recorded for maize growth, biometric measurements, biomass production, grain yield and bioaccumulation of metals in the different parts of maize plants.

2.4 Materials and methods

The present section describes the quality of sludge before and after decontamination as well as the leaching of nutrients and metals into drainage water. Details regarding the agronomic aspect of this work, i.e., soil fertility (Mehlich nutrients content), maize cultivation, biometric measurements, harvesting and analyses of maize parts can be consulted in a separate paper (Barraoui *et al.*, 2006).

2.4.1 Soil characteristics

Top soil obtained from the Montréal Botanical Garden was sieved prior to being mixed with sludge, in order to obtain uniform grains (≤ 1 cm diameter). Granulometric analysis showed that it is loamy sand soil, according to USDA classification (Bonneau and Souchier, 1994). According to the maps discussed by Brady and Weil (2002), the regional lands where this study was conducted (Eastern Quebec) belong to the spodosols class. Consequently, the tested top soil probably originated from that category of land. Soil had a black color, neutral pH ($\text{pH}_{\text{water}} = 6.7$ and $\text{pH}_{\text{buffer}} = 7.1$) and contained appreciable amounts of organic matter (10.2%). More details concerning its nutrients and metal contents are given, respectively, in Tables 1 and 2.

2.4.2 Origins of sludge

In order to verify whether or not the success of the METIX-AC process depends on the biosolid type used, four raw sludge, originating from different regions in the province of Quebec were tested. These sludge were collected from the wastewater treatment plants (**WTP**) of the Montreal Urban Community (**MUC**), the Quebec Urban Community (**QUC**), the city of Bécancour, Quebec (**BEC**) and the Daishowa Paper Manufacturing Company's pulp mill near Quebec City (**DAI**):

- MUC: municipal non-digested physico-chemical sludge;
- QUC: municipal non-digested mixture of primary and secondary sludge;
- BEC: municipal aerobically digested sludge;

- DAI: non-digested mixture of primary, secondary and de-inking sludge from pulp and paper manufacturing.

2.4.3 Description of the METIX-AC process

The METIX-AC process, which was successfully tested in a pilot study at the MUC-WTP (Mercier *et al.*, 2002), involves the chemical leaching of metals from sludge using sulfuric acid and strong oxidants (hydrogen peroxide and ferric chloride). A more detailed description of the process is available in Blais *et al.* (2004). A total volume of 175 L of sludge was chemically treated during a 4-hour period, in a 250-L capacity stirring tank reactor. Sludge was then conditioned by the addition of a cationic polymer (Allied Colloids), and dewatered on a filter-press unit (Thames Technologies, model 470 mm composed of four plates, each one having 0.20 m² of active surface). The pH of non-decontaminated sludge being close to 7, and that of decontaminated sludge being too acidic (pH < 2.5), hydrated lime was added to the latter in order to adjust the pH to near neutrality, just prior to the preparation of sludge-soil mixtures. Note that the metallic residue that was extracted from sludge was disposed of safely.

2.4.4 Experimental conditions

Two doses of non-decontaminated (**NDE**) and decontaminated (**DEC**) forms of sludge were tested. Besides these 16 sludge treatments (abbreviations in Tables 3 to 6 correspond to codes **T3** to **T18** given in Figures 2.1 and 2.2), three controls were also considered, namely a non-amended soil ("**Control soil**" or **T0**) and soils that were chemically fertilized at two rates (low, "**FER-80**" or **T1** and high, "**FER-160**" or **T2**). The experimental design used was a partial randomized block, containing 19 treatments which were replicated 6 times.

Plastic pots (29.5 cm upper diameter, 30 cm height, and a loading capacity of 7-8 kg) were used for maize cultivation, for a period of about three months. A layer of gravel was spread on the bottom of all pots in order to facilitate the percolation of drainage water. Following that, pots serving for controls (**Control soil**, **FER-80** and **FER-160** treatments) were filled with soil alone, while those designed for sludge amendments were first filled to about 20 cm height with soil, before spreading the sludge-soil mixture on the soil surface.

Based on a previous work (CPVQ, 1997) which evaluates the optimal fertilization rates of maize, we fixed two field equivalent levels for the major nutrients, namely 80 and 160 kg/ha for N, 55 and 110 kg/ha for P, 75 and 150 kg/ha for K, respectively for the low (**FER-80**) and high (**FER-160**) chemical fertilizations. Ammonium nitrate (34-0-0), triple super-phosphate (0-46-0) and potassium sulphate (0-0-50) were used as respective sources of N, P and K.

Sludge-soil mixtures were prepared by thoroughly combining a calculated quantity of sludge (see Table 1) with soil in order to obtain a total amount of 2 kg. As with chemical fertilizations, two doses (low and high) were tested for every sludge type. The low rate corresponds to the sludge quantity that supplies the soil with the equivalent of 80 kg/ha of available (mineral) nitrogen (N_{AV}), while the high sludge rate (i.e., the double of the low rate) supplies the equivalent of 160 kg/ha N_{AV} . The quantity of N_{AV} ($\approx 30\%$ of $TKN + N-NO_3^- + N-NH_4^+$) that a sludge contains was based on the guidelines of the Ministry of Environment of Quebec (Environnement Québec, 2004) regarding the agricultural valorization of sludge. We deliberately did not take the native N_{AV} of soil into account in our calculations, in order to simulate what common farm practices. Moreover, the guidelines (Environnement Québec, 2004) which presently serve as a reference, consider the cumulative fertilization of soil over the last five years (rather than soil fertility) when assessing the sludge rate to be applied. Given the fact that huge additions of conventional sludge may cause a decline in crop yield (because of an excess of fertilizers) and a risk of bioaccumulation and/or leaching of chemicals, this study sought to determine whether the use of decontaminated rather than non-decontaminated sludge could alter the impact of such soil treatment.

2.4.5 Collection of data

Soil and sludge (**NDE** and **DEC** forms) were subjected to chemical analyses (determination of the nutrients and metallic contents) before mixing. A special montage was handmade to quantify volume and sampling of water. The culture pots were placed onto plastic saucers and onto supporting metal tables. Each saucer was side pierced and a pipe inserted to carry drainage water into containers that were suspended under the tables.

All pots received the same amount of irrigation water over a given period of time. Moisture was regulated and plants were drip-irrigated (tap water was used) by means of a computerized system

program. The exact amounts of irrigation water were automatically monitored by the system, but were also manually quantified by measuring the volume of water accumulating in reserved containers through control drips. Twice a week, the total volumes of irrigation and drainage water were measured, in order to evaluate the extent to which sludge may affect the water holding capacity of soil. Following these bi-weekly measurements, aliquots were sampled and immediately stored in polyethylene bottles at 4°C. It should be noted that the whole cycle of maize growth (total duration of fifteen weeks) was arbitrarily divided into five three-week periods (1 to 5). Thus, the drainage water that was sampled during three consecutive weeks was proportionally mixed to form a composite sample, which was then analyzed as explained below. However, to simplify analysis of the time variation of leaching, data corresponding to periods 2, 3 and 4 (i.e., from the fourth to the twelfth weeks) was pooled into one period, thus leading to: an initial period (3 weeks), where plants begin to emerge and to develop, a medium period (9 weeks), where plants should attain their maximum activity of development, and a final period (3 weeks), which should include the senescence of maize plants.

At the moment of analysis, the composite samples of water were filtered using Whatman 934-AH membranes before determining levels of pH, nitrogen (NO_3^- and NH_4^+), P, K, S, dissolved organic carbon (DOC) and metals (Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn).

2.4.6 Analytical measurements

Dry matter in sludge and soil was heated to 103-105°C (2540 B method, APHA *et al.*, 1995). Ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-) and nitrite (NO_2^-) ions were extracted from sludge using a 2M-KCl solution (Page *et al.*, 1982), followed by filtration using a Whatman 40 membrane. The TKN was extracted by acid digestion (method No. 4500-N; APHA *et al.*, 1999). The total concentrations of metals (Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn) as well as of P, K and S in sludge and soil were measured after acid digestion (method No. 3030I; APHA *et al.*, 1999), by atomic absorption using a Varian apparatus (Vista model). Certified samples of RTS-3 (CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) were also digested in order to check accuracy of results. Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalog number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, LaSalle, Quebec) to ensure spectrophotometer conformity.

For water analyses, pH readings were noted by using a Fisher ACUMET model 915 pH-meter equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode and an Ag/AgCl reference cell. DOC was measured using a Shimadzu TOC 5000 apparatus. NH_4^+ and NO_3^- were measured with a LACHAT auto-analyzer (Colorimetric methods QuickChem 10-107-06-2-B (NH_4^+) and QuickChem 10-107-04-2-A (NO_3^- - NO_2^-)). The total concentration of metals (Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn) as well as P, K and S in water samples was determined by the same apparatus using the same quality controls as for sludge and soil analyses.

2.4.7 Statistical analysis

Statistical analysis was performed using SAS, Statistical Analysis Software (SAS Institute Inc., 1989). The approach consisted of performing two-way analysis of variance (ANOVA) in order to test the effect of enhancing sludge dose on leaching of nutrients and metals as well as that of decontamination on sludge quality and on leaching of those chemicals. All statistical analyses were performed with a significance level of $P \leq 0.05$. When effects were found to be significant, means were compared using Tukey-Kramer's comparison tests and groupings were given. Factorial analyses were also performed following the transformation of the drainage water data.

2.5 Results

2.5.1 Sludge quality before and after decontamination

Unless otherwise specified, the statistical level of confidence corresponding to the degree to which decontamination affects the concentrations of nutrients (Table 1) and metals (Table 2) in sludge is implicitly $\text{Pr} > F = 0.0001$.

Nutrients: First, dry solids decreased in all four sludge following their decontamination. Whereas TKN and NO_3^- were unaffected by decontamination, NH_4^+ , Ca and Mg were significantly reduced in all tested sludge. Some chemicals that were required by the METIX-AC process contained S (sulfuric acid) and traces of P, and this caused significant increases of these elements ($\text{Pr} > F = 0.0001$ and 0.0122 , respectively) in decontaminated sludge. On the other hand, a moderate reduction of K occurred in all decontaminated sludge, with a significant effect only for BEC sludge.

Essential metals: The METIX-AC process reduced most essential metals. Whereas Mn and Zn were significantly reduced in all decontaminated sludge, Cu was significantly reduced only in MUC, QUC and BEC sludge. Moreover, a significant increase was noted for Fe, because of the chemicals (ferric chloride) used.

Non-essential metals: Decontamination significantly reduced Al in MUC, QUC and DAI sludge, Cd in MUC, QUC and BEC sludge as well as Ni in MUC and BEC sludge. Table 2.2 shows that sludge contain high levels of Al and Fe, because alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and FeCl_3 are commonly used for wastewater treatments. No significant effects were recorded for Cr and Pb contents following sludge decontamination.

2.5.2 Leaching of nutrients and metals

Tables 3 to 6 summarize data corresponding to the follow-up done on percolating water. The total quantities (Tables 4 and 6) were evaluated by calculating the sum of products concentrated over a given period and adding the corresponding drainage water volume. The weighed mean concentrations (Tables 3 and 5) were calculated as a ratio between the total quantity and the

cumulative sum of drainage water volumes over the five periods. For simplification purposes, elements with similar behaviors are grouped together in the discussion that follows.

pH: pH of drainage water was almost identical for all of the tested conditions, and ranged from 8.02 to 8.30 (Table 4). Only enhancing the MUC sludge dose caused a significant reduction ($Pr > F = 0.0224$) in drainage water pH, while a significant rise ($Pr > F = 0.0478$) was observed following decontamination of DAI sludge (rate of 80 kg N_{AV} /ha).

Drainage water: Contrary to the DAI sludge amendments, addition of organic amendments caused reductions in the total volumes (Table 4) and percentages (Table 3) of drainage water, compared to control soil, leading to results similar to those found with chemical fertilization. Enhancing the MUC and QUC sludge doses significantly reduced the total amounts ($Pr > F = 0.0015$ and 0.0135 , respectively) and percentages ($Pr > F = 0.0014$ and 0.0146 , respectively) of drainage water.

N-compounds and phosphorus: Compared to control soil, total quantities of NH_4^+ and P in drainage water were higher or lower depending on the treatment concerned (Tables 4), while all weighed mean concentrations were higher (Table 3). More specifically, pots amended with DAI sludge showed the highest NH_4^+ and P levels in drainage water, especially in terms of total quantity. Yet, neither sludge dose, nor decontamination affected NH_4^+ level in drainage water. Significant increases were noted in total quantities ($Pr > F = 0.0308$) and weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0447$) of P following DAI sludge decontamination. On the contrary, the BEC sludge decontamination significantly decreased total quantities of P ($Pr > F = 0.0350$).

NO_3^- leaching, expressed either as total quantities or weighed mean concentrations, was higher for chemically fertilized pots as well as for those amended with MUC, QUC and BEC sludge, compared to control soil, but lower for pots amended with DAI sludge. However, significant increases in the weighed mean concentrations of NO_3^- occurred with enhanced doses of MUC ($Pr > F = 0.0329$) and QUC sludge ($Pr > F = 0.0013$). No effects were noted on total quantities, while enhancing the BEC sludge dose significantly increased both weighed mean concentration ($Pr > F = 0.0139$) and total quantity ($Pr > F = 0.0386$) of NO_3^- .

DOC and potassium: The total quantities (Table 4) and weighed mean concentrations (Table 3) of dissolved organic carbon (DOC) and K in drainage water were lower from pots amended with MUC, QUC and BEC sludge, but higher with DAI sludge, compared to control soil. Chemical fertilizations led to lower total quantities and higher weighed mean concentrations of DOC and K. Both enhancing the dose and decontaminating QUC sludge significantly decreased the total quantities ($Pr > F = 0.0124$ for both) and weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0249$ and 0.0422 , respectively) of DOC. The weighed mean concentrations of DOC were significantly increased ($Pr > F = 0.0393$) and decreased ($Pr > F = 0.0238$), respectively by enhancing the dose and decontamination of MUC sludge, but no effects were noted on its total quantities. Concerning K, enhancing the MUC sludge dose significantly decreased its total quantity ($Pr > F = 0.0304$) in drainage water, but significantly increased its weighed mean concentration ($Pr > F = 0.0393$). Enhancing the QUC sludge dose significantly decreased both total quantity ($Pr > F = 0.0119$) and weighed mean concentration ($Pr > F = 0.0374$) of K.

Calcium, magnesium and sulfur: Compared to control soil the total quantities of Ca, Mg and S were lower in drainage water issuing from pots amended with the chemical fertilizers, MUC, QUC and BEC sludge, while the opposite occurred with DAI sludge (Table 4). However, weighed mean concentrations of these nutrients in all drainage waters were higher than those of control soil (Table 3). Enhancing the dose and decontaminating MUC sludge respectively increased ($Pr > F = 0.0037$) and decreased ($Pr > F = 0.0455$) the weighed mean concentrations of Ca, but without any effects on its total quantities. With QUC sludge, only enhancing the dose significantly decreased the total Ca quantities ($Pr > F = 0.0380$), but no effects were noted on its weighed mean concentrations. Significant increases were observed in the weighed mean concentrations of Ca, when enhancing the doses and decontaminating BEC ($Pr > F = 0.0199$ and 0.0059 , respectively) and DAI sludge ($Pr > F = 0.0240$ and 0.0068 , respectively), but this reflected a significant increase in total Ca quantities only with DAI sludge ($Pr > F = 0.0033$ and 0.0026 , respectively). Concerning Mg, enhancing the MUC sludge dose significantly decreased and increased, respectively, its total quantities ($Pr > F = 0.0186$) and weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0385$) in drainage water. With DAI sludge, both enhancing the dose and decontamination significantly increased total quantities ($Pr > F = 0.0025$ and 0.0006 , respectively) and weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0047$ and 0.0005 , respectively) of Mg. Concerning S, a significant increase in its weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0336$)

was observed when enhancing the MUC sludge dose, but without any effect on its total quantities. Enhancing the dose and decontaminating QUC sludge significantly decreased the total S quantities in drainage water ($Pr > F = 0.0107$ and 0.0405 , respectively), although the weighed mean concentrations were unaffected. Enhancing the BEC sludge dose significantly increased both total quantities ($Pr > F = 0.0297$) and weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0156$) of S, while decontamination increased only its weighed mean concentrations ($Pr > F = 0.0153$). Significant increases in total quantities and weighed mean concentrations of S were associated with enhancing the dose ($Pr > F = 0.0024$ and 0.0351 , respectively) and decontamination ($Pr > F = 0.0002$ and 0.0013 , respectively) of DAI sludge.

Metals: The weighed mean concentrations and total quantities of metals in drainage water are shown respectively in Tables 5 and 6. In terms of total quantities, sludge amendments as well as chemical fertilizations led to lower metal leaching, compared to control soil. However, all DAI sludge generated more total quantities of Mn, Na, Cd, Cr, Ni and Pb than control soil. Weighed mean concentrations of metals were lower or higher than those of control soil, depending on the treatment considered. Statistically, enhancing the dose of MUC sludge significantly decreased total quantities of Mn ($Pr > F = 0.0455$), Cd and Pb ($Pr > F = 0.0014$ for both), Cr ($Pr > F = 0.0013$) and Ni ($Pr > F = 0.0010$), but increased weighed mean concentrations of Na ($Pr > F = 0.0498$). The MUC sludge decontamination significantly decreased total quantities of Fe ($Pr > F = 0.0436$) and Al ($Pr > F = 0.0402$) as well as weighed mean concentrations of Fe ($Pr > F = 0.0169$), Mn ($Pr > F = 0.0079$), Zn ($Pr > F = 0.0394$) and Al ($Pr > F = 0.0174$). With QUC sludge, significant decreases were observed in total quantities of Na ($Pr > F = 0.0328$), Cd and Pb ($Pr > F = 0.0250$ for both), Cr ($Pr > F = 0.0242$) and Ni ($Pr > F = 0.0310$) following the enhancement of the sludge dose, but this actually increased the weighed mean concentration of Cu ($Pr > F = 0.0404$). The QUC sludge decontamination significantly decreased the total quantities and weighed mean concentrations of Fe ($Pr > F = 0.0009$ and 0.0045 , respectively), Al ($Pr > F = 0.0010$ and 0.0069 , respectively), Cd ($Pr > F = 0.0275$ and 0.0207 , respectively), Cr ($Pr > F = 0.0277$ and 0.0209 , respectively) and Pb ($Pr > F = 0.0275$ and 0.0214 , respectively), but only the total quantity of Zn ($Pr > F = 0.0039$) and weighed mean concentration of Ni ($Pr > F = 0.0398$). Enhancing the BEC sludge dose significantly decreased the weighed mean concentrations of Fe ($Pr > F = 0.0443$) and Mn ($Pr > F = 0.0019$), but increased that of Na ($Pr > F = 0.0248$). The BEC sludge decontamination significantly decreased the total quantities

of Cd and Pb ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0387$ for both), Cr ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0392$), and Ni ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0424$) as well as weighed mean concentration of Cu (sludge rate of 80 kg/ha N_{av} only) ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0036$), but increased the weighed mean concentration of Zn ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0251$). Finally, enhancing the DAI sludge dose significantly increased the total quantities of Na ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0066$) and Ni ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0047$) as well as the weighed mean concentration of Na ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0092$). The DAI sludge decontamination significantly decreased total quantity and weighed mean concentration of Al ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0029$ and 0.0074 , respectively), but significantly increased total quantity of Na ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0223$) as well as total quantity and weighed mean concentration of Mn ($\text{Pr} > \text{F} = 0.0059$ and 0.0108 , respectively).

2.5.3 Time variation of leaching

Time variation data discusses the evolution of leaching during the initial, medium and final periods, but more emphasis will be given to the critical medium period. Data shown in Figures 2.1 and 2.2 and the significant effects discussed below refer exclusively to this period.

General trends: Water drainage and leaching of the majority of nutrients (excluding NH_4^+ and NO_3^-) and metals occurred mainly during the medium period, independently of treatments. During that period, 68-88% of water drained, and leaching of the first group of nutrients (K, Ca and Mg) ranged from 52 to 88% (Figure 2.1A), while that of the second group (DOC, P and S) represented 48-92% (Figure 4.1B). During the initial and final periods, the maximum leaching of these nutrients reached respectively 24 and 40%.

Except for DAI sludge, leaching of NH_4^+ was nil, intermediate (9-33%), and high (67-91%), respectively during the initial, medium and final periods, while that of NO_3^- represented 0-34%, 12-52% and 13-77%, respectively during those three periods. In the case of DAI sludge amendments, only 6-20% of NO_3^- and 0% of NH_4^+ leached out during the initial period, while the highest leaching (up to 38% and 70%, respectively for NH_4^+ and NO_3^-) occurred during the medium period, but 13-56% of NO_3^- and as much as 62-86% of NH_4^+ still leached during the final period.

Leaching of essential metals (Figure 4.2A) was initially too low (maximum of 14% for Zn from the MUC sludge at 160 kg/ha N_{av}), but increased to 48-97% for most metals during the medium

period, then tended to decrease during the final period, except for Na and Mn, for which the final leaching still represented, respectively 46 and 52%.

Leaching of non-essential metals (Figure 4.2B) was mostly very low during the initial period (maximum of 17% for Ni from the decontaminated DAI sludge at 160kg/ha N_{av}), then sharply increased and reached 83-100% during the medium period, and decreased in the final period (maximum of 15% for Al from non-decontaminated BEC sludge at 160kg/ha N_{av}).

During the medium period, leaching of most nutrients and non-essential metals followed the same trend as that of drainage water, but such a pattern was less evident for essential metals (Figure 4.2). The NH_4^+ and NO_3^- scrubbing was generally opposite to drainage water (Figure 4.1A and 4.1B). Compared to control soil, chemical fertilizers reduced drainage water and leaching of nutrients, but generally increased N-compounds. Leaching of some metals (Al, Cu, Na and Zn) was also reduced by the chemical fertilization, while that of others (Fe, Mn, Cd, Cr, Ni and Pb) increased during the medium period.

Addition of sludge (especially decontaminated) generally decreased water loss and leaching of several elements during the medium period, compared to control soil. Interestingly, only 65% of water drained in the presence of a high load of decontaminated BEC sludge, and then 32% drained later. The use of DAI sludge, on the other hand, increased drainage water and leaching of N-compounds.

Effects of sludge amendments on leaching during the medium period: Statistically, significant decreases of drainage water volume occurred following enhancing doses of all sludge ($Pr > F = 0.0001$ to 0.0070) and following decontamination of QUC ($Pr > F = 0.0497$) and DAI sludge ($Pr > F = 0.0008$). Similarly, enhancing the MUC sludge dose ($Pr > F = 0.0318$) as well as decontamination of QUC ($Pr > F = 0.0018$) and BEC sludge ($Pr > F = 0.0382$) significantly decreased NO_3^- leaching, while no significant effect occurred for NH_4^+ . Significant decrease in P leaching occurred following the enhancement of the doses of non-decontaminated QUC and DAI sludge as well as of both forms of BEC sludge ($Pr > F = 0.0008$, 0.0398 and 0.0286 , respectively), and following decontamination of MUC sludge (80 kg/ha N_{av}) ($Pr > F = 0.0493$). Meanwhile, leaching of K and DOC were significantly lowered with enhancement of the doses of QUC ($Pr > F = 0.0024$ and 0.0009 , respectively), BEC ($Pr > F = 0.0385$ and 0.0069 ,

respectively) and DAI sludge ($Pr > F = 0.0019$ and 0.0022 , respectively). Decontamination of MUC sludge significantly decreased leaching of K ($Pr > F = 0.0307$), while that of QUC sludge decreased leaching of K ($Pr > F = 0.0351$) and DOC ($Pr > F = 0.0073$). The scrubbing of Ca, Mg and S was significantly decreased with the enhancement of the dose of DAI sludge ($Pr > F = 0.0016$, 0.0026 and 0.0029 , respectively), as well as that of QUC ($Pr > F = 0.0002$, 0.0001 and $= 0.0004$, respectively) and BEC sludge ($Pr > F = 0.0226$, 0.0042 and 0.0081 , respectively). Similarly, Ca, Mg and S leaching were significantly decreased after the decontamination of QUC ($Pr > F = 0.0235$, 0.0363 and 0.0262 respectively) and BEC sludge ($Pr > F = 0.0204$, 0.0357 and 0.0242 , respectively).

Concerning essential metals, enhancing the MUC sludge dose (non-decontaminated form only) significantly increased leaching of Mn ($Pr > F = 0.0085$), while its decontamination decreased that of Cu ($Pr > F = 0.0465$) and Zn ($Pr > F = 0.0109$). Enhancing the QUC sludge dose significantly decreased leaching of Fe ($Pr > F = 0.0182$) and Na ($Pr > F = 0.0008$), whereas significant decreases occurred for Cu ($Pr > F = 0.0048$), Fe ($Pr > F = 0.0303$), Mn ($Pr > F = 0.0280$) and Na ($Pr > F = 0.0340$) following sludge decontamination. Enhancing the BEC sludge dose significantly decreased leaching of Fe ($Pr > F = 0.0328$), Na ($Pr > F = 0.0079$) and Zn ($Pr > F = 0.0021$), while its decontamination decreased just Na ($Pr > F = 0.0244$). Enhancing the DAI sludge dose significantly decreased leaching of Na ($Pr > F = 0.0037$) and Zn ($Pr > F = 0.0432$), and decontamination decreased only Na ($Pr > F = 0.0304$).

For non-essential metals, only decontamination of MUC sludge significantly decreased leaching of all non-essential metals ($Pr > F = 0.0113$, 0.0171 , 0.0176 , 0.0107 and 0.0171 , respectively for Al, Cd, Cr, Ni and Pb), but this was restricted to the high sludge load ($160 \text{ kg/ha } N_{av}$) for Cd, Cr, Ni and Pb. Both enhancing the dose and decontaminating QUC sludge significantly decreased scrubbing of all non-essential metals ($Pr > F = 0.0069$ - 0.0295 and 0.0230 - 0.0268 , respectively for dose and decontamination effects). However, Al reductions were restricted to the decontaminated form (enhancing dose effect) and to the high load, i.e., $160 \text{ kg/ha } N_{av}$, (decontamination effect) of QUC sludge. Only enhancing the BEC sludge dose significantly decreased leaching of Cd, Cr, Ni and Pb ($Pr > F = 0.0341$, 0.0215 , 0.0140 and 0.0341 , respectively). Similarly, enhancing the DAI sludge dose significantly decreased scrubbing of all

non-essential metals ($P > F = 0.0465$ for Al, 0.0027 for Cd, Cr, Ni and Pb), while decontamination decreased Al ($P > F = 0.0160$) and Ni ($P > F = 0.0492$).

2.5.4 Factorial analyses of leaching

Factorial analyses (linear combination of data) allow bi-dimensional plotting of the relationship linking treatments and data of drainage water analyses over time. Plots (not shown currently) make it possible to check any dissimilarity between treatments and any inter-dependence of chemicals during leaching. It was observed that samples of control soil and chemical fertilizations are very distinct from all sludge amendments, and DAI sludge showed behavior contrary to most other sludge. Moreover, a certain shifting of organic amendments away from control samples occurred when enhancing the doses or decontaminating sludge.

The factorial analyses also revealed the existence of strong correlations between the leaching of several elements. Coefficients of correlations are given in Tables 7 and 8, respectively, for the weighed mean concentrations and total quantities. Correlations were, however, stronger for the latter. Leaching of NO_3^- was negatively linked to most of the chemicals in drainage water (Tables 7 and 8). The elements which showed the highest coefficients of correlation with water pH were NH_4^+ and Mn. Furthermore, by taking into account only the cases where close correlations ($R^2 > 0.6$) exist simultaneously for the weighed mean concentrations and total quantities of elements, Tables 7 and 8 indicate that NH_4^+ , DOC, K, Cd, Cr, Mn, Ni and Pb were strongly linked to drainage water volumes. Cd, Cr, Ni and Pb were particularly tightly linked each to other ($R^2 \approx \pm 1$), and coefficients of correlation between each of them and the other chemicals in drainage water were the same. These metals were also more strongly correlated to DOC, than to Mn. On the other hand, Al and Fe were strongly linked ($R^2 \approx \pm 1$), and these metals showed the highest coefficients of correlation with Cu leaching.

2.6 Discussion

This study showed that the METIX-AC process did not greatly affect the nutrient content of decontaminated sludge, and that the resulting satisfactory levels of nutrients make the continued agricultural use of such sludge profitable. Some elements such as NH_4^+ were dissipated with sludge decontamination; the other N-compounds (TKN and NO_3^-) were not statistically affected. The high loss of NH_4^+ was probably due to its exchange with protons supplied by H_2SO_4 ; the latter being required for metals solubilization. Except for DAI sludge where the levels of all nutrients were very low (even in non-decontaminated sludge), the concentrations of TKN, P and K in the sludge remaining after decontamination were respectively in the range of 2.6-4.2%, 1.0-1.6% and 0.6-0.8%. Typical amounts of nutrients that could be found in conventional municipal sludge were reported to be in the range of 2-3.5% for N, 1-3% for P and 0.2-0.7% for K (Wang, 1997). Moreover, given the fact that some chemicals were required for decontamination, important elements for growth of plants (P, S and Fe) were rather significantly increased in decontaminated sludge.

Satisfactory amounts of metals were eliminated from sludge by the METIX-AC process, namely 5-43, 43-87, 45-72, 29-65, 14-23 and 52-66% respectively for Al, Cd, Cu, Mn, Ni and Zn. Similar results were obtained by several researchers, e.g., Wong and Henry (1984), Blais *et al.* (1993); Tyagi *et al.* (1997); Wong *et al.* (2002), and Chan *et al.* (2003). Sludge decontamination by the use of the METIX-AC process would be particularly advantageous in cases of extreme contaminations. Current guidelines of the Quebec provincial government prohibit agricultural spreading of non-decontaminated BEC sludge, because its Cu content exceeds the upper C_2 limit of 1000 mg/kg (Table 2). Since sludge decontamination dramatically decreased Cu to 432 mg/kg in our study, the treatment process studied could ensure safer and more common use of decontaminated BEC sludge.

Solubilization of metals requires a low pH and high oxido-reduction potential (ORP) (Theis and Hayes, 1980). In this study, pHs of all raw sludge were near 7, but their ORP was quite different (near zero for MUC and QUC sludge, equal to -55 and -150mV, respectively for BEC and DAI sludge (data not shown)). The pHs of sludge decreased to less than 2.5 with the addition of H_2SO_4 , while ORP was raised to > 450 mV, using FeCl_3 and H_2O_2 . The diagrams of phases

given by Theis and Hayes (1980) show that a slight shift in the pH and/or ORP can cause the precipitation of metals in insoluble forms. Couillard and Mercier (1991a) noted that metals can re-precipitate during the final step of filtration of decontaminated sludge, because ORP often decreases. The limited extractability of Cu from DAI sludge could also be related to the low initial concentration of this metal (133 mg/kg). Chipasa (2003) reported that the extent to which metals could be extracted is proportional to their initial content in the influent. Current data indicate that, while Cu was not removed from DAI sludge, it was increasingly extracted from QUC < MUC < BEC sludge, which contained more and more Cu, respectively 181, 465 and 1530 mg/kg. It was noted that Cu was especially not as easily extracted from DAI sludge as from the remaining sludge, because of the complex molecules that exist in the deinking sludge, and which tightly retain that metal. Additionally, Couillard *et al.* (1991b) established that it is easier to extract Cu from aerobically digested (like BEC sludge) than anaerobically digested sludge, for example. This is due to the fact that in the later sludge type, Cu is mostly linked to sulfures. This makes its solubilization more difficult to perform, comparatively to the organically linked Cu which predominates in the aerobically digested sludge.

Further, the METIX-AC process was inefficient in extracting Cr and Pb contents from any of the tested sludge, and this may be attributed to two possible reasons. The refractory character of Cr and Pb could make them tightly adsorbed on the sludge matrix, while their linkage to silicates might cause their high insolubility (Alvarez *et al.*, 2002; Ravishankar *et al.*, 1994). Regarding Pb, since the solubility of PbSO₄ is so weak, low yields of Pb were expected after H₂SO₄ addition. Strong correlation ($R^2=1.00$) existed between the concentrations of Cr and Pb in drainage water, and this suggests that these metals probably shared similar dynamics in sludge and/or in soil-sludge mixtures. However, since the concentrations of Cr and Pb in municipal sludge are rarely very high (USEPA, 1990; Blais *et al.*, 1992; Desjardins and Brière, 1994), these elements should normally not be limiting factors for eventual implementation of the METIX-AC process. The worldwide ranges of Cr and Pb in municipal sludge were reported to be respectively 24-432 and 42-303 mg/kg (d.s. basis), while maximum allowable contents in US sludge, for example, are respectively 3000 and 840 mg/kg (d.s. basis) (Duvaud *et al.*, 1999).

The concentrations of some metals examined in this study (Pb in MUC sludge, Cr, Ni and Pb in QUC sludge, Na and Cr in BEC sludge, Na, Ni and Pb in DAI sludge) slightly increased after

decontamination. Except for DAI sludge, Pb increase did not exceed 9.5%. The majority of the increases of metals in decontaminated sludge were in the range of experimental errors. However, external sources of contamination could also explain these slight augmentations. Higher increases (up to +41%) were reported by Couillard and Mercier (1991a) for Ni and Pb levels in decontaminated sludge, and attributed it to the presence of impurities in the chemicals used during decontamination and/or to a possible contamination of the medium.

Before discussing leaching of chemicals, we would like to stress that according to our research, no study has focused on the agro-environmental aspects related to the valorization of decontaminated versus non-decontaminated sludge on agricultural lands. Our data can therefore be compared only with the data from studies of the use of conventional raw sludge.

The weighed means percents of drained water varied widely (17.7 to 42.2%), with a value of 35.0% for non-amended pots, while the highest value (42.2%) recorded was for DAI sludge amendments. Comparatively, Schlesinger *et al.* (2000) calculated runoff coefficients of 24-54% during a rainfall simulation without any amendment. Cho and Han (2002) reported that 27% of entering water (precipitation & irrigation) was lost through infiltration. In our study, except for DAI sludge, the other organic amendments reduced the drained water percents to as low as 17.7%, confirming that sludge additions ameliorate the water holding capacity of soils (Martinez *et al.*, 1999; Nemati *et al.*, 2000). Moreover, enhancing the dose of a given sludge as well as decontamination of some sludge significantly decreased both the total quantity and percent of drainage water during the critical medium period. Consequently, the lowest loss of drainage water was obtained with the high dose of a decontaminated sludge form.

With respect to leaching, we deliberately added large amounts of nutrients to soil (especially from non-decontaminated sludge), in order to simulate conventional farming practices, and consequently we were expecting situations of extreme water contamination. The coarse structure of tested soil favored drainage of water and leaching of chemicals, as cited by Brady and Weil (2002) for spodosols soils. However, leaching generally should not occur if nutrient availability remains below ecosystem storage and plant uptake capacities (Hallett *et al.*, 1999).

Leaching of the N-compounds is a great concern, because of their potential to cause water eutrophication. Computations done on data in Table 1 indicate that non-decontaminated MUC,

QUC and BEC sludge provided respectively 6, 7 and 4 times more NH_4^+ than NO_3^- to soil. Following decontamination, the quantities of NH_4^+ were only twice (MUC and BEC sludge) or equal (QUC sludge) to those of NO_3^- . The non-decontaminated and decontaminated DAI sludge supplied respectively 2 and 50 times more NH_4^+ than NO_3^- . Consequently, the total quantities as well as weighed mean concentrations of NH_4^+ in drainage water were higher than those of NO_3^- , namely 3-9 times for MUC, QUC and BEC sludge, and even 63-143 times for DAI sludge. Ammonification probably exceeded nitrification in soil, more intensively in pots amended with non-decontaminated than decontaminated sludge. This can be related to the high organic matter level in the former. The higher leaching of NH_4^+ from pots amended with DAI rather than the other sludge can be explained by the increased rates of application of the latter (equivalents of 28.8-61.1 t/ha versus 5.1-18.9 t/ha for the other sludge). More DAI sludge was required to reach the fixed rates of N_{av} , because it was poorer in N-compounds. The ratios between the rates of DAI and those of the remaining sludge are equivalent to the ratios of their respective total quantities of NH_4^+ in drainage water. It was expected that larger amounts of NO_3^- could leach from the DAI sludge amended pots, because the fine and light physical structure of that biosolid may lead to better aeration of soil, and it is known that this accentuates nitrification (Halitligil *et al.*, 2002). However, equilibrium is needed in the DAI sludge amended pots in order to compensate the lower level of NH_4^+ , compared to the large amounts of supplied NO_3^- . Thus, a conversion of NTK to NH_4^+ (ammonification) and/or an immobilization of NO_3^- by soil organisms may occur in the sludge-soil mixture. This explains why higher was leaching of NH_4^+ from the DAI sludge amended pots than soil control.

For the remaining nutrients (DOC, K, Ca, Mg and S), the total leached quantities as well as the weighed mean concentrations of DOC and K were lowered by the use of MUC, QUC and BEC sludge, but increased by DAI sludge, comparatively to control soil. The weighed mean concentrations of Ca, Mg and S in drainage water from sludge amendments were higher than in that from non-amended pots. Enhancing the doses of all tested sludge generally increased the weighed mean concentrations of all of these nutrients in drainage water, while an increase in the total leached quantities occurred mainly with DAI sludge. Except for some cases (i.e., all amendments from DAI sludge and a few from BEC sludge), the use of decontaminated sludge decreased leaching for DOC, K, Ca, Mg and S, and this suggest that decontaminated sludge may stabilize soils, by enriching its chemical composition.

Concerning leaching of metals, the use of non-decontaminated sludge lowered the total leached quantities, compared to control soil, except for Mn, Na, Cd, Cr, Ni and Pb, for which leaching was accentuated by all of the DAI sludge amendments. These decreases are certainly related to the lowest loss of drainage water which, in its turn, was caused by the addition of MUC, QUC or BEC sludge. The weighed mean concentrations of metals increased or decreased, depending on the treatment concerned. Edwards *et al.* (1999) reported that sludge additions increase leaching of Al, Fe and Zn in runoff water (Al and Fe increased respectively by factors of 2 and 2.5), but not of Cd, Mn and Pb. In the present study, enhancing the sludge doses, increased the weighed mean concentration of metals in most cases, but decreased their total leached quantities. Yet, decontamination of sludge (especially MUC, QUC and BEC) almost always decreased both weighed mean concentrations and total leached quantities of metals significantly.

It is interesting to consider the parallels in the impact of decontamination on sludge metals content and on leaching, which often had similar results. In the case of essential metals, there were decreases of Mn and Zn in MUC sludge, Zn in QUC sludge and Cu in BEC sludge. With regard to non-essential metals, there were decreases of Al in MUC and DAI sludge, Al and Cd in QUC sludge as well as Cd and Ni in BEC sludge. The direct impact of sludge decontamination on leaching may be explained by unpublished results that were obtained in our laboratory, and where sequential extraction of metals from similar sludge indicated that although the METIX-AC process removes several fractions of metals, the highest extraction yields were observed for the exchangeable (i.e., the most mobile) part.

Moreover, although decontaminated sludge contained significantly higher concentrations of Fe, the total quantity of this metal actually decreased in drainage water following sludge application, compared to control soil. Even in drainage water from the DAI sludge amended pots, where the lowest quantities of Fe were supplied, the total amounts of metal were close to those from pots which received larger quantities of Fe (e.g., there was 4 times more Fe from MUC sludge amendments). The tested soil had relatively high concentrations of Fe, and sludge addition probably provoked a dilution of metal in soil. This hypothesis is confirmed by the fact that both enhancing the doses and decontamination of all sludge decreased total leached quantities of Fe in drainage water, and significant effects were noticed even following MUC and DAI sludge decontamination.

The time variation of leaching indicated that there was generally an intensive loss of elements during the medium period, except for with regard to N-compounds. Apart from their high rate of leaching from the DAI sludge amended pots during the medium period, there was no (NH_4^+) or minimal (NO_3^-) leaching of N compounds during the initial period, but there was there was a high rate of leaching for both compounds during the final period. The leaching of essential metals was quite pronounced during the medium period, but that of non-essential metals was even higher.

The medium period is critical for plants, because they require large amounts of water and nutrients (Cakmak, 2002), but heavy irrigation and large sludge loads may increase leaching of nutrients and metals (Antoniadis and Alloway, 2002). In the current study, with the exception of DAI sludge, the use of decontaminated rather than non-decontaminated sludge caused significant decreases in drainage water and leaching of several elements (DOC, Ca, K, Mg, S and metals). Exceptionally, MUC, QUC and BEC sludge as well as chemical fertilizers increased NO_3^- leaching, while a decrease was observed with DAI sludge. Although the leaching of NH_4^+ and P were more random, regardless of the type of sludge, they were leached in higher concentrations following DAI sludge amendments. As mentioned above, ammonification could explain the extreme leaching of NH_4^+ . The P increase in decontaminated DAI sludge paralleled a significant increase in its leaching, although this nutrient is known to be quite immobile in soils. Overall, with the exception of DAI sludge, the use of decontaminated instead of non-decontaminated sludge seems to ensure satisfactory conditions for optimal plant growth, by minimizing loss of nutrients and some beneficial metals during the critical medium period.

Factorial analyses of data revealed that all sludge amendments exhibited behaviour distinct from control soil, while DAI sludge showed tendencies quite different from those of the remaining biosolids. When expressing results in terms of total quantities, strong correlations existed between the leaching of several chemicals, and most of these correlations involved drainage water and DOC. It is known that a high DOC content in drainage water accentuates leaching of metals, and this tendency increases with the augmentation of their concentration in soil (McBride et al, 1999). The soil under study contained appreciable amounts of organic matter (102 g/kg) that could lead to high DOC scrubbing, and then to more leaching of chemicals. Since DOC strongly correlated with drainage water, the latter may similarly correlate with chemicals that

adsorb on the DOC molecules. In particular, K was relatively concentrated in soil (20.6 g/kg), and given its high mobility; leaching of that nutrient strongly correlated with DOC and thus with drainage water. Wang *et al.* (2002) established a linear increase between K levels in drainage water and effective raindrop energy. As high as 0.21-1.92 kg/ha/yr K leaches naturally from soils following precipitation (Schlesinger *et al.*, 2000). As already mentioned, if tested soil originated from spodosols lands, high leaching of chemicals may occur (Brady and Weil, 2002).

Factorial analyses also indicated that water pH was mainly linked to NH_4^+ and Mn. This explains the significant pH increase in drainage water from the DAI sludge amended pots, where the highest concentrations and amounts of NH_4^+ and Mn occurred simultaneously. Ammonium probably affected water pH more directly, given its alkaline character. With respect to Mn, we can suppose that oxides and hydroxides of metal exist, as could be the case for spodosols (Brady and Weil, 2002). Consequently, at the recorded values of pH (8-8.4), Mn should be the free ion that is the most concentrated in oxides and hydroxides, compared to Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} . Moreover, Mn should not begin to precipitate in the form of MnCO_3 and/or Mn(OH)_2 until a higher pH (9.1), while Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} precipitate at lower pH values (Couillard and Mercier, 1992). The free Mn ion was probably held by other ligands, such as organic matter. Strong correlations were, indeed, calculated between DOC and Mn. Furthermore, since Cd, Cr, Ni and Pb were strongly correlated to DOC and then to Mn, these four toxic metals were probably also transported by organic matter into drainage water, which could explain the simultaneous higher leaching of Mn, Cd, Cr, Ni and Pb from the DAI sludge amendments.

Close correlations were calculated between Al and Fe, while moderate correlations were found between each of these elements and Cu. This suggests that these three metals were probably transported by similar carriers throughout the soil columns.

With regard to the quality of drainage water, it was observed that NO_3^- was quite low. In some cases (control soil, DAI sludge amendments, low doses (80 kg N/ha) of chemical fertilizations and MUC, QUC, BEC sludge), the NO_3^- levels were even below the limit of 10 mg/l fixed by the World Health Organization (WHO) as the maximum permissible NO_3^- content in drinking water (Halitligil *et al.*, 2002). Also, the total quantities of P in drainage water represented less than 0.1% of the initial input, indicating the relative immobility of this element in soils.

Concerning metals, as decontaminated sludge were added at higher rates than non-decontaminated sludge, input of Fe was also higher, while that of Zn was lower. For both metals, levels in drainage water were generally lower with decontaminated sludge amended pots. Edwards *et al.* (1999) reported that above 0.3 mg/l of Fe and 0.18 mg/l of Zn, freshwater fish can be affected. Our data showed metal concentrations generally lower than these thresholds, and Zn level was even extremely inferior to the upper limit of 5mg/l fixed as a quality criterion for safe natural waters (Sparks, 2003). Similarly, the level of several other metals in drainage water was far below the ceilings fixed for natural waters, which are 0.01 mg/l of Cd, 0.05 mg/l of Cr, Mn and Pb as well as 1.0 mg/l of Cu (Sparks, 2003).

2.7 Conclusion

The current work summarizes the results of a study of the effect of a decontamination process (METIX-AC) on sludge quality; it also examines the impact of decontamination and enhancing the doses of different sludge on the leaching of nutrients and metals from amended pots.

In terms of sludge quality, the proposed process did not greatly affect the content of major nutrients in sludge, while the concentrations of other important nutrients (Fe, P and S) actually increased, because of the chemicals used. The presence of metals can make the agricultural spreading of conventional municipal sludge hazardous, but the METIX-AC process overcomes this limitation by removing these undesirable metal elements. The proposed process was inefficient for extracting Cr and Pb from all tested sludge, and probably is not adapted to removing Cu from the pulp and paper industry sludge. However, concentrations of Cr and Pb are typically very low in municipal sludge, and their presence should not pose a serious problem for the agricultural spreading of decontaminated rather than non-decontaminated sludge.

As far as leaching is concerned, significant increases primarily of the weighed means concentrations of chemicals occurred when enhancing sludge doses, while decontamination decreased both weighed mean concentrations and total quantities of leachates. Moreover, sludge (especially decontaminated) helped reduce the loss of water and nutrients and also maximized leaching of non-essential metals during the medium period, where maize grows rapidly. Caution is to be taken, however, regarding leaching of N-compounds, because it was not statistically demonstrated that decontaminated sludge can minimize this factor, compared to non-decontaminated sludge. Recorded data also indicated that leaching of nutrients and some metals was related to the volume of drainage water. The quality of drainage water was acceptable, in reference to the criteria of natural water, and even to those of drinking water.

In the conditions tested, the METIX-AC process seems to present numerous advantages, since it generates safer biosolids, which are needed for a sustainable agriculture. However, much work is still required (e.g., at the field scale) in order to test, for example, the effects of that process on higher concentrations of metals in sludge as well as with regard to the soluble fraction of metals in sludge which is the most mobile and/or bioavailable part. Such research can be important,

especially if governments envisage modifying the metallic norms for the agricultural spreading of increasing amounts of municipal biosolids.

2.8 Acknowledgements

The present study has been conducted with financial support from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Canada Research Chair program. Thanks are also due to FCAR (fellowship program) for providing financial assistance to one of the authors (D.B.). Special thanks are addressed to Gabriel Teodorescu, who was responsible for greenhouse accommodations at the Montréal Botanical Garden and who supervised the experiment. Special thanks are also due to Danielle Leblanc and Myriam Chartier for their technical help. Finally, sincere thanks are also offered to Stéphane Daigle, statistic specialist at the Institut de recherche en biologie végétale, who helped with experiment design and data analysis.

2.9 References

- Abd-Alla, M.H., Yan, F., Schubert, S., 1999. Effects of sewage sludge application on nodulation, nitrogen fixation, and plant growth of faba bean, soybean, and lupin. *J. Appl. Botany-Angewandte Botanik* 73, 69-75.
- Akrivos, J., Kouloumbis, P., Rigas, F., 1999. Sewage sludge application on cotton and corn crop. In: Proceedings of the specialised conference on disposal and utilisation of sewage sludge: treatment methods and application modalities, 13-15 October 1999, IAWQ-ECDG XIII, Athens, Greece, pp. 644-650.
- Alvarez, E.A., Mochon, M.C., Sanchez, J.C.J., Rodriguez, M.T., 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47(7), 765-775.
- Antoniadis, V., Alloway, B.J., 2002. Leaching of cadmium, nickel, and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 273-286.
- APHA, AWWA, WPCF, 1999. Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- Barraoui, D., Labrecque, M., Blais, J.F., 2006 Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part II: effects on maize growth and bioaccumulation of metals. *Bioresource Technol.* (*paper accepted on 18 January 2007*).
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Huang, C.P., Auclair, J.C., 1992. Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge. *Water Sci. Technol.* 26(1/2), 197-206.
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., J.C. Auclair, J.C., 1993. Metals removal from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing bacteria. *J. Environ. Sci. Health: Part A: Environ. Sci. Eng.* 28(2), 443-467.
- Blais, J.F., Meunier, N., Sasseville, J.L., Tyagi, R.D., Mercier, G., Hammy, F., 2004. Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage sludge. U.S. patent, No. 10,060,277.

- Brady, N.C., Weil, R.R., 2002. The nature and properties of soils. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 881 pages.
- Cakmak, I., 2002. Plant nutrition research: Priorities to meet human needs for food in sustainable ways. *Plant Soil* 247, 3-24.
- Chan, L.C., Gu, X.Y., Wong, J.W.C., 2003. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria. *Adv. Environ. Res.* 7(3), 603-607.
- Chipasa, K.B., 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manag.* 23(2), 135-143.
- Cho, J.Y., Han, K.W., 2002. Nutrient losses from a paddy field plot in central Korea. *Water Air Soil Pollut.* 134, 215-228.
- Cornu, S, Neal, C., Ambrosi, J.P., Whitehead, P., Neal, M., Sigolo, J., Vachier, P., 2001. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (Sao Paulo, Brazil). *Sci. Total Environment* 271(1-3), 27-48.
- Couillard, D., Mercier, G., 1991a. Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration: filtrabilité, neutralisation, et teneurs en N et P dans les boues traitées. *Can. J. Chem. Eng.* 69, 779-787.
- Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., 1991b. Importance du pH et du potentiel d'oxydo-réduction sur la solubilisation biologique des métaux dans des boues digérées en aérobiose. *Environ. Technol.* 12, 1095-1105.
- Couillard, D., Mercier, G., 1992. Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.* 70, 1021-1029.
- CPVQ Inc., 1997. Le maïs est encore une production d'avenir. In : *Compte-rendu de la Conférence du Salon de l'agriculteur, Auberge des seigneurs, Saint-Hyacinthe, Canada.*

- Desjardins, M.A., Brière, F.G., 1994. Caractérisation de boues d'étangs aérés facultatifs. *Sciences Techniques Eau* 27(4), 45-56.
- Duvaud, E., Mugnier, E., Gazzo, A., Aubain, P., Wiart, J., 1999. Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers pays du monde. ADEME Editions, Paris, France, 134 pages.
- Edwards, D.R., Moore, P.A., Workman, S.R., Bushee, E.L., 1999. Runoff of metals from alum-treated horse manure and municipal sludge. *J. Am. Water Resources Assoc.* 35, 155-165.
- Environnement Québec, 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critères de référence et normes réglementaires. Environnement Québec, Direction du milieu rural, Québec, Canada, 127 pages.
- FAO, 1999. Statistiques du volet de l'agriculture [Online]. Available by Web site of the Food and Agricultural Organization (www.FAO.org).
- Halitligil, M.B., Akin, A., Ylbeyi, A., 2002. Nitrogen balance of nitrogen-15 applied as ammonium sulphate to irrigated potatoes in sandy textured soils. *Biol. Fertility Soils* 35, 369-378.
- Hallett, R.A., Bowden, W.B., Smith, C.T., 1999. Nitrogen dynamics in forest soils after municipal sludge additions. *Water Air Soil Pollut.* 112, 259-278.
- Hébert, M. (Ministère de l'Environnement du Québec), 1998. Contamination des sols agricoles par les éléments traces. Situation actuelle et perspectives. *Agro-Sol* 10(2), 87-95.
- Henning, B.J., Snyman, H.G., Aveling, T.A.S., 1999. The cultivation of Maize (*Zea mays L.*) on high sewage sludge dosages at field scale. In: Proceedings of the specialised conference on disposal and utilisation of sewage sludge: treatment methods and application modalities, 13-15 October 1999; IAWQ-ECDG XIII, Athens, Greece, pp. 453-459.
- Keller, C., McGrath, S.P., Dunham, S.J., 2002. Heavy metals in the environment - Trace metal leaching through a soil-grassland system after sewage sludge application. *J. Environ. Qual.* 31(5), 1550-1560.

- Kim, S.O., Moon, S.H., Kim, K.W., Yun, S.T., 2002. Pilot scale study on the *ex situ* electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludge. *Water Res.* 36(19), 4765-4774.
- Leschber, R., 2002. International report: Sludge management and related legislation. *Water Sci. Technol.* 46, 367-371.
- Lombardi, A.T., Garcia, O., Mozeto, A.A., 2001. Bioleaching of metals from anaerobic sewage sludge: Effects of total solids, leaching microorganisms, and energy source. *J. Environ. Sci. Health Part A. Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.* 36(5), 793-806.
- Martinez, G.A., Guzman, J.L., Vazquez, M.A., Rivera, L.E., Gonzalez, A., 1999. Chemical and physical properties of two tropical soils treated with sewage sludge compost. *J. Agr. Univ. Puerto Rico* 83, 103-121.
- Matthews, P. 1996. A global atlas of wastewater sludge and biosolids use and disposal. International Association on Water Quality, London, United Kingdom, 197 pages.
- McBride, M.B., Richards, B.K., Steenhuis, T., Spiers, G., 1999. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Sci.* 164(9), 613-623.
- McGrath, S.P., 2001. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. In: *Pollutants transport and fate in ecosystems*. P.J. Coughtrey (ed.). Blackwell, Oxford, England, pp. 310-317.
- McLaren, R.G., Clucas, L.M., Taylor, M.D., Hendry, T., 2003. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. 1. Leaching of macronutrients. *Austr. J. Soil Res.* 41(3), 573-588.
- Mercier, G., Blais, J.F., Hammy, F., Lounès, M., Sasseville, J.L., 2002. A decontamination process to remove metals and stabilize Montreal sewage sludge. *Sci. World J.* 2, 1121-1126.

- Meunier, N., Blais, J.F., Lounès, M., Tyagi, R.D., Sasseville, J.L., 2002. Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal urban community wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.* 46(10), 33-41.
- Moreno, J.L., Hernandez, T., Garcia, C., 1999. Effects of a cadmium-contaminated sewage sludge compost on dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soil. *Biol. Fertility Soils* 28, 230-237.
- Nemati, M.R., Caron, J., Gallichand, J., 2000. Stability of structural form during infiltration: laboratory measurements on the effect of de-inking sludge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 543-552.
- Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., 1982. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*, 2nd ed, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1159 pages.
- Ravishankar, B.R., Auclair, J.C., Tyagi, R.D., 1994. Partitioning of heavy metals in some Québec municipal sludge. *Water Pollut. Res. J. Can.* 29(4), 457-470.
- Ryu, H.W., Moon, H.S., Lee, E.Y., Cho, K.S., Choi, H., 2003. Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET. *J. Environ. Qual.* 32(3), 751-759.
- SAS Institute Inc., 1989. *SAS/STAT user's guide. Release 6, vol. 1, 4th edition.* SAS Institute Inc., Cary, North Carolina.
- Schlesinger, W.H., Ward, T.J., Anderson, J., 2000. Nutrient losses in runoff from grassland and shrubland habitats in southern New Mexico: II. Field plots. *Biogeochem.* 49, 69-86.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental soil chemistry. Second edition.* Academic Press, New York, N.Y., 352 p.
- Spinosa, L., Vesilind, P.A., 2001. *Sludge into biosolids, processing, disposal and utilization.* IWA Publishing, Alliance House, London, United Kingdom, 424 pages.

- Theis, T.L., Hayes, T.D., 1980. Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. In: Chemistry of wastewater technology. A.J. Rubins (ed). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, pp. 403-419.
- Tyagi, R.D., Blais, J.F., Meunier, N., Benmoussa, H., 1997. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - Effect of sludge solids concentration. *Water Res.* 31(1), 105-118.
- USEPA, 1990. ASCII format databases for the 1988 national sewage sludge survey. United States Environmental Protection Agency, EPA PB93-500403, Cincinnati, Ohio.
- USEPA, 1999. Biosolids generation, use and disposal in United States. Municipal and Industrial Solid Waste Division, Office of Solid Waste, United States Environmental Protection Agency, EPA530-R-99-009, Washington, D.C., 81 pages.
- Veeken, A.H.M., Hamelers, H.V.M., 1999. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. *Water Sci. Technol.* 40(1), 29-36.
- Wang, M.J., 1997. Land application of sewage sludge in China. *Sci. Total Environment* 197(1-3), 149-160.
- Wang, Q.J., Horton, R., Shao, M.G., 2002. Effective raindrop kinetic energy influence on soil potassium transport into runoff. *Soil Sci.* 167, 369-376.
- Wong L. and Henry, J.G., 1984. Decontaminating biological sludge for agricultural use. *Water Sci. Technol.* 17, 575-586.
- Wong, J.W.C., Xiang, L., Chan, L.C., 2002. pH requirement for the bioleaching of heavy metals from anaerobically digested wastewater sludge. *Water Air Soil Pollut.* 138 (1-4), 25-35.
- Zhu, Y.G., Christie, P., Laidlaw, A.S., 2001. Uptake of Zn by arbuscular mycorrhizal white clover from Zn-contaminated soil. *Chemosphere* 42, 193-199.

Table 2.1 Dry solids and total content of nutrients in soil and in sludge before and after decontamination (g/kg dry solids). Clear (□) and dark (■) squares mean decreasing or increasing effect of decontamination, respectively (confidence levels: $Pr > F = 0.0001$, except for P where it was = 0.0122)

Conditions tested		Dry Solids (%)	NH ₄ -N	NO ₃ -N	TKN	P	K	Ca	Mg	S	Applied sludge dose (g/pot) ^b
Soil		74.1	n/a ^a	n/a	3.0	0.59	20.6	21.4	7.69	0.78	
MUC sludge	NDE	28.4	3.24	0.53	27.6	15.3	7.56	38.4	6.0	4.45	41.4 (82.7)
	DEC	18.8	0.22 □	0.51	25.8	15.7 ■	6.24	10.4 □	4.0 □	16.1 ■	58.8 (118)
QUC sludge	NDE	27.3	3.79	0.52	27.8	9.58	6.34	22.8	3.5	3.45	39.4 (78.7)
	DEC	15.9	0.35 □	0.51	27.0	10.3 ■	5.91	6.7 □	3.1 □	13.6 ■	55.6 (111)
BEC sludge	NDE	21.5	2.26	0.53	43.1	12.2	9.04	9.7	17.1	5.60	31.7 (63.4)
	DEC	17.5	0.29 □	0.52	42.5	13.2 ■	8.14 □	2.8 □	16.3 □	13.4 ■	36.8 (73.5)
DAI sludge	NDE	37.9	0.33	0.52	6.4	0.92	1.24	23.2	1.70	1.52	179 (358)
	DEC	27.2	0.01 □	0.52	7.0	1.02 ■	0.96	2.8 □	1.50 □	4.07 ■	190 (380)

a: *n/a means not analysed.*

b: *The first column of data applies to the low dose and the second (given between brackets) the high (i.e., the double) sludge doses.*

Table 2.2 Metals content of soil sludge before and after decontamination (mg/kg dry solids). Clear (□) and dark (■) squares mean significant decreasing or increasing effect of decontamination, respectively (confidence levels: Pr > F = 0.0001)

Conditions tested		Essential metals					Non-essential metals				
		Cu	Fe	Mn	Na	Zn	Al	Cd	Cr	Ni	Pb
Soil		22.0	22100	394	22600	8.51	53100	0.46	48.5	16.2	16.7
Quebec's 75 centile ^a		25.4				83.5		1.3	51.6	31.3	35.9
MUC sludge	NDE	465	29700	203	3820	488	42000	5.96	99.9	31.1	71.9
	DEC	207	45600	132	3540	234	23700	3.37	87.6	24.1	78.7
		□	■	□		□	□	□		□	
QUC sludge	NDE	181	14000	221	4260	306	27000	9.02	62.3	15.3	43.9
	DEC	98.7	26800	133	4180	139	18900	2.92	63.6	15.9	44.4
		□	■	□		□	□	□			
BEC sludge	NDE	1525	23600	280	4580	480	22400	2.46	146	142	109
	DEC	432	33360	200	4720	162	21200	1.19	175	122	103
		□	■	□		□		□		□	
DAI sludge	NDE	133	1690	76.1	1160	112	29800	0.77	27.1	14.0	9.57
	DEC	140	2880	26.6	1170	50.6	21900	0.10	27.1	17.2	12.3
			■	□		□	□				
Quebec's guidelines ^b	C1 class	400				700		3.00	210	62	150
	C2 class	1000				1850		10.0	1060	180	300

a: 75% of inventoried soils in Quebec have concentrations below given data; adapted from Hébert (1998).

b: Source: Environnement Québec (2004).

Table 2.3 Effects of sludge doses and decontamination on weighed mean concentrations of nutrients in drainage water (drainage in %, concentrations in mg/l). Clear and dark circles (○, ●) mean respectively decreasing or increasing effect of sludge dose (confidence levels: $Pr > F= 0.0013$ to 0.0455). Clear and dark squares (□, ■) mean respectively decreasing or increasing effect of decontamination (confidence levels: $Pr > F= 0.0005$ to 0.0447)

Conditions tested		Drainage	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	DOC	Ca	K	Mg	P	S
Control soil		35.0	2.51	53.8	30.6	34.5	14.5	8.55	0.05	11.5
Chemical fertilization	FER-80	25.3	4.98	87.7	35.6	37.0	16.5	9.12	0.06	14.1
	FER-160	21.8	13.8	48.6	33.1	41.0	17.7	9.83	0.09	16.6
MUC	NDE-80	24.4	6.13	76.7	24.9	38.3	10.1	9.02	0.06	12.5
	NDE-160	17.7	13.0	55.4	32.2	45.1	12.2	9.52	0.07	15.9
	DEC-80	22.5	8.84	75.3	19.9	34.8	9.34	8.67	0.06	13.1
	DEC-160	18.4	9.86	57.1	23.9	43.6	9.79	9.53	0.07	15.9
Significant effects		○	●		● □	● □	●	●		●
QUC	NDE-80	27.0	7.19	62.2	29.8	41.1	11.9	9.17	0.07	14.1
	NDE-160	19.5	10.7	97.2	25.4	43.6	10.2	9.24	0.08	13.8
	DEC-80	20.8	6.68	73.0	23.5	40.5	9.77	9.27	0.06	14.0
	DEC-160	21.1	12.8	104	21.2	39.6	8.79	9.16	0.09	13.9
Significant effects		○	●		○ □		○			
BEC	NDE-80	21.1	9.82	69.3	20.0	36.2	8.83	8.68	0.09	12.2
	NDE-160	18.6	16.9	81.2	23.9	44.2	8.84	9.68	0.07	15.8
	DEC-80	15.2	8.93	73.6	26.5	47.4	8.39	9.57	0.06	17.4
	DEC-160	15.8	24.4	84.9	28.2	57.9	9.09	11.1	0.09	23.1
Significant effects			●			● ■				● ■
DAI	NDE-80	37.4	1.99	141	34.1	41.3	17.4	9.48	0.05	12.7
	NDE-160	42.3	0.98	130	35.7	47.7	17.4	10.6	0.06	13.1
	DEC-80	39.8	1.68	107	33.5	50.1	16.8	11.0	0.08	15.6
	DEC-160	42.2	0.98	137	34.2	54.0	18.0	12.5	0.08	19.5
Significant effects						● ■		● ■	■	● ■

Table 2.4 Effects of sludge doses and decontamination on total quantities of nutrients in drainage water (drainage in litres, quantities in mg). Clear and dark circles (○, ●) mean respectively decreasing or increasing effect of sludge dose (confidence levels: $P > F= 0.0015$ to 0.0380). Clear and dark squares (□, ■) mean respectively decreasing or increasing effect of decontamination (confidence levels: $Pr > F= 0.0002$ to 0.0405)

Conditions tested		pH	Drainage	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	DOC	Ca	K	Mg	P	S
Control soil		8.12	13.7	34.1	725	420	473	198	117	0.66	157
Chemical fertilization	FER-80	8.08	9.87	50.2	880	345	364	163	90.2	0.56	139
	FER-160	8.08	8.52	117	442	276	346	150	83.5	0.76	139
MUC sludge	NDE-80	8.17	9.52	59.9	760	240	366	97.4	85.1	0.56	118
	NDE-160	8.02	6.87	94.3	402	221	309	87.1	65.1	0.51	106
	DEC-80	8.15	8.77	84.9	626	178	307	84.8	77.4	0.53	117
	DEC-160	8.07	7.18	74.2	420	171	315	70.4	68.0	0.47	111
Significant effects		○	○					○	○		
QUC sludge	NDE-80	8.13	10.5	83.4	680	310	432	126	95.4	0.81	145
	NDE-160	8.03	7.58	99.8	868	190	331	83.3	70.6	0.72	103
	DEC-80	8.05	8.12	62.7	571	192	325	83.9	74.9	0.50	111
	DEC-160	8.10	8.23	116	923	172	321	73.4	74.6	0.82	110
Significant effects			○			○ □	○	○			○ □
BEC sludge	NDE-80	8.10	8.18	81.6	525	152	288	68.9	69.6	0.70	95.4
	NDE-160	8.10	7.27	127	618	171	320	64.4	70.0	0.51	112
	DEC-80	8.08	5.93	53.4	423	154	278	48.9	55.8	0.36	97.7
	DEC-160	8.08	6.15	166	550	180	366	60.8	69.7	0.54	142
Significant effects				●						□	●
DAI sludge	NDE-80	8.18	14.6	28.6	2140	497	598	253	138	0.70	184
	NDE-160	8.30	16.5	16.4	2080	583	782	287	174	1.03	216
	DEC-80	8.30	15.5	26.2	1650	521	778	261	170	1.26	242
	DEC-160	8.23	16.4	16.4	2360	562	882	296	205	1.33	317
Significant effects		■ (d1)					● ■		● ■	■	● ■

Table 2.5 Effect of sludge doses and decontamination on weighed mean concentrations of metals in drainage water (in µg/l). Clear and dark circles (○, ●) mean respectively decreasing or increasing effect of sludge dose (confidence levels: $Pr > F= 0.0019$ to 0.0498). Clear and dark squares (□, ■) mean respectively decreasing or increasing effect of decontamination (confidence levels: $Pr > F= 0.0036$ to 0.0398)

Conditions tested		Essential metals					Non-essential metals				
		Cu	Fe	Mn	Na (*10 ³)	Zn	Al	Cd	Cr	Ni	Pb
Control soil		6.86	134	7.81	20.3	13.9	153	0.56	1.85	2.60	6.18
Chemical fertilization	FER-80	6.22	162	6.35	23.3	14.0	193	0.54	1.78	2.55	5.94
	FER-160	8.16	197	5.70	25.4	13.2	237	0.58	1.92	2.80	6.39
MUC	NDE-80	8.45	165	7.49	19.6	16.4	200	0.53	1.75	2.35	5.84
	NDE-160	9.52	222	5.85	23.9	21.5	271	0.50	1.67	2.23	5.54
	DEC-80	8.31	112	4.17	19.0	12.7	134	0.49	1.64	2.19	5.47
	DEC-160	7.31	97.0	2.99	22.0	16.4	115	0.49	1.65	2.23	5.49
Significant effects			□	□	●	□	□				
QUC	NDE-80	7.20	125	4.51	20.4	19.0	156	0.53	1.75	2.34	5.85
	NDE-160	9.34	155	5.61	21.8	19.2	188	0.50	1.66	2.24	5.52
	DEC-80	6.49	98.0	4.72	21.7	15.1	117	0.47	1.57	2.16	5.22
	DEC-160	9.75	78.0	3.31	20.8	13.5	96.0	0.46	1.53	2.06	5.10
Significant effects		●	□				□	□	□	□	□
BEC	NDE-80	11.1	104	5.18	19.9	15.2	125	0.50	1.67	2.24	5.58
	NDE-160	7.41	71.0	2.81	24.8	14.2	98.0	0.43	1.45	2.11	4.83
	DEC-80	6.39	105	3.65	24.9	21.2	133	0.46	1.53	2.06	5.08
	DEC-160	9.20	69.0	3.69	27.3	26.5	82.0	0.44	1.46	2.04	4.86
Significant effects		□ (dl)	○	○	●	■					
DAI	NDE-80	5.78	86.0	11.9	17.9	9.62	93.0	0.56	1.86	2.50	6.19
	NDE-160	4.17	61.0	14.6	18.6	7.35	62.0	0.54	1.80	2.46	6.01
	DEC-80	4.16	52.0	21.6	18.1	8.87	44.0	0.53	1.78	2.39	5.94
	DEC-160	4.15	50.0	19.6	20.9	7.37	39.0	0.53	1.76	2.73	5.88
Significant effects				■	●		□				

Table 2.6 Significant effects ($P \leq 0.05$) of dose and decontamination on total quantities of metals in drainage water (in μg). Clear and dark circles (○, ●) mean respectively decreasing or increasing effect of sludge dose (confidence levels: $\text{Pr} > F = 0.0010$ to 0.0455). Clear and dark squares (□, ■) mean respectively decreasing or increasing effect of decontamination (confidence levels: $\text{Pr} > F = 0.0009$ to 0.0436)

Conditions tested		Essential metals					Non-essential metals				
		Cu	Fe	Mn	Na ($\times 10^3$)	Zn	Al	Cd	Cr	Ni	Pb
Control soil		92.6	1765	106	278	186	2030	7.56	25.2	35.2	84.0
Chemical fertilization	FER-80	62.2	1582	60.0	230	139	1892	5.28	17.6	25.0	58.7
	FER-160	71.3	1647	50.0	214	111	1955	4.86	16.2	23.5	54.0
MUC sludge	NDE-80	83.3	1588	75.5	185	156	1911	5.01	16.7	22.4	55.7
	NDE-160	66.9	1495	40.2	160	151	1795	3.56	11.9	15.9	39.6
	DEC-80	75.0	953	36.5	170	110	1134	4.35	14.5	19.4	48.3
	DEC-160	53.7	659	22.0	155	118	819	3.62	12.1	16.3	40.2
Significant effects			□	○			□	○	○	○	○
QUC sludge	NDE-80	78.4	1272	46.5	211	211	1578	5.57	18.6	24.8	61.9
	NDE-160	81.6	1191	45.4	165	145	1421	3.89	13.0	17.6	43.3
	DEC-80	56.5	773	40.1	172	125	914	3.89	13.0	18.1	43.2
	DEC-160	87.5	680	27.3	166	118	842	3.86	12.9	17.3	42.9
Significant effects			□		○	□	□	○ □	○ □	○	○ □
BEC sludge	NDE-80	95.3	828	44.9	155	116	990	4.21	14.0	18.8	46.8
	NDE-160	55.0	532	21.2	176	101	697	3.21	10.7	15.6	35.7
	DEC-80	36.9	600	21.5	143	113	768	2.72	9.07	12.3	30.2
	DEC-160	57.5	433	21.6	164	176	502	2.85	9.53	13.4	31.7
Significant effects								□	□	□	□
DAI sludge	NDE-80	83.3	1230	178	261	138	1330	8.13	27.1	36.4	90.3
	NDE-160	68.7	1008	238	305	122	1020	8.93	29.8	40.6	99.2
	DEC-80	64.7	818	338	281	138	690	8.29	27.6	37.1	92.2
	DEC-160	68.1	813	324	343	123	650	8.68	28.9	44.6	96.4
Significant effects				■	● ■		□			●	

Table 2.7 Correlations matrix between the weighed mean concentrations of leached elements in drainage water (calculated by factorial analyses of data). Arbitrarily, only correlation where $R^2 > 0.6$ are considered to be strong

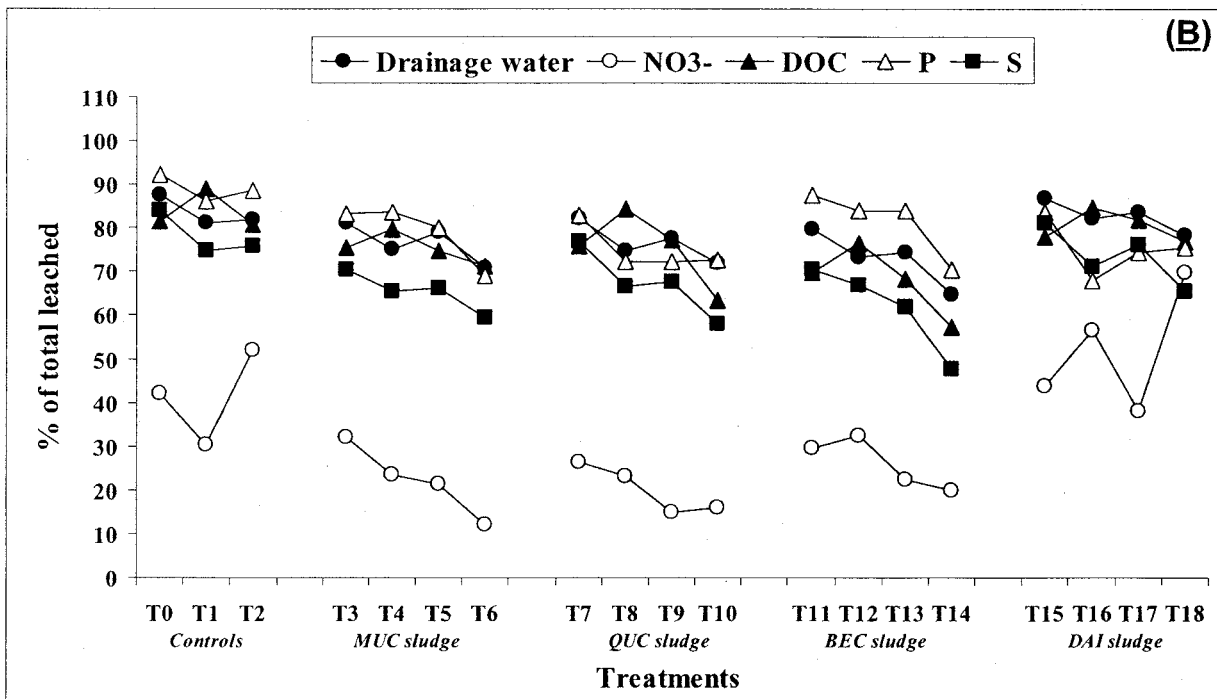
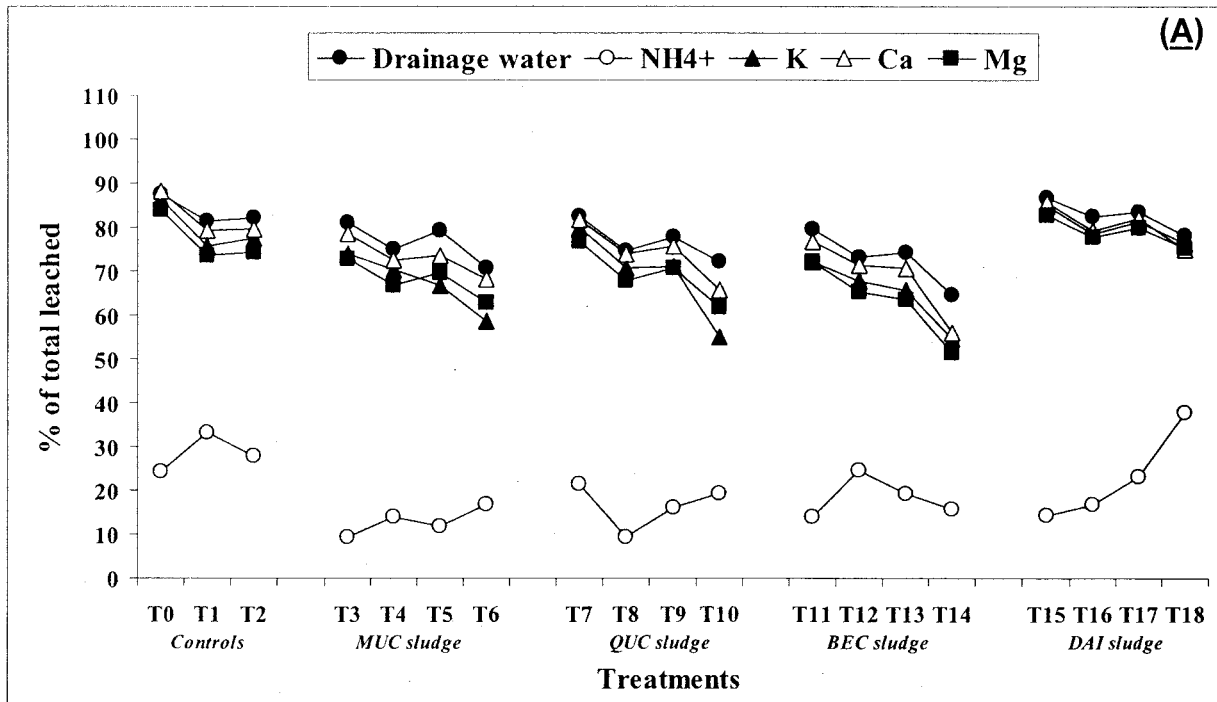
	Drain	pH	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	DOC	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S
pH	0.86																		
NO ₃ ⁻	-0.80	-0.63																	
NH ₄ ⁺	0.66	0.66	-0.43																
DOC	0.64	0.43	-0.43	0.37															
Al	-0.49	-0.64	0.23	-0.66	0.00														
Ca	0.13	0.27	0.23	0.40	0.36	-0.46													
Cd	0.67	0.43	-0.67	0.13	0.65	0.21	-0.28												
Cr	0.67	0.43	-0.67	0.13	0.65	0.21	-0.28	1.00											
Cu	-0.75	-0.70	0.69	-0.53	-0.65	0.52	-0.34	-0.39	-0.38										
Fe	-0.40	-0.58	0.16	-0.61	0.09	0.99	-0.45	0.30	0.31	0.46									
K	0.80	0.58	-0.60	0.45	0.89	-0.09	0.14	0.83	0.83	-0.67	0.00								
Mg	0.44	0.51	-0.05	0.55	0.50	-0.55	0.89	0.01	0.01	-0.54	-0.50	0.44							
Mn	0.89	0.84	-0.68	0.67	0.63	-0.49	0.40	0.53	0.53	-0.73	-0.40	0.75	0.66						
Na	-0.68	-0.64	0.78	-0.45	-0.02	0.33	0.36	-0.48	-0.47	0.32	0.28	-0.29	0.14	-0.53					
Ni	0.67	0.40	-0.57	0.18	0.71	0.11	-0.10	0.90	0.90	-0.47	0.21	0.89	0.26	0.57	-0.24				
P	-0.24	-0.13	0.50	0.00	-0.19	-0.07	0.38	-0.27	-0.27	0.42	-0.08	-0.17	0.35	-0.01	0.28	-0.17			
Pb	0.67	0.43	-0.67	0.13	0.65	0.21	-0.28	1.00	1.00	-0.39	0.30	0.83	0.01	0.53	-0.48	0.90	-0.27		
S	-0.22	-0.09	0.54	0.06	0.17	-0.23	0.85	-0.41	-0.40	-0.07	-0.24	-0.04	0.73	0.04	0.69	-0.14	0.44	-0.41	
Zn	-0.80	-0.73	0.73	-0.58	-0.32	0.45	0.16	-0.55	-0.54	0.62	0.38	-0.65	-0.23	-0.69	0.67	-0.59	0.18	-0.55	0.40

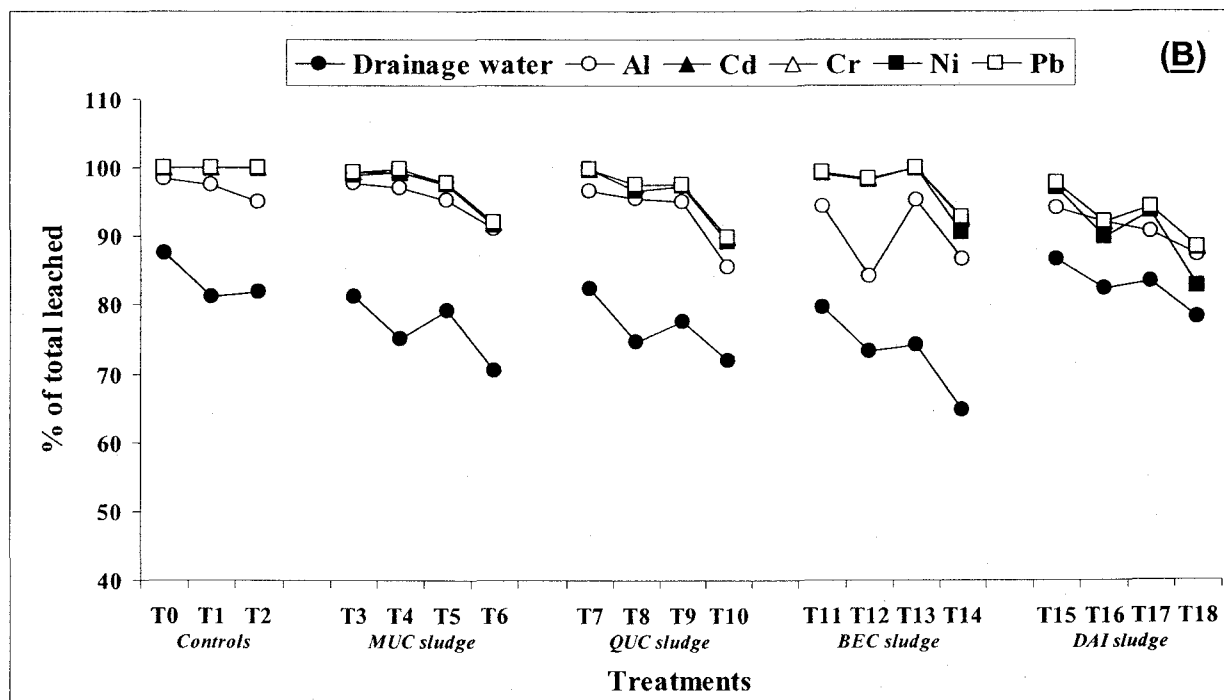
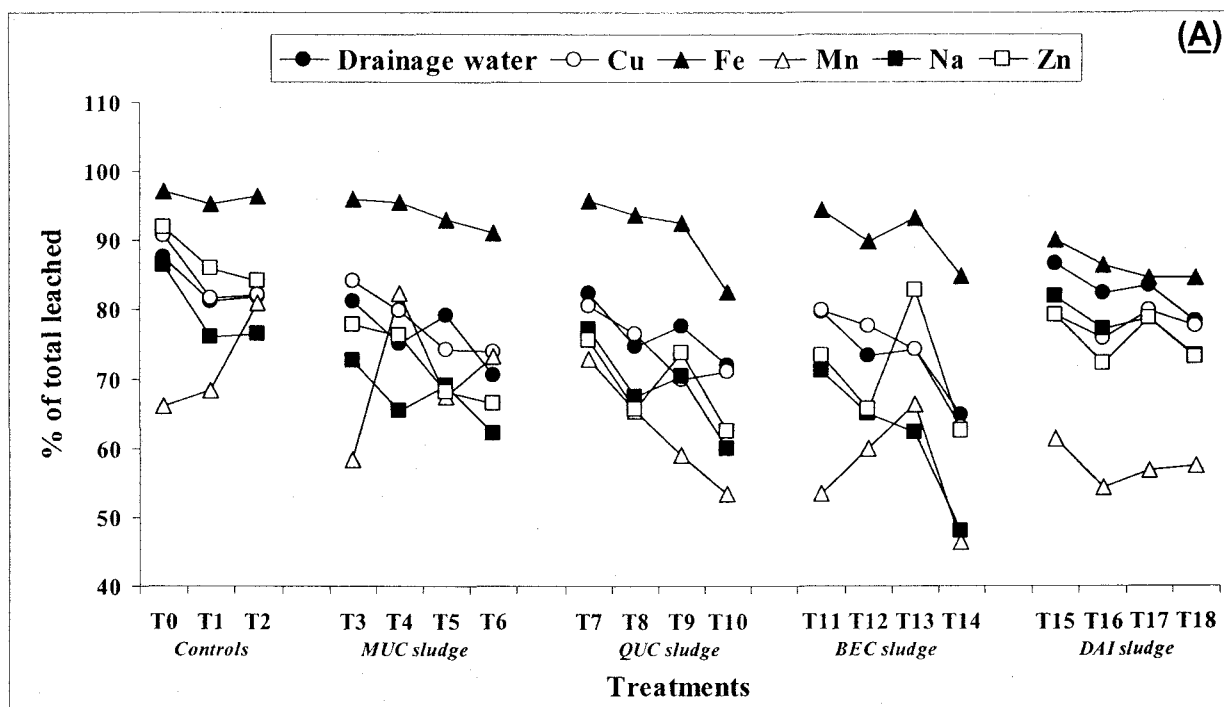
Table 2.8 Correlations matrix between the total quantities of leached elements in drainage water (calculated by factorial analyses of data). Arbitrarily, only correlation where $R^2 > 0.6$ are considered to be strong

	Drain	pH	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	DOC	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S
pH	0.86																		
NO₃⁻	-0.78	-0.63																	
NH₄⁺	0.89	0.80	-0.66																
DOC	0.97	0.81	-0.75	0.88															
Al	0.03	-0.24	-0.11	-0.22	0.07														
Ca	0.93	0.87	-0.67	0.92	0.94	-0.21													
Cd	0.99	0.83	-0.78	0.86	0.97	0.11	0.91												
Cr	0.99	0.83	-0.78	0.86	0.97	0.11	0.91	1.00											
Cu	0.30	0.12	-0.08	0.16	0.16	0.45	0.07	0.33	0.33										
Fe	0.22	-0.07	-0.26	-0.04	0.27	0.98	-0.01	0.31	0.31	0.48									
K	0.97	0.80	-0.74	0.89	0.99	0.07	0.94	0.97	0.97	0.19	0.27								
Mg	0.96	0.87	-0.71	0.92	0.95	-0.14	0.99	0.94	0.94	0.14	0.07	0.96							
Mn	0.91	0.87	-0.71	0.89	0.90	-0.20	0.97	0.89	0.89	0.08	0.01	0.91	0.97						
Na	0.96	0.77	-0.70	0.84	0.97	0.07	0.93	0.96	0.96	0.19	0.26	0.97	0.96	0.88					
Ni	0.99	0.81	-0.77	0.87	0.97	0.09	0.93	0.99	0.99	0.30	0.29	0.98	0.96	0.90	0.98				
P	0.80	0.76	-0.45	0.77	0.76	-0.20	0.87	0.77	0.77	0.27	-0.02	0.79	0.87	0.87	0.79	0.79			
Pb	0.99	0.83	-0.78	0.86	0.97	0.11	0.91	1.00	1.00	0.33	0.31	0.97	0.94	0.89	0.96	0.99	0.77		
S	0.88	0.79	-0.60	0.87	0.89	-0.22	0.97	0.85	0.85	0.02	-0.02	0.90	0.97	0.94	0.92	0.89	0.86	0.85	
Zn	0.13	-0.04	0.02	-0.07	0.16	0.40	0.07	0.16	0.16	0.30	0.40	0.08	0.05	-0.02	0.14	0.13	0.03	0.16	0.06

Figure 2.1 Effect of the soil amendments on the nutrients leaching during the medium period of experiment. (A): NH_4^+ , K, Ca and Mg versus drainage water volume. (B): NO_3^- , DOC, P and S versus drainage water volume. Symbols T0 to T18 refer to the 19 different treatments applied and are listed in order in Tables 3 to 6 in the first two columns. Thus, T0 corresponds to control soil and T18 to DAI DEC-160

Figure 2.2 Effect of the soil amendments on the metals leaching during the medium period of experiment. (A): Cu, Fe, Mn, Na and Zn versus drainage water volume. (B): Al, Cd, Cr, Ni and Pb versus drainage water volume. Symbols T0 to T18 refer to the 19 different treatments applied and are listed in order in Tables 3 to 6 in the two first columns. Thus, T0 corresponds to control soil treatment and T18 to DAI DEC-160





CHAPITRE III

3 DECONTAMINATION DES BOUES PAR LE PROCÉDÉ METIX-AC. PARTIE 2 – EFFETS SUR LA CROISSANCE DU MAÏS ET LA BIOACCUMULATION DES METAUX

Le Chapitre 3 est constitué de l'article suivant : Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) **Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part II: effects on maize growth and bioaccumulation of metals.** *Bioresource Technol.* (soumis le 25 avril 2006).

Decontamination of sludge by the METIX-AC process
Part II: effects on maize growth and bioaccumulation of metals

Driss Barraoui ^a, Michel Labrecque ^b and Jean-François Blais ^{a*}

^a Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,
490, rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9

^b Institut de recherche en biologie végétale (IRBV),
4101, rue Sherbrooke Est, Montréal (Québec), H1X 2B2, Canada

* Corresponding author

Tel: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

E-mail: blaisjf@ete.inrs.ca

April, 2006

3.1 Abstract

Given the fact that, according to our knowledge, no study has compared the agro-environmental use of decontaminated with non-decontaminated sludge, a greenhouse experiment was carried out to test the growth of maize (*Zea mays* L., G-4011 Hybrid) and bioaccumulation of metals in the presence of four different sludge (MUC, QUC, BEC and DAI), before and after their decontamination by a novel process (METIX-AC). Data showed that decontaminated sludge ameliorated plant growth and biomass production, and decreased bioaccumulation of metals, more than control soil, inorganic chemical fertilization, or conventional non-decontaminated sludge were able to. The use of BEC and DAI sludge the best and worst results. Since chemicals used by the METIX-AC process contained S and Fe, decontaminated sludge introduced large amounts of these elements, while the overall presence of metals was reduced. Often, sludge dose also affected maize growth and bioaccumulation of metals. Overall, no toxicity of plants was noticed and bioaccumulation and transfer of many metals remained below the limits reported in the literature.

Keywords: Sludge; Decontamination; Bioaccumulation; Nutrient; Metal; Maize; Leaching; Greenhouse

3.2 Nomenclature

BEC	Bécancour sewage sludge
DAI	Daishowa pulp and paper wastewater sludge
DEC	Decontaminated sludge
DM	Dry matter
FER	Chemical fertilization
MSS	Municipal sewage sludge
MUC	Montreal Urban Community sewage sludge
N_{AV}	Available nitrogen
NDE	Non-decontaminated sludge
QUC	Quebec Urban Community sewage sludge
SAS	Statistical Analysis Software
SLA	Specific leaf area
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WTP	Wastewater treatment plant

3.3 Introduction

Sewage sludge (MSS) is the unavoidable by-product of municipal wastewater treatment. In the USA, Canada and Europe alone, MSS production amounts to some 20 million tons a year (dry solid basis) (Duvaud *et al.*, 1999; EEA, 1999; USEPA, 1999). Approximately 40% of MSS is used as fertilizer on North American and Western European agricultural soils (Duvaud *et al.*, 1999; USEPA, 1999; Spinosa and Vesilind, 2001). Spreading MSS on agricultural lands has several beneficial effects: it ameliorates soil structure (Nemati *et al.*, 2000), phosphorus and organic matter contents (Martinez *et al.*, 1999), increases tree growth (Labrecque *et al.*, 1995) and helps restore the vegetal cover of contaminated sites (Brown *et al.*, 2003).

However, MSS may contain higher levels of metals than the limits prescribed for fertilizers (Smith and Vasiloudis, 1991; USEPA, 1993; Desjardins and Brière, 1994), and these metals may be harmful to plants and organisms. In the USA, as many as 1,500 wastewater treatment plants (WTP) may produce sludge exceeding US federal standards for agricultural use (USEPA, 1990). Conventional methods of sludge stabilization, such as aerobic or anaerobic digestion, are known to be inefficient in removing heavy metals (Chipasa, 2003). Consequently, the development of new technologies for sludge decontamination became inevitable, especially after the ban of ocean dumping of MSS. Numerous chemical and biological processes were experimented worldwide and have allowed the extraction of satisfactory amounts of metals from MSS (Couillard and Mercier, 1991; Blais *et al.*, 1992; Tyagi *et al.*, 1995; Xiang *et al.*, 2000; Naoum *et al.*, 2001; Cho *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2002; Lombardi and Garcia, 2002; Chan *et al.*, 2003). In this context, a novel decontamination process (the METIX-AC) was recently developed and described in a publication (Blais *et al.*, 2004), following successful tests performed at the Montreal WTP (Mercier *et al.*, 2002). Without greatly affecting the nutrient content of MSS, the METIX-AC process significantly reduces metallic contents, odor and pathogens.

A comparative study was undertaken in order to test the agricultural use of decontaminated versus non-decontaminated sludge for the cultivation of maize (*Zea mays* L.) under greenhouse conditions. Four sludge, collected from different locations in the province of Quebec (Canada), were considered along with non-amended and inorganically amended soils. The present data, which cover the second part of the recorded results, specifically concern the effects of dose

enhancement and decontamination of sludge on maize growth parameters, grain yields and bioaccumulation of metals. A separate paper (Barraoui *et al.*, 2006) can be consulted for data dealing with the impact of decontamination on sludge quality as well as that of sludge doses and decontamination on leaching of nutrients and metals into drainage water.

3.4 Materials and methods

The materials and methods described below are agronomy-related (i.e., concern maize growth and bioaccumulation of metals), while those concerning the effects of decontamination on sludge quality and of dose enhancement and decontamination of sludge on leaching of nutrients and metals are presented in a separate paper (Barraoui *et al.*, 2006). The reader is also referred to that paper for further information concerning the:

- ✓ description of the METIX-AC process for metals extraction from sludge;
- ✓ concentration of nutrients and metals in sludge before and after decontamination;
- ✓ preparation of pots, soil, soil-sludge mixtures and chemical (inorganic) fertilizers;
- ✓ handmade montage used for plant irrigation and water sampling;
- ✓ analytical methods employed for soil, sludge and drainage water characterization.

3.4.1 Overview of soil and sludge characteristics

Top soil was obtained from the Montréal Botanical Garden in Quebec. It was a neutral, black and loamy sand soil according to USDA classification (Bonneau and Souchier, 1994), and probably originated from spodosols soils, since these are the most preponderant in the region studied (Brady and Weil, 2002). The estimated CEC of soil was 27.1meq/100g, organic matter content was 10.2% and lime indices were 71 (“K+Ca+Mg” saturation of 86.7%). The Mehlich contents of nutrients and total concentration of metals are reported, respectively in Tables 1 and 2.

Four different sludge were obtained from the wastewater treatment plants (WTP) of Montreal (**MUC**), Quebec (**QUC**), Becancour (**BEC**) and Daishowa (**DAI**); all located in the province of Quebec:

- **MUC**: municipal non-digested physico-chemical sludge;

- QUC: municipal non-digested mixture of primary and secondary sludge;
- BEC: municipal biological sludge, aerobically digested;
- DAI: non-digested mixture of primary, secondary and de-inking sludge from a pulp and paper manufacturing.

3.4.2 Experimental conditions

Low and high doses of each sludge type, i.e., non-decontaminated (**NDE**) and decontaminated (**DEC**) forms, were computed in order to supply soil with the respective equivalents of 80 or 160 kg/ha of available N (**N_{AV}**) (Table 1). The **N_{AV}** in sludge was approximated at “30% of TKN + nitrate + ammonium”, as recommended by the Ministry of Environment of Quebec (Environnement Québec, 2004) regarding the agricultural utilization of sludge. The weighed amount of sludge was thoroughly mixed with a quantity of soil to obtain 2 kg of sludge-soil mixture. The latter was then spread on the surface of soil previously measured into plastics pots. Three controls were considered, namely non-amended soil, (“**control soil**” or **T0**), and two chemically fertilized soils, “**FER-80**” or **T1** (equivalent of 80 kg/ha N) and “**FER-160**” or **T2** (equivalent of 160 kg/ha N). The levels of P and K were also fixed in the inorganic fertilizations, respectively to 55 and 75 kg/ha (**FER-80** treatment) or 110 and 150 kg/ha (**FER-160** treatment) (CPVQ, 1997). Note that abbreviations given in Tables 3 to 7 correspond to codes **T0** to **T18** shown in Figure 3.1.

The experimental design contained 16 sludge amendments (4 sludge * 2 forms (**NDE** and **DEC**) * 2 doses) plus three controls (**T0**, **FER-80** and **FER-160**). These 19 treatments were replicated 6 times in a partial randomized block.

3.4.3 Maize cultivation, growth and harvest

Maize seeds (*Zea mays* L., G-4011 Hybrid) were sown in plastic pots under greenhouse controlled conditions for about three months. This particular maize hybrid was chosen because its development requirements (i.e., 2500 thermal units) suit the weather conditions of the study zone. All pots received the same amount of irrigation water regularly, by means of a

programmed computer drip system. Plants were treated against some common insects, for example trips.

For all treatments, germination of maize seeds occurred within one week after sowing. Male inflorescence and spikes started to emerge seven to eight weeks later. The magnitudes of emergences of inflorescence and spike were estimated using an arbitrary scale between 0 (late or even no emergence) to 7 (pronounced emergence). Twelve weeks after sowing, a piece of the fourth leaf of each plant was sampled; then dry matter content and specific leaf area (SLA) were determined. Two weeks later, a second leaf sampling was performed to analyze nitrogen, phosphorus, potassium, and carbon as well as chlorophylls a and b. Finally, plants were harvested after a period of fourteen weeks, separated into four different parts (roots, stalks, leaves and spikes) and individual weights of these parts were measured. Roots were thoroughly cleaned to remove any particles of soil. Grain yields were evaluated by counting and weighing the total number of grains per plant. Each of the four parts was dried overnight at 103-105°C, and the content of P, K, S, Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn determined. Only data regarding Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn are presented and discussed below. Data regarding nutrients are cited only for purposes of explaining the extent to which metals were absorbed by roots and accumulated in the remaining parts.

3.4.4 Analytical measurements

Total Kjeldahl Nitrogen has been analyzed according to APHA *et al.* (1999) (method 4500-N-org). Total organic carbon was analyzed on solid samples by the LECO CHNS-932 method. Dry matter was performed at 103-105°C (2540 B method, APHA *et al.*, 1999). Specific leaf area (SLA) was calculated after determining area and dry leaf mass. Chlorophylls a and b were extracted from leaves using the sonication method (Simon and Helliwell, 1998) and quantified following Arnon's method and formulas (1949).

The concentrations of metals (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn) in soil, sludge and the different maize parts as well as P, K, Ca, Mg and S in soil and sludge were determined by atomic absorption with a simultaneous Varian ICP-AES, Vista model. Solid samples were digested to 0.2 g dry samples in the presence of HNO₃, in a final solution of 5% HNO₃ (method 4.1.5.1; Van Loon, 1985). Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements

standard, catalog number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, Quebec) to ensure the conformity of the standards. Quality controls for maize grains, stalks and leaves were performed with solid samples of tomato leaves (standard reference material 1573a, Gaithersburg MD 20899). Quality control for maize roots was performed with solid samples of citrus leaves (standard reference material 1572, Washington DC 20934).

3.4.5 Statistical analysis

Statistical analysis was carried out using Statistical Analysis Software (SAS) (SAS Institute Inc., 1989). The approach consisted of performing two way analysis of variance (ANOVA) in order to test the effect of sludge dose enhancement and decontamination on the growth of maize plants and on accumulation of metals in the different maize parts. All statistical analyses were performed with a significance level of $P \leq 0.05$. When effects were found to be significant, means were compared using Tukey-Kramer's comparison tests and groupings were given. Factorial analyses were also performed following the transformation of drainage water data.

3.5 Results

3.5.1 Plant development at pre-harvest period

The nutritional characteristics of maize plants at the pre-harvest period are shown in Table 3. All organic amendments slightly increased the SLA, N content and dry matter of leaves, compared to control soil, and in some cases, even compared to corresponding chemical fertilizations. There were, however, no notable differences in C concentrations. Chlorophylls a and b were appreciably increased by sludge, compared to control soil, but levels were generally lower than those obtained with chemical fertilizers. In many cases, enhancement of sludge doses and/or decontamination slightly increased one of the mentioned parameters.

Statistically, there were no differences between low and high sludge doses and between non-decontaminated and decontaminated sludge, with respect to SLA and C content. The contents of N ($Pr>F = 0.0411$) as well as chlorophylls a ($Pr>F = 0.0067$) and b ($Pr>F = 0.0129$) were significantly increased by the enhanced MUC sludge dose, while only chlorophyll a ($Pr>F = 0.0032$) content was significantly increased by doubling the QUC sludge dose. Decontamination of DAI sludge significantly increased dry matter ($Pr>F = 0.0126$) of leaves.

3.5.2 Biomass production at harvest

The use of MUC, QUC and BEC sludge amendments generally tended to increase the size of stalks and spikes as well as the weight of stalks, spikes and leaves at harvest, compared to control soil and chemically fertilized soils (Table 4). The weight of roots was affected differently depending on the sludge type and whether it was decontaminated or not. With DAI sludge, an imperceptible effect or a limited decrease occurred in the cited parameters of stalks, spikes and leaves, but a more appreciable increase occurred in root weight.

Statistically, enhancing the dose of MUC sludge significantly increased the weight of spikes ($Pr>F = 0.0374$), while that of QUC sludge similarly affected stalk diameter ($Pr>F = 0.0044$) and spike weight ($Pr>F = 0.0373$) (non-decontaminated form only). Enhancing the BEC sludge dose significantly increased spike weight ($Pr>F = 0.0275$), producing the heaviest spikes in the presence of a high level of decontaminated BEC sludge (160 kg/ha N_{av}). With respect to the

decontamination effect, there were significant increases in stalk diameter ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0251$) and root weight ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0202$) in the case of QUC sludge, while significant increases in spike length ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0060$) occurred with BEC sludge, producing the longest spike in the presence of a high level of decontaminated BEC sludge ($160 \text{ kg/ha } N_{av}$). Finally, DAI sludge decontamination significantly increased the length ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0260$) ($160 \text{ kg/ha } N_{av}$), diameter ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0050$) and weight ($\text{Pr}>\text{F} = 0.03260$) of stalks.

3.5.3 Fructification and grain production

For simplification purposes, data relating to fructification (emergence of male inflorescence and spikes) is not presented, but discussed briefly below. It was observed that emergences of those components occurred late in the case of non-amended pots as well as for those amended with chemical fertilizers and DAI sludge. The earliest appearances were observed for the remaining sludge amended pots, especially decontaminated BEC sludge. Moreover, dose enhancement and decontamination of most tested sludge generally tended to accelerate emergence of the male inflorescence.

Data recorded at harvest (Table 5) indicates that, except for DAI sludge, organic amendments seemed to increase the number and total weight of grains more than control soil, and in several cases even more than corresponding chemical fertilizations. Consequently, the weakest measured parameters for grains at harvest corresponded to the DAI sludge treatments, while the highest yields were obtained with the BEC sludge amendments.

Statistically, the total number and weight of grains were significantly increased ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0436$ and 0.0420 , respectively) with dose enhancement of non-decontaminated QUC sludge. Similar increases were also noted with BEC sludge ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0085$ and 0.0318 , respectively), but the effect on the total weight of grains was restricted to the decontaminated sludge form. Decontamination of QUC sludge significantly increased the average unit weight of grains ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0313$), while that of BEC sludge increased the total weight of grains ($\text{Pr}>\text{F} = 0.0318$), but only at a high sludge rate ($160 \text{ kg/ha } N_{av}$). Here again, the highest total number and weight of grains were obtained with the decontaminated BEC sludge at a high rate ($160 \text{ kg/ha } N_{av}$).

3.5.4 Bioaccumulation of essential metals

Table 6 indicates that in the absence of any amendment, Cu, Mn and Zn tended to migrate mostly to leaves; the lowest concentrations of Cu and Mn were in stalks and of Zn in roots. Meanwhile, Fe and Na were confined mainly to roots, and their lowest content was in grains. The use of chemical fertilizers did not affect the main target of essential metals, except for Cu, for which the lowest content was in grains rather than stalks, and Zn, which accumulated less in stalks than in roots. With few exceptions, sludge additions did not change the maize parts where essential metals tended to be stored, but provoked slight shifts. All sludge decreased Cu in leaves, but only MUC, QUC and BEC sludge also decreased its concentration in grains. As was the case with inorganic fertilizations, most of the MUC, QUC and BEC sludge amendments led to the lowest concentration of Cu in grains rather than in stalks. Moreover, all sludge increased Fe in leaves, while only MUC, QUC and BEC sludge decreased Fe content in roots, stalks and grains. Similarly, all organic amendments increased and decreased Mn, respectively in leaves and roots, but most (especially MUC, QUC and BEC sludge) also decreased this metal in stalks and grains. All sludge decreased Na in stalks, leaves and grains. Only MUC, QUC and BEC sludge decreased Zn levels in all maize parts, and the opposite was observed with DAI sludge.

Statistically, when significant increases were caused by dose enhancement or decontamination of sludge, this occurred specifically in stalks or leaves. Any significant decrease was due only to decontamination, and mainly occurred in grains. When doubling the QUC sludge dose, significant increases of Cu in stalks ($Pr>F = 0.0064$) as well as Zn in leaves ($Pr>F = 0.0285$) and stalks ($Pr>F = 0.0131$) occurred. Enhancing the doses of MUC and BEC sludge significantly increased Mn in leaves only ($Pr>F = 0.0319$ and 0.0046 , respectively), while enhanced doses of DAI sludge simultaneously increased Mn in stalks ($Pr>F = 0.0068$) and leaves ($Pr>F = 0.0120$). MUC and DAI sludge decontamination significantly increased Mn in stalks ($Pr>F = 0.0129$ and 0.0209 , respectively) and leaves ($Pr>F = 0.0001$ and 0.0018 , respectively), but decreased Na in leaves ($Pr>F = 0.0286$ and 0.0008 , respectively). Decontamination of QUC sludge also increased Mn in stalks ($Pr>F = 0.0334$) and leaves ($Pr>F = 0.0001$). Decontamination of BEC sludge significantly increased Mn, but only in leaves ($Pr>F = 0.0003$), while it decreased Cu ($Pr>F = 0.0127$) and Fe ($Pr>F = 0.0078$) in grains, as well as Na in leaves ($Pr>F = 0.0437$), and Zn in stalks ($Pr>F = 0.0064$) and grains ($Pr>F = 0.0131$).

3.5.5 Bioaccumulation of non-essential metals

Firstly, in the absence of any amendment, Table 7 shows that in the absence of any soil amendment, Cd was undetectable in any maize part, even leaves. Both Al and Cr accumulated less in grains, and primarily in roots and leaves, respectively. The lowest and highest Ni contents were observed, respectively, in stalks and leaves, while Pb was not detected in roots and grains, but accumulated in stalks or leaves. The use of inorganic fertilizers slightly increased Cd content of leaves, but had no apparent effect on the maize parts where the lowest and highest concentrations of the remaining non-essential metals were retrieved. Except for a few cases, sludge did not affect the main targets of non-essential metals, although they caused slight shifts in their concentrations. First, sludge tended to decrease Al in roots and stalks, and the metal became more abundant in grains, especially with some DAI sludge amendments, compared to control soil. Similarly, all sludge additions slightly increased Cd level in leaves, particularly with QUC sludge treatments, but the metal was still undetectable in the remaining maize parts. Cr and Ni contents generally decreased in roots and grains following all sludge additions, while their concentrations in leaves were slightly affected, especially with DAI sludge, which tended to decrease them. The Pb level in all maize parts showed no clear tendency following sludge additions.

Statistically, significant changes occurred mostly in leaves, then in stalks or roots, but never in grains. Dose enhancement of QUC and DAI sludge significantly increased Cd ($Pr > F = 0.0495$) and reduced Cr ($Pr > F = 0.0380$), respectively, in leaves. Decontamination of QUC sludge significantly reduced Cd in leaves ($Pr > F = 0.0331$), but increased Cr in stalks ($Pr > F = 0.0278$). BEC sludge decontamination significantly decreased Cd ($Pr > F = 0.0260$) and Ni ($Pr > F = 0.0347$) in leaves as well as Al in leaves ($Pr > F = 0.0397$) and roots ($Pr > F = 0.0215$). DAI sludge decontamination significantly increased Cr in stalks ($Pr > F = 0.0482$).

3.6 Discussion

The literature covers an extensive number of studies dealing with the effects of conventional sludge on plant growth as well as on the phytoavailability of naturally present and sludge-borne metals. Many studies of sludge decontamination for metals removal also exist. Yet, to our knowledge, no study has compared the agro-environmental use of decontaminated with non-decontaminated sludge. Consequently, the following discussion only deals with studies of conventional sludge.

According to data recorded in the current study, leaf parameters at the pre-harvest period as well as those at harvest were never negatively affected by the use of decontaminated rather than non-decontaminated sludge. On the contrary, some of the biometric measurements corresponding to decontaminated sludge amendments exceeded those of control soil and even those of chemical fertilizations and non-decontaminated sludge amendments. Generally, the selected parameters (sizes of stalks and spikes, weight of the four maize parts) were higher for the sludge-amended rather than non-amended pots, and there were significant increases following decontamination and/or dose enhancement of a given sludge. For example, the dry matter of leaves rose with all sludge additions, and even if the lowest results were achieved with DAI sludge, decontamination of the latter significantly increased that parameter. This confirms that, by affecting the native naturally present concentrations of nutrients in soils (Kabata-Pendias, 2001), sludge can enhance the growth of maize (Mazen, 1995) and alleviate its biomass production (Pigozzo *et al.*, 2000). Among nutrients of primary importance, about 80-85% of N and K and 5% of P may be absorbed by maize from soil (Hernandez *et al.*, 1991). The tested soil contained appreciable amounts of N, P and K (but also of Ca, Mg and S) which influence parameters of plant development, such as chlorophylls content, stalk size, biomass weight and grain yield (Hopkins, 1999). However, the use of MUC, QUC and BEC sludge seemed to ameliorate the growth conditions of maize, since, when the doses of these biosolids were enhanced, significant increases occurred in the chlorophyll content of leaves, for example. Even if the METIX-AC process significantly decreased concentrations of NH_4^+ , K, Ca and Mg in decontaminated sludge (Barraoui *et al.*, 2006), biosolids still contained satisfactory levels of these elements, and significantly higher quantities of S, because of the chemicals required by the METIX-AC process. The availability of P is particularly important for plants, because it influences stalk size

(Hopkins, 1999), SLA level and secondary (adventitious) root formation (Pellerin *et al.*, 2000). Given that P is more available when bound to mineral rather than organic phases (Vetterlein *et al.*, 1999), and since decontaminated MUC, QUC or BEC sludge more or less increased many of the mentioned biometric parameters, the amounts of P that were involuntary supplied by the chemicals added during decontamination probably existed in available forms.

At harvest, grain yield was significantly increased with dose enhancement and/or decontamination of QUC and/or BEC sludge. Similarly, Akrivos *et al.* (1999) observed an increase in maize grain yield when applying 10 t/ha of sludge. In the current study, even with lower sludge doses (namely 5.90 t/ha), decontaminated BEC sludge generated more than three times the number of grains than control soil, and about 1.3 times more than the equivalent rate of inorganic fertilizer. The use of DAI sludge, on the other hand, whether decontaminated or not, did not result in satisfactory grain yield, even if the applied doses exceeded 28 t/ha. This may be explained by the fact that, since it was nutritionally poor, DAI sludge supplied the lowest concentrations of nutrients to soil, and the light physical structure of that sludge caused a high loss of drainage water, and hence significant leaching of nutrients (Barraoui *et al.*, 2006).

Given the importance of nutrient balance in soil for optimal plant growth, one may consider the ratio of aerial parts (stalks + leaves) weight to that of roots. This parameter is important, because an excess of N is known not only to delay flowering, but also to stimulate biomass production (high aerial parts/roots ratio), whereas an excess of P increases root formation (Hopkins, 1999). Figure 3.1 shows that in general, inorganic and organic amendments increased biomass production, compared to control soil, but the lowest results were observed with DAI sludge amendments. Moreover, as is well-established, an excess of nutrients reduces biomass production, and this is clearly evident in the current study: when doubling the dose of chemical fertilizers or that of MUC, QUC and BEC sludge, the ratio mentioned decreased. MUC and QUC sludge decontamination also decreased that ratio, while increases were observed with decontaminated BEC sludge, where a higher ratio was obtained with a low dose of this sludge. The most favorable conditions for optimum growth of maize were expected to involve the use of decontaminated BEC sludge; there are two reasons for this expectation. First the lowest rate that supplied the required N_{av} amount corresponded to the decontaminated form of BEC sludge.

Second, this sludge rate simultaneously provided the lowest C/N ratio to soil, a ratio known to be agriculturally important for the development of plants (Brady and Weil, 2002).

With respect to the uptake and bioaccumulation of essential metals, it should be stressed that, except for a few cases, most of the MUC, QUC and BEC sludge treatments had similar effects on the levels of metals in maize part (s), and nearly all of these effects were opposite to those caused by the DAI sludge amendments. Recorded data showed that in non-amended soil, Cu, Mn and Zn tended to be stored in leaves, while Fe and Na remained in roots. These trends were not greatly affected by the use of either inorganic or organic amendments. Controversy exists in the literature, however, regarding the effects of sludge additions on the accumulation of metals. For example, while increases have been reported for Cu, Fe, Mn and Zn levels in plants following sludge application (Pigozzo *et al.*, 2000), a decrease has been observed for Mn, with no significant effects for Cu, Fe and Zn (Hernandez *et al.*, 1991). Differences in experimental conditions probably explain such divergences.

In the current study, MUC, QUC and BEC sludge amendments decreased the Cu level in leaves and grains, compared to control soil, while enhancement of the QUC sludge dose significantly increased metal in stalks. Webber (1988) reported that for an input of 240-320 kg Cu/ha, metal may increase in all maize parts, except in grains, by up to 2 mg/kg. In particular, the low dose of decontaminated DAI sludge increased Cu in roots and stalks, respectively by 10 and 15 mg/kg, while the remaining organic amendments led to less of an increase of Cu storage. An increase of Cu in grains (of about 1 mg/kg) was recorded only with the DAI sludge amendments. However, the use of decontaminated rather than non-decontaminated MUC, QUC and BEC sludge generally tended to decrease Cu contents in all of the maize parts. As was the case with inorganic fertilizations, high doses of all non-decontaminated sludge led to such high increases of Cu in stalks that the lowest concentration of metal was retrieved in grains rather than in stalks. More specifically, the highest input of Cu (15.6 kg/ha) was from the non-decontaminated BEC sludge at 160 kg/ha N_{av} , and this increased metal in stalks (8.30 mg/kg), but decreased it in leaves and grains, respectively by 7.30 and 0.36 mg/kg. When using the same rate of decontaminated BEC sludge, just 5.11 kg/ha of Cu was supplied, and metal content in stalks increased only by 1.23 mg/kg, while decreasing in leaves and grains, respectively by 6.90 and 1.02 mg/kg. This suggests that Cu derived from decontaminated sludge was probably less phytoavailable, since its

translocation toward stalks and its storage in grains were diminished significantly. Furthermore, the transfer coefficient of Cu (ratio of the plant/soil concentrations), which is normally in the range of 0.01-0.05 for maize seedlings (Henning *et al.*, 2001), was moderately high, especially for control soil, but it was slightly decreased by the addition of sludge. In all cases, Cu accumulation in maize parts was much lower than its toxicity limits of 20-100 mg/kg (Hernandez *et al.*, 1991; Henning *et al.*, 1999).

The use of MUC, QUC and BEC sludge increased levels of Fe in leaves and decreased it in roots, stalks and grains, compared to control soil. The use of the decontaminated form of BEC sludge alone significantly reduced Fe in grains. Availability of Fe to plants is crucial, because it plays an important metabolic role in, for example, N fixation and enzyme synthesis (Hopkins, 1999). The significant increase of Fe in maize leaves indicates that Fe^{2+} , which was supplied to soil by decontaminated sludge (because H_2SO_4 was required by the METIX-AC process), was probably readily absorbed by roots and rapidly transferred to leaves. This is supported by the fact that roots are able to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+} in order to facilitate metal uptake (Kabata-Pendias, 2001). For all treatments, the transfer coefficients of Fe were extremely low. More specifically, the concentration of Fe in grains was in the range of 25-80 mg/kg, which has been reported for cereal grains (Kabata-Pendias, 2001). Finally, as will be discussed later, the presence of high Fe levels in decontaminated sludge may depress the accumulation of other metals.

MUC, QUC and BEC sludge simultaneously increased Mn concentration in leaves, and decreased it in roots, stalks and grains, compared to control soil. Moreover, with dose enhancement and/or decontamination of one of the four sludge, Mn significantly increased in leaves and/or stalks. However, Mn increase in stalks seemed to be insufficient to inhibit Ca translocation toward the stalk apex, or to compete with assimilation of Fe and Mg by plants (Hopkins, 1999). This may be explained by the fact that Mn concentrations in soil as well as the amounts supplied by sludge were lower than those of Ca, Mg and Fe. Jarausch-Wehrheim *et al.* (2000) noted that Mn initially accumulates in maize roots, but is slowly transferred to aerial parts, leading to 10 and less than 5 mg Mn/kg in grains, respectively for control and sludge amended soils. In the current study, up to 7.41 mg Mn/kg was detected in grains from control plants; MUC, QUC and BEC sludge amendments decreased its level, though was not the case with DAI sludge. The transfer coefficients of Mn were extremely low for control and all sludge

amendments. Mn accumulation in all maize parts was much lower than its toxicity limits of 100-400 mg/kg (Hernandez *et al.*, 1991; Henning *et al.*, 1999).

The use of sludge amendments generally decreased Na concentration in leaves and grains, compared to control soil, while random trends were observed for Na in roots and stalks. Moreover, decontamination of MUC, BEC and DAI sludge significantly reduced Na in leaves. It is known that sodium chloride accentuates Cd uptake by plants (Kabata-Pendias, 2001), but an extremely weak correlation was calculated between Na and Cd in leaves in the present study. The adverse effects of Na can, indeed, be counterbalanced by the presence of Ca and Mg (Brady and Weil, 2002). This probably occurred in the soil tested in this case, since it contained higher total concentrations of Ca and Mg than Na, and also because sludge supplied much greater quantities of these two nutrients than Na. Moreover, significant quantities of Na remained confined in roots, and sludge additions did not greatly affect this Na storage. This suggests that the maize plants probably used this confinement as a strategy in order to avoid an excessive accumulation of Na in their aerial parts, and thereby to prevent toxic conditions. However, whatever the maize part considered, transfer coefficients of Na were very low for both non-amended and amended soils.

The use of MUC, QUC and BEC sludge decreased Zn levels in all maize parts, compared to soil, but enhancement of the QUC sludge dose increased Zn in leaves and stalks. Except for DAI sludge amendments, our findings are supported by the work of Jarausch-Wehrheim *et al.* (1999), who found that Zn is transferred less from sludge treated soil to maize leaves than from other soil amendments. Addition of decontaminated BEC sludge at a low rate (80 kg/ha N_{av}) decreased Zn level in leaves by 35%, while a 37% increase occurred under similar conditions with DAI sludge. Bioaccumulations of Zn were, however, much lower than the concentrations of 500, 400 and 50 mg/kg, measured by Jarausch-Wehrheim *et al.* (1999), respectively in maize roots, leaves and grains. However, the transfer coefficient of Zn to leaves exceeded normal values of 1-2 (Henning *et al.*, 2001), specifically for the control and the chemical fertilization treatments, but MUC, QUC and BEC sludge additions appreciably decreased this transfer. Moreover, the Zn accumulation in all maize parts was much lower than its toxicity limits of 400-1000 mg/kg (Hernandez *et al.*, 1991; Henning *et al.*, 1999). Maize is known to be moderately tolerant of Zn (Sabey, 1980; Tlustos *et al.*, 2001), and substrates that contain high Fe levels may depress Zn

uptake by maize by up to 80% (Chlopecka and Adriano, 1996). This could be the case in the present study, since the METIX-AC process significantly increased Fe in decontaminated sludge, as a result of the use of ferric chloride as an oxidant agent. Consequently, the use of decontaminated BEC sludge, for example, significantly decreased Zn in stalks and grains.

Concerning non-essential metals, data showed that Cd was detected exclusively in leaves, and that the highest level of Al was in roots, while that of Cr, Ni and Pb was in leaves. Except for a few cases, the use of inorganic and organic amendments had no apparent effect on the main targets of non-essential metals, but some minor decreases and increases were noticed.

Sludge generally transferred part of Al to leaves and grains, and reduced its content in roots and stalks. The main target of Al was roots, and this agrees with Kabata-Pendias (2001). Although some of the recorded levels of Al in grains exceeded the normal concentration of 2.6 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001), Al was detected in grains in only one or two replicates out of six. Furthermore, Al transfer coefficients did not exceed 0.01 following any treatment. Al could limit Cu uptake by roots, because of the presence of toxic concentrations of Al, but this mainly occurs in acidic soils (Kabata-Pendias, 2001). In the conditions tested, i.e., with a neutral soil pH, Al should not cause a toxic effect.

Among non-essential metals, Cd is one of the most studied, because it may limit plant productivity (Boukhars and Rada, 2000), and is readily transported through the food chain. In the present study, sludge additions (especially non-decontaminated QUC sludge) slightly increased the Cd level in leaves, and the metal was not detected in other plant parts. This corroborates the findings of Kabata-Pendias (2001), who stated that Cd transfers rapidly from roots to aerial parts, particularly leaves. Addition of as little as 28.1 mg Cd/kg is considered to cause Mg deficiency in maize, and the latter can then delay plant growth by decreasing its photosynthetic activity (Ferretti *et al.*, 1993). The presence of appreciable levels of Cd can also reduce the length of roots and provoke chloroplast alterations (Rascio *et al.*, 1993). In the present study, no deficiency of Mg was observed in plants, nor was there a decrease in chlorophyll content or in the length of roots, all of which could be caused by Cd. On the other hand, it has been reported that addition of 4-7 kg Cd/ha does not affect the metal's accumulation in grains, but its content in stalks can be increased by 40-160 mg Cd/kg (Webber, 1988). In the current

study, no more than 0.11 kg Cd/ha was supplied by sludge, and the metal was not detected either in stalks or in grains, and less than 0.28 mg Cd/kg was retrieved from leaves. Also, the maximum transfer coefficient of Cd was less than 0.4. It is known that Zn generally depresses the effects of Cd (Kabata-Pendias, 2001), and this can be checked by computing the Cd/Zn ratio. This ratio was lower than 1%, and this explains why Cd values (<0.28 mg/kg) were less than the toxicity limit of 5 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

Cr mostly accumulated in leaves and was not significantly affected by MUC, QUC and BEC sludge additions, but DAI sludge amendments caused a decrease. All sludge amendments decreased Cr in roots and grains, probably because sludge addition lowered the ratio of unavailable/available forms of Cr in pots. If Cr exists in soil in unavailable Cr(III) form, it is not easily assimilated by plants (Sabey, 1980). The fact that Cr was detected in maize parts supposes that a part of metal in soil was probably in available form. Given the fact that Cr was not easily extracted from sludge following decontamination, addition of some biosolids was expected to provoke a reduction in metal uptake, comparatively to soil control. Since sequential extraction of metals was not performed on tested soil and sludge, it is not possible to establish the fractional distribution of that metal precisely. However, considering that the presence of up to 736 kg Cr/ha does not affect its uptake by maize (Webber, 1988), we can suppose that the low quantities (maximum of about 2 kg/ha) of the metal supplied by sludge should not have affected its accumulation in maize, even if QUC and DAI sludge decontamination significantly increased Cr content in stalks. Moreover, recorded Cr concentrations (0.1-0.3 mg/kg for grains and 2.6-5.9 mg/kg for leaves) were mostly lower than the toxicity limits of metal in corn, which are reported to be in the range of 4-8 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). The transfer coefficient of Cr to leaves reached 0.14, and did not exceed 0.04 in stalks and roots.

All sludge generally decreased Ni in roots and grains, probably because of the lower ratio of unavailable/available forms of Ni in sludge amended pots. As has been previously demonstrated (Kabata-Pendias, 2001), leaves are the principal target of Ni, even if its level was decreased in this case by the DAI sludge amendments. As with Al in grains, Ni was detected in roots or stalks only in one or two replicates, and this suggests a high mobility of this metal. Furthermore, it was established that although Ni requirements by plants during the whole growth cycle are very low (200 nanograms), the metal can readily accumulate in plants, and reach 0.05-5 mg/kg (Hopkins,

1999). Without any sludge amendment, 16.2 mg/kg of Ni was measured in tested soil, i.e., it contained more than the required amounts of Ni (about 81×10^3 times the plants' needs). Slightly more than 4 mg/kg of the metal was detected in leaves of plants grown in control soil, but many sludge amendments led to some decreases, possibly because sludge supplied low amounts of metals, which may have caused a certain dilution of metal in the soil solution. Ni significantly decreased in leaves following the use of decontaminated BEC sludge. Care must be taken with Ni addition to soil, because at low doses, leaf chlorosis may occur, while at high rates and when in prolonged contact with roots, necrosis of maize leaves and loss of chlorophylls may result (Baccouch *et al.*, 1998). In the present study, there was no chlorosis, nor any necrosis of leaves. Moreover, an addition of 536 kg Ni/ha is reported to increase its accumulation in maize stalks and grains by 1 mg/kg (Webber, 1988). The highest amount of Ni added was 1.43 kg/ha (with decontaminated BEC sludge), but this treatment decreased Ni content of grains by 0.23 mg/kg, compared to control soil, and did not increase metal in stalks. Ni toxicity level can range from 10 to 100 mg/kg, depending on the plant (Kabata-Pendias, 2001), but much lower concentrations were observed in the present study. As mentioned above, Ni accumulated mostly in leaves, without exceeding 5 mg Ni/kg. The transfer coefficients of metal were also very low, especially for grains and roots, but attained 0.4 for leaves. Ni/Fe ratios, which have been reported to be more indicative of Ni toxicity than metal concentration (Kabata-Pendias, 2001), were close to 0.02 with all treatments.

Pb was retrieved mostly in stalks and leaves, but generally not in roots or grains. Some sludge amendments increased Pb level in leaves, while others decreased it, but variations remained insignificant. Our results differ from previous studies that reported finding Pb stored in roots, at levels that increased parallel to its concentration in the soil solution. Poor solubility and mobility of metal (Henning *et al.*, 1999) makes its translocation to the aerial parts very limited (Kabata-Pendias, 2001), and only 0.45% of Pb input supplied by a given sludge may transfer to plants (Tlustos *et al.*, 2001). The maximum rate of metal added to soil in the present study (1.49 kg Pb/ha or 42 μ g Pb/pot) was supplied by the decontaminated MUC sludge at a high dose (160 kg/ha N_{av}). However, the quantity of Pb corresponding to that amendment accumulated in leaves alone reached 2300 μ g, exceeding the supplied amount of 42 μ g. This suggests that there was an external source of Pb contamination, possibly the insecticide sprayed a few weeks before harvesting the plants, or contamination of the medium during analyses of plants. As with Al and

Ni, Pb was detected in roots, stalks or grains only for one or two replicates out of six. Moreover, the highest level of Pb input into soil (1.49 kg/ha) is still extremely low, compared to the rate of 450 kg Pb/ha reported to cause no significant impact on metal uptake by maize (Webber, 1988). Furthermore, the bioavailability of Pb should be reduced by the presence of high P levels (Sabey, 1980; Akrivos *et al.*, 1999), since the METIX-AC process significantly increased that nutrient in decontaminated sludge. Overall, Pb content in leaves (a maximum of 3.20 mg/kg) did not exceed toxicity limits of 30-300 mg/kg (Henning *et al.*, 1999). Moreover, the transfer coefficients of Pb were below the normal range of 0.01-0.05 (Henning *et al.*, 2001), except for leaves, where they reached 0.18.

In addition to the previous discussion of the individual effects and dual interaction of metals and their accumulation in maize tissues, it is important to consider more complex inter-metallic reactions. Such interaction can multiply the individual effects of metals in soil (Beckett and Davis, 1982), which may lead to conditions of toxicity. The “*Zn equivalent*” principle (Sabey, 1980), which consists of summing the concentrations of “ $1*[Zn] + 2*[Cu] + 8*[Ni]$ ”, is a useful interpretive tool. At a soil pH of 6.5, there should be no toxicity conditions if this sum is below 250 mg/kg. Similarly, Beckett and Davis (1982) found no elevation of Cu, Ni and Zn toxicities if the concentration of each metal did not exceed its individual toxicity limit by 50-60%. Application of either the “*Zn equivalent*” principle or Beckett and Davis’s findings to current data confirmed that addition of non-decontaminated as well as decontaminated sludge did not result in toxic conditions.

Overall, it was demonstrated that when amending soil with decontaminated rather than non-decontaminated sludge, the risk of soil enrichment by metals and the uptake of these chemicals by plants can be minimized. For example, decontamination of MUC and QUC sludge prior to their spreading may decrease Cd input into soil by 19% and 38%, respectively. Similarly, decontamination can reduce the uptake of Zn from BEC sludge by up to 50%. Data from the present study show that the use of decontaminated sludge actually decreased the uptake of several metals by roots and their ultimate translocation toward aerial parts of maize, compared to controls and to treatments using non-decontaminated sludge. This was due not only to the lower metal content in decontaminated sludge, but likely also to additional factors, such as the

presence of higher P levels in the decontaminated sludge, which are known to limit the availability of metals (Sabey, 1980; Akrivos *et al.*, 1999).

3.7 Conclusions

MUC, QUC, BEC and DAI sludge (non-decontaminated versus decontaminated), each of a different origin, were tested for use in maize cultivation in a greenhouse experiment, and the subsequent accumulation of metals was studied. Sludge was decontaminated by a novel process, the METIX-AC, developed in our laboratory. The experiment considered two sludge application rates as well as non-amended and inorganically amended soils having N rate similar to that of sludge.

Decontaminated sludge stimulated maize growth better than did soil and fertilization controls, and results were similar to, or often better than those of the non-decontaminated sludge. The METIX-AC process decreased metal content far more than nutrient levels. Some beneficial elements (P, S and Fe) were increased, because of the chemicals added during decontamination. Consequently, decontaminated MUC, QUC and BEC sludge supplied soil with up to 17% of P, while metal input, e.g., Zn, decreased by up to 55%. Many of the selected biometric parameters, biomass and the produced grains were positively affected by dose enhancement or decontamination of most of the sludge. Regarding metal accumulation, decontaminated sludge significantly increased just Mn and Cr, respectively in stalks and leaves and in stalks only. Other metal levels decreased, especially non-essential metals. Most of the significant effects of enhancing sludge dose reflected as increases in the accumulation of many essential metals. Overall, metal levels in all maize parts were inferior to toxicity limits, and transfer coefficients were low.

Decontaminated BEC sludge had the greatest impact on mid growth parameters (appearance of male and female organs, size of spikes), biomass production (ratio of aerial parts/roots weights), and yield (total number and weight of grains). This was probably due to the fact that BEC sludge supplied the lowest C/N ratio to soil. DAI sludge was the least effective treatment, both for maize growth and bioaccumulation of metals. This is probably due to the poor quality of that sludge and/or to its physical structure, which accentuated water drainage and consequently leaching of nutrients.

Field studies will be required to establish the effectiveness of the METIX-AC process for producing safer biosolids. Experiments on metals speciation, before and after sludge decontamination, as well as the use of naturally and artificially loaded sludge, could suggest useful guidelines for the agricultural recycling of these biosolids.

3.8 Acknowledgements

The present work has been conducted with the financial support of the National Sciences and Engineering Research Council of Canada, FCAR (fellowship program) and Biolix Corporation. Special thanks are addressed to Gabriel Teodorescu, horticulturist at the Montréal Botanical Garden for his supervision of the experiment, to Danielle Leblanc for her technical help and to Stéphane Daigle for his assistance with statistical analysis.

3.9 References

- Akrivos, J., Kouloumbis, P., Rigas, F., 1999. Sewage sludge application on cotton and corn crops. In: Proceedings of the specialized conference on disposal and utilization of sewage sludge: treatment methods and application modalities, 13-15 October 1999, IAWQ-ECDG XIII, Athens, Greece, pp. 644-650.
- APHA, AWWA, WPCF, 1999. Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Arnon, D.I., 1949. Copper enzymes in isolated chloroplasts. Polyphenoloxidase in *Beta Vulgaris*. Plant Physiol. 24(1), 1-15.
- Baccouch, S., Chaoui, A., Elferjani, E., 1998. Nickel toxicity - effects on growth and metabolism of maize. J. Plant Nutr. 21, 577-588.
- Barraoui, D., Labrecque, M., Blais, J.F., 2006. Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part I: effects on sludge quality and leaching of chemicals. Bioresource Technol. (paper accepted on 18 January 2007).
- Beckett, P.H.T., Davis, R.D., 1982. Heavy metals in sludge - are their toxic effects additive. Water Pollut. Control 81, 112-119.
- Blais, J.F., Meunier, N., Sasseville, J.L., Tyagi, R.D., Mercier, G., Hammy, F., 2004. Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage sludge. US patent, No. 10,060,277.
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C., 1992. Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria. J. Environ. Eng. Div. ASCE 118(5), 690-707.
- Bonneau, M., Souchier, B., 1994. Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. 2^{ème} édition. Masson, Paris-Milan-Barcelone.
- Boukhars, L., Rada, A., 2000. Plant exposure to cadmium in Moroccan calcareous salty soils treated with sewage sludge and wastewaters. Environ. Technol. 21, 641-652.

- Brady N.C. and Weil, R.R., 2002. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 881 pages.
- Brown, S.L., Henry, C.L., Chaney, R., Compton, H., DeVolder, P.S., 2003. Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas. *Plant Soil* 249, 203-215.
- Chan, L.C., Gu, X.Y., Wong, J.W.C., 2003. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria. *Adv. Environ. Res.* 7(3), 603-607.
- Chipasa, K.B., 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manag.* 23(2), 135-143.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1996. Mimicked *in-situ* stabilization of metals in a cropped soil - bioavailability and chemical form of zinc. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3294-3303.
- Cho, K.S., Ryu, H.W., Lee, I.S., Choi, H.M., 2002. Effect of solids concentration on bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 52(2), 237-243.
- Couillard, D., Mercier, G., 1991. Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge. *Water Res.* 25, 211-218.
- CPVQ Inc., 1997. Le maïs est encore une production d'avenir. In : *Compte-rendu de la Conférence du Salon de l'agriculteur, Auberge des seigneurs, Saint-Hyacinthe, Canada.*
- Desjardins, M.A., Brière, F.G., 1994. Caractérisation de boues d'étangs aérés facultatifs. *Sciences Techniques Eau* 27(4), 45-56.
- Duvaud, E., Mugnier, E., Gazzo, A., Aubain, P., Wiart, J., 1999. *Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers pays du monde*. ADEME Editions, Paris, France, 134 pages.

- EEA, 1999. Waste generation and management. In: Environment in the European Union at the turn of the century. European Environmental Agency, Copenhagen, Denmark, pp.204-226.
- Environnement Québec, 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critères de référence et normes réglementaires. Environnement Québec, Direction du milieu rural, Québec, Canada, 127 pages.
- Ferretti, M., Ghisi, R., Merlo, L., Dallavecchia, F., Passera, C., 1993. Effect of cadmium on photosynthesis and enzymes of photosynthetic sulphate and nitrate assimilation pathways in maize (*Zea mays L.*). *Photosynthetica* 29, 49-54.
- Henning, B.J., Snyman, H.G., Aveling, T.A.S., 1999. The cultivation of Maize (*Zea mays L.*) on high sewage sludge dosages at field scale. In: Proc. of the specialized conference on disposal and utilization of sewage sludge : treatment methods and application modalities, 13-15 October 1999, IAWQ-ECDG XIII, Athens, Greece, pp. 453-459.
- Henning, B.J., Snyman, H.G., Aveling, T.A.S., 2001. Plant-soil interactions of sludge-borne heavy metals and the effect on maize (*Zea mays L.*) seedling growth. *Water South Afr.* 27, 71-78.
- Hernandez, T., Moreno, J.I., Costa, F., 1991. Influence of sewage sludge application on crop yields and heavy metal availability. *Soil Sci. Plant Nutr.* 37, 201-210.
- Hopkins, W.G., 1999. Introduction to plant physiology. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Jarusch-Wehrheim, B., Mocquot, B., Mench, M., 1999. Absorption and translocation of sludge-borne zinc in field-grown maize (*Zea mays L.*). *Eur. J. Agr.* 11, 23-33.
- Jarusch-Wehrheim, B., Mocquot, B., Mench, M., 2000. Distribution of sludge-borne manganese in field-grown maize. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 305-319.
- Kabata-Pendias, A., 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

- Kim, S.O., Moon, S.H., Kim, K.W., Yun, S.T., 2002. Pilot scale study on the *ex situ* electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludge. *Water Res.* 36(19), 4765-4774.
- Labrecque, M., Teodorescu, T.I., Daigle, S., 1995. Effect of wastewater sludge on growth and heavy metal bioaccumulation of two *salix* species. *Plant Soil* 171, 303-316.
- Lombardi, A.T., Garcia, O., 2002. Biological leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in an anaerobic sewage sludge effectuated by *Thiobacillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning. *Water Res.* 36(13), 3193-3202.
- Martinez, G.A., Guzman, J.L., Vazquez, M.A., Rivera, L.E., Gonzalez, A., 1999. Chemical and physical properties of two tropical soils treated with sewage sludge compost. *J. Agr. Univ. Puerto Rico* 83, 103-121.
- Mazen, A.M.A., 1995. Assessment of heavy metal accumulation and performance of some physiological parameters in *Zea mays L.* and *Vicia faba L.* grown on soil amended by sewage sludge resulting from sewage water treatment in the state of Qatar. *Qatar Univ. Sci. J.* 15, 353-359.
- Mercier, G., Blais, J.F., Hammy, F., Lounès, M., Sasseville, J.L., 2002. A decontamination process to remove metals and stabilize Montreal sewage sludge. *Sci. World J.* 2, 1121-1126.
- Naoum, C., Fatta, D., Haralambous, K.J., Loizidou, M., 2001. Removal of heavy metals from sewage sludge by acid treatment. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic Hazardous Substances Environ. Eng.* 36(5), 873-881.
- Nemati, M.R., Caron, J., Gallichand, J., 2000. Stability of structural form during infiltration: laboratory measurements on the effect of de-inking sludge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 543-552.
- Pellerin, S., Mollier, A., Plenet, D., 2000. Phosphorus deficiency affects the rate of emergence and number of maize adventitious nodal roots. *Agr. J.* 92, 690-697.

- Pigozzo, A.T.J., Gobbi, M.A., Lenzi, E., Luchese, E.B., 2000. Effects of the application of sewage sludge and petrochemical residue in maize culture as source of micro-nutrients on soils of Parana state. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 43, 143-149.
- Rascio, N., Dallavecchia, F., Ferretti, M., Merlo, L., Ghisi, R., 1993. Some effects of cadmium on maize plants. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* 25, 244-249.
- Sabey, B.R., 1980. The use of sewage sludge as a fertilizer. *Handbook of organic waste conversion.* Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY.
- SAS Institute Inc., 1989. SAS/STAT user's guide. Release 6, vol. 1, 4th edition. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Simon, D., Helliwell, S., 1998. Extraction and quantification of chlorophyll A from freshwater green algae. *Water Res.* 32(7), 2220-2223.
- Smith, R., Vasiloudis, H., 1991. Importance, determination and occurrence of inorganic chemical contaminants and nutrients in South African municipal sewage sludge. *Water South Afr.* 17, 19-30.
- Spinosa, L., Vesilind, P.A., 2001. Sludge into biosolids, processing, disposal and utilization. IWA Publishing, Alliance House, London, 424 p.
- Tlustos, P., Balik, J., Dvorak, P., Szakova, J., Pavlikova, D., 2001. Zinc and lead uptake by three crops planted on different soils treated by sewage sludge. *Rostlinna Vyroba* 47, 129-134.
- Tyagi, R.D., Blais, J.F., Auclair, J.C., 1995. Simultaneous sludge digestion and metal leaching in semi-continuous process. U.S. patent, No. 5,454,948.
- USEPA, 1990. ASCII Format Databases for the 1988 National Sewage Sludge Survey. United States Environmental Protection Agency, EPA PB93-500403, Cincinnati, Ohio.
- USEPA, 1993. Standards for the use and disposal of sewage sludge. 40 CFR Parts 257, 403 and 503, Final Rule. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

- USEPA, 1999. Biosolids generation, use and disposal in United States. Municipal and Industrial Solid Waste Division, Office of Solid Waste, United States Environmental Protection Agency, EPA530-R-99-009, Washington, DC, 81 p.
- Van Loon, J.C., 1985. Selected methods of trace metal analysis: biological and environmental samples. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Vetterlein, D., Bergmann, C., Huttli, R.F., 1999. Phosphorus availability in different types of open-cast mine spoil and the potential impact of organic matter application. *Plant Soil* 213, 189-194.
- Webber, M.D., 1988. Contrôle de la concentration des métaux lourds dans les sols après épandage de boues d'égout municipales: l'approche canadienne. *Sciences Techniques Eau* 21, 45-51.
- Xiang L., Chan, L.C., Wong, J.W., 2000. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere* 41, 283-287.

Table 3.1 Initial nutrients content of soil versus quantities supplied by fertilizers and sludge

		Equivalent field rate		Quantities added to soil (kg/ha)						
		DM (t/ha)	N _{AV} (kg/ha)	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	P	K	Ca	Mg	S
Chemical fertilizers	FER-80		80	n/a	n/a	55	75	n/a	n/a	n/a
	FER-160		160	n/a	n/a	110	150	n/a	n/a	n/a
MUC	NDE-80	6.65	80	3.53	21.5	102	50.3	255	39.7	29.6
	NDE-160	13.3	160	7.08	43.1	203	101	511	79.4	59.2
	DEC-80	9.44	80	4.82	2.09	148	58.9	97.8	37.2	152
	DEC-160	18.9	160	9.61	4.16	295	118	195	74.5	303
QUC	NDE-80	6.32	80	3.21	23.9	60.5	39.9	144	21.8	21.8
	NDE-160	12.7	160	6.62	48.1	122	80.5	289	43.9	43.7
	DEC-80	8.94	80	4.50	3.06	92.5	52.9	59.8	27.3	121
	DEC-160	17.9	160	9.19	6.29	185	106	120	54.8	244
BEC	NDE-80	5.09	80	2.73	11.6	62.1	46.1	49.3	86.9	28.4
	NDE-160	10.2	160	5.47	23.0	125	92.2	98.8	174	57.1
	DEC-80	5.90	80	3.05	1.76	77.4	47.9	16.7	96.0	79.0
	DEC-160	11.8	160	6.10	3.37	155	96.0	33.4	193	158
DAI	NDE-80	28.8	80	15.0	9.49	26.7	35.9	669	50.0	43.9
	NDE-160	57.5	160	29.9	19.0	53.2	71.6	1335	100	87.7
	DEC-80	30.6	80	15.9	0.32	31.1	29.3	84.9	46.1	125
	DEC-160	61.1	160	31.8	0.64	62.1	58.5	169	92.1	249
Nutrients content of soil (Mehlich III. kg/ha)				TKN = 0.3%		78	337	9080	761	n/a

a: *The total quantities of the three forms of fertilizers (more explanation in the text).*

Table 3.2 Total concentrations of metals in soil (mg/kg) and the equivalent field quantities supplied by sludge (kg/ha)

Conditions tested		Essential metals					Non-essential metals				
		Cu	Fe	Mn	Na	Zn	Al	Cd	Cr	Ni	Pb
MUC	NDE-80	3.10	198	1.35	25.4	3.24	279	0.04	0.66	0.21	0.48
	NDE-160	6.19	394	2.70	50.8	6.48	558	0.08	1.33	0.42	0.95
	DEC-80	1.96	430	1.25	33.4	2.20	223	0.03	0.82	0.22	0.74
	DEC-160	3.89	859	2.48	66.8	4.40	445	0.06	1.65	0.45	1.49
QUC	NDE-80	1.14	88.7	1.40	26.9	1.94	170	0.06	0.40	0.10	0.27
	NDE-160	2.29	178	2.81	54.1	3.89	342	0.11	0.79	0.19	0.56
	DEC-80	0.88	240	1.19	37.3	1.24	169	0.03	0.56	0.14	0.40
	DEC-160	1.77	481	2.37	75.0	2.48	340	0.05	1.14	0.29	0.79
BEC	NDE-80	7.77	120	1.43	23.3	2.44	114	0.01	0.74	0.72	0.55
	NDE-160	15.6	240	2.85	46.7	4.89	228	0.03	1.48	1.45	1.11
	DEC-80	2.55	197	1.19	27.9	0.96	125	0.01	1.04	0.72	0.61
	DEC-160	5.11	393	2.36	55.7	1.91	250	0.01	2.07	1.43	1.20
DAI	NDE-80	3.85	48.8	2.19	33.5	3.22	859	0.02	0.79	0.40	0.27
	NDE-160	7.68	97.3	4.38	66.8	6.42	1719	0.04	1.56	0.80	0.55
	DEC-80	4.28	88.1	0.82	35.8	1.55	670	0.00	0.84	0.53	0.37
	DEC-160	8.55	177	1.62	71.4	3.09	1339	0.01	1.66	1.06	0.76
Natural content of soil (mg/kg)		22.0	22100	394	22600	8.51	53100	0.46	48.5	16.2	16.7

Table 3.3 Selected leaf parameters at the pre-harvest period. Dark circles (●) and squares (■) indicate significant (Pr>F less than 0.05) increasing effects of sludge dose or decontamination, respectively

Conditions tested		SLA (g/cm ²)	N %	C	Dry matter	Chlorophylls (µg/cm ²)	
						a	b
Control soil		133	1.16	40.0	6.80	69.1	18.0
Chemical fertilizers	FER-80	146	1.54	39.4	8.37	114	30.3
	FER-160	163	1.82	39.3	7.77	137	47.9
MUC sludge	NDE-80	161	1.38	39.7	8.40	103	26.7
	NDE-160	180	1.73	40.1	8.85	122	30.9
	DEC-80	181	1.30	39.7	9.43	109	29.7
	DEC-160	165	1.65	39.1	8.95	135	56.9
			●			●	●
QUC sludge	NDE-80	185	1.47	39.2	7.77	108	27.4
	NDE-160	183	1.57	39.9	9.28	124	31.8
	DEC-80	183	1.46	39.8	9.37	103	27.4
	DEC-160	180	1.74	40.3	9.42	129	31.6
						●	
BEC sludge	NDE-80	186	1.16	40.0	9.35	112	56.8
	NDE-160	168	1.73	40.3	9.78	127	36.3
	DEC-80	156	1.65	40.0	9.12	117	29.8
	DEC-160	160	1.69	40.2	9.52	148	36.8
DAI sludge	NDE-80	163	1.77	38.9	6.02	83.0	16.4
	NDE-160	149	1.75	38.6	6.17	81.8	20.2
	DEC-80	148	1.69	39.1	6.47	81.6	16.8
	DEC-160	161	1.81	38.5	6.82	86.6	22.5
							■

Table 3.4 Sizes (cm) and total weights (g) of the maize parts at harvest. Dark circles (●) and squares (■) indicate respectively significant (Pr>F less than 0.05) increasing effects of sludge dose or decontamination

Conditions tested		Length of		Diameter of		Weights of			
		Stalks	Spikes	Stalks	Spikes	Stalks	Spikes ^a	Leaves	Roots
Control soil		177	4.97	1.01	2.33	15.7	2.94	9.63	4.91
Chemical fertilizers	FER-80	213	8.56	1.03	3.07	17.3	5.28	11.6	5.77
	FER-160	201	9.46	1.12	3.10	24.3	5.86	12.3	8.07
MUC sludge	NDE-80	220	8.61	1.27	3.08	14.6	5.91	12.5	3.00
	NDE-160	216	10.4	1.35	3.26	18.0	8.17	13.7	4.83
	DEC-80	217	9.75	1.29	3.10	19.2	6.81	13.3	4.45
	DEC-160	210	10.2	1.39	3.14	22.0	7.56	13.3	6.27
QUC sludge	NDE-80	200	9.63	1.05	3.16	19.6	6.03	10.7	1.68
	NDE-160	216	11.2	1.33	3.43	27.3	8.54	14.2	3.94
	DEC-80	226	9.19	1.28	3.12	34.2	7.53	14.8	6.73
	DEC-160	210	7.37	1.39	2.94	24.5	6.73	14.3	8.42
				● ■		● NDE		■	
BEC sludge	NDE-80	212	10.1	1.40	3.39	21.3	7.34	14.3	4.22
	NDE-160	214	9.87	1.51	3.41	30.4	8.93	16.8	8.98
	DEC-80	213	11.1	1.42	3.34	25.7	8.41	14.1	4.98
	DEC-160	226	12.1	1.41	3.66	22.6	11.1	15.0	5.65
			■			●			
DAI sludge	NDE-80	150	5.14	0.92	2.02	17.5	3.23	8.96	6.33
	NDE-160	152	3.84	1.01	1.71	18.9	2.25	9.33	7.32
	DEC-80	157	5.06	0.99	1.89	21.4	3.13	10.0	6.07
	DEC-160	173	5.06	1.05	1.64	24.8	3.23	11.5	8.90
		■ d2		■		■			

a: Weight of spike excludes grains.

Table 3.5 Number of spikes produced and yields of grains at harvest. Dark circles (●) and squares (■) indicate significant ($P < 0.05$) increasing effects of sludge dose or decontamination, respectively

Conditions tested		Number of spikes per plant ^a	Total number of grains	Total weight of grains (g)	Averaged unit weight (g)
Control soil		1	46	9.39	208
Chemical fertilizers	FER-80	1	113	24.9	226
	FER-160	1	113	27.0	236
MUC sludge	NDE-80	1	121	27.5	228
	NDE-160	1	167	33.4	200
	DEC-80	1	137	29.9	219
	DEC-160	1 (3)	143	32.2	236
QUC sludge	NDE-80	1	126	27.5	218
	NDE-160	1	172	37.6	221
	DEC-80	1 (3)	108	27.6	265
	DEC-160	1 (3; 4)	97	25.3	269
			● NDE	● NDE	■
BEC sludge	NDE-80	1	137	33.3	246
	NDE-160	1	162	38.7	248
	DEC-80	1 (3)	147	34.1	232
	DEC-160	1	233	57.4	249
			●	● DEC ■ d2	
DAI sludge	NDE-80	1	9	2.08	254
	NDE-160	1 (0)	10	2.47	223
	DEC-80	1	4	0.82	218
	DEC-160	1 (2)	1	0.17	247

a: For the replicates which generated more than one spike, the number is given in parentheses. For example, in the case of QUC sludge (DEC-160 treatment), two replicates gave 3 and 4 spikes respectively.

Table 3.6 Bioaccumulation of essential metals in four parts of maize (G: grains, L: leaves, S: stalks, R: roots), in mg/kg. Dark circles (●) refer to significant (Pr>F less than 0.05) increasing effect of sludge dose. Dark and open squares (■, □) indicate respectively significant (Pr>F less than 0.05) increasing or decreasing effect of decontamination

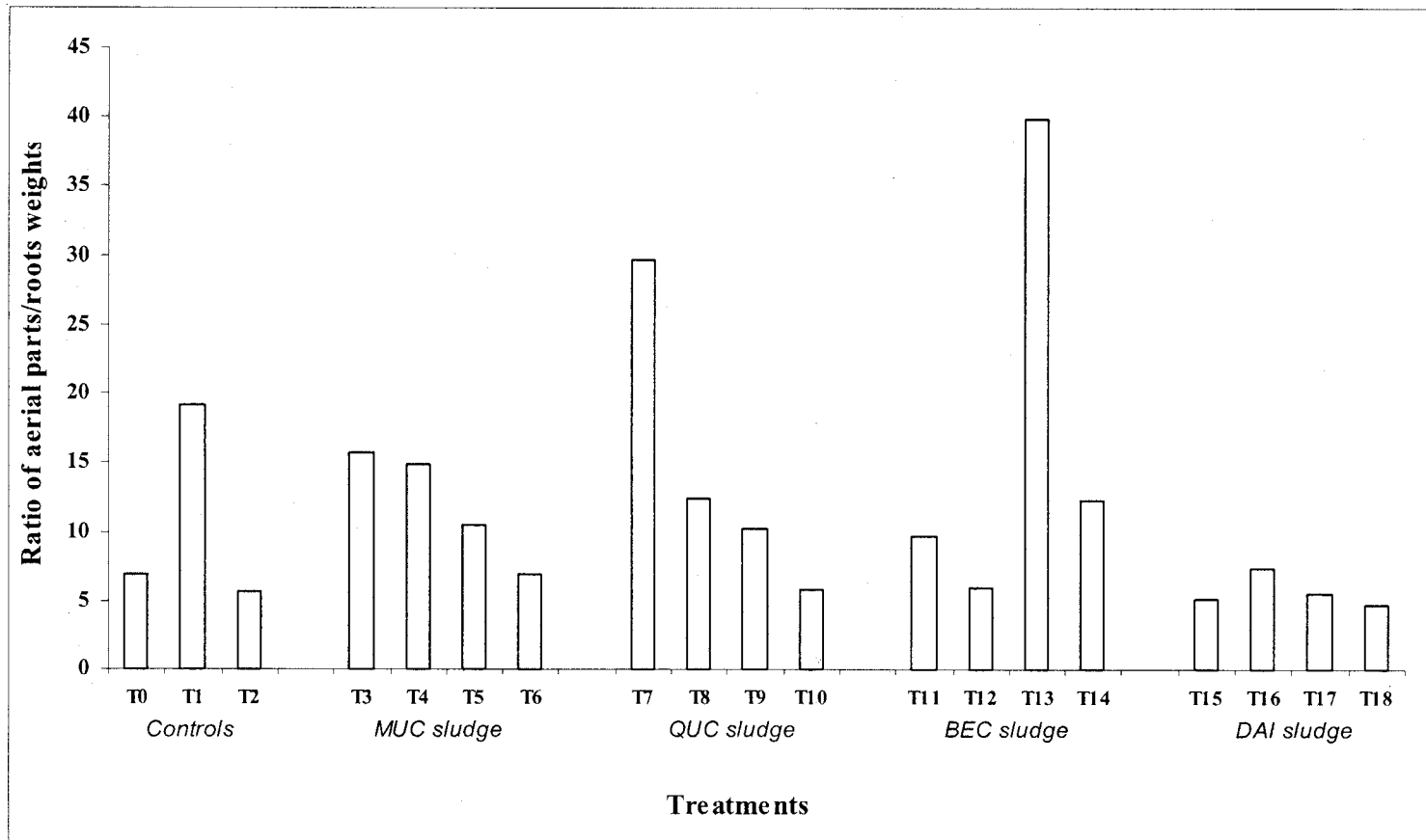
Conditions tested		Cu				Fe				Mn				Na				Zn			
		G	L	S	R	G	L	S	R	G	L	S	R	G	L	S	R	G	L	S	R
Control soil		3.44	26.7	1.56	11.0	57.0	162	86.9	392	7.41	22.1	2.92	12.7	13.9	235	44.2	1005	31.1	58.2	21.9	13.8
Chemical fertilizers	FER-80	2.88	19.3	3.91	6.80	44.9	211	76.9	251	6.52	25.7	2.39	6.76	4.99	212	52.2	898	23.9	39.1	5.07	9.74
	FER-160	2.36	16.7	4.20	10.3	46.3	280	78.9	305	7.05	33.8	2.97	8.50	5.96	228	63.3	918	23.1	45.0	7.77	9.33
MUC sludge	NDE-80	2.84	15.4	4.36	15.0	45.5	226	75.2	293	5.86	18.8	1.60	7.03	5.45	237	56.6	1132	26.0	41.7	8.94	11.7
	NDE-160	2.56	17.6	10.5	9.92	45.9	265	88.7	229	5.48	21.9	2.08	5.42	5.18	213	167	839	27.1	47.4	12.0	9.64
	DEC-80	3.09	19.3	7.06	5.52	55.8	214	76.2	260	6.37	35.9	2.37	6.77	7.80	213	45.1	785	28.3	49.6	8.65	8.84
	DEC-160	3.11	23.0	3.19	9.66	48.1	224	76.6	259	6.47	41.7	2.67	6.63	6.89	199	14.1	706	27.9	50.7	9.79	11.8
											● ■	■			□						
QUC sludge	NDE-80	2.59	21.8	0.45	8.83	45.1	218	77.7	328	5.67	23.1	1.67	6.65	9.36	225	51.2	1245	26.3	43.1	6.32	10.6
	NDE-160	3.16	23.2	6.92	8.84	47.6	253	73.0	238	5.87	23.7	1.95	5.81	9.27	225	26.2	961	27.2	60.9	11.4	8.79
	DEC-80	2.76	15.4	2.54	5.52	50.9	212	83.9	257	6.37	34.1	2.65	6.21	17.8	205	148	1201	28.9	42.0	7.99	6.16
	DEC-160	3.23	18.6	3.05	6.10	51.1	222	79.7	247	6.99	36.6	3.60	6.88	9.12	176	20.7	763	29.0	55.1	11.5	9.38
				●							■	■							●	●	
BEC sludge	NDE-80	2.91	21.8	3.21	10.0	49.1	236	82.9	265	5.83	25.7	2.24	6.80	8.70	211	30.9	850	27.3	49.0	11.6	14.1
	NDE-160	3.08	19.4	9.86	10.9	50.8	252	79.2	271	6.69	45.1	3.21	7.98	6.14	187	17.6	721	27.8	51.0	11.6	11.8
	DEC-80	2.53	15.6	3.65	10.8	44.9	209	79.1	198	6.35	42.6	3.24	6.84	5.90	166	29.3	699	23.3	38.1	6.89	8.88
	DEC-160	2.42	19.8	2.79	10.9	45.5	190	77.5	244	5.86	58.6	2.56	7.90	7.36	155	26.0	740	22.1	50.2	6.46	11.7
		□				□					● ■				□			□			□
DAI sludge	NDE-80	4.52	23.6	2.59	11.4	63.5	179	79.3	319	8.36	30.4	3.31	8.89	7.25	202	29.3	578	40.3	72.4	24.3	15.6
	NDE-160	3.92	20.9	7.01	8.65	50.9	190	77.9	221	7.69	43.1	3.98	7.24	7.42	202	21.6	514	33.7	81.2	31.1	21.0
	DEC-80	3.52	25.1	16.3	21.3	65.1	167	87.7	241	7.79	37.1	4.45	8.09	8.29	166	14.9	527	33.9	79.5	34.2	32.8
	DEC-160	3.33	13.5	2.41	11.5	71.4	176	80.7	252	8.41	55.8	6.64	10.6	11.1	185	30.7	480	36.1	70.2	28.7	22.0
											● ■	● ■			□						

Table 3.7 Bioaccumulation of non-essential metals in four parts of maize (G: grains, L: leaves, S: stalks, R: roots), in mg/kg. Dark and open circles (●, ○) refer respectively to significant (Pr>F less than 0.05) increasing or decreasing effect of sludge dose. Dark and open squares (■, □) indicate respectively significant (Pr>F less than 0.05) increasing or decreasing effect of decontamination

Conditions tested	Al				Cd ^a				Cr				Ni				Pb			
	G	L	S	R	L	G	L	S	R	G	L	S	R	G	L	S	R			
Control soil	0.59	156	21.8	520	<LD ^b	0.36	4.55	0.76	1.97	0.63	4.11	<LD	1.79	<LD	1.87	1.92	<LD			
Chemical fertilizers	FER-80	<LD	188	8.98	299	0.16	0.17	4.65	0.58	0.67	0.30	3.92	<LD	0.43	0.57	2.30	1.50	1.28		
	FER-160	2.62	247	9.75	377	0.16	0.17	4.35	0.64	1.17	0.31	3.48	<LD	1.42	0.30	2.23	0.80	<LD		
MUC sludge	NDE-80	2.99	228	10.5	372	0.16	0.25	4.93	0.54	1.04	0.33	3.85	<LD	<LD	0.30	1.93	1.17	<LD		
	NDE-160	2.13	268	23.7	252	0.16	0.17	4.57	3.38	1.03	0.51	3.39	6.81	<LD	<LD	3.02	1.05	<LD		
	DEC-80	3.53	208	9.99	263	0.16	0.20	4.41	0.68	0.86	0.67	3.91	<LD	<LD	0.27	2.92	1.49	<LD		
	DEC-160	<LD	227	8.25	257	0.16	0.17	4.58	0.51	1.54	0.37	4.85	<LD	2.82	<LD	2.11	0.97	<LD		
QUC sludge	NDE-80	5.54	218	8.46	389	0.19	0.23	4.43	0.57	0.99	0.39	4.04	<LD	0.97	0.15	1.58	1.97	1.35		
	NDE-160	3.74	254	9.08	251	0.27	0.17	4.45	0.44	1.06	1.04	4.54	1.24	<LD	<LD	2.96	1.83	<LD		
	DEC-80	3.74	202	10.7	309	0.16	0.18	5.87	0.98	1.27	0.62	4.40	2.69	0.46	1.69	1.95	0.41	<LD		
	DEC-160	2.98	195	9.49	260	0.19	0.31	4.69	0.62	1.21	0.84	3.56	0.78	<LD	<LD	2.30	<LD	<LD		
BEC sludge	NDE-80	2.81	242	18.2	319	0.12	0.27	5.34	1.03	1.88	0.43	4.04	1.60	2.49	<LD	1.93	1.73	3.42		
	NDE-160	7.69	243	11.2	310	0.16	0.20	5.39	0.78	1.35	0.45	4.09	2.27	<LD	0.32	2.14	<LD	<LD		
	DEC-80	5.22	184	10.7	174	<LD	0.13	4.59	0.62	0.94	0.42	3.42	1.64	<LD	<LD	3.20	<LD	<LD		
	DEC-160	3.27	154	13.6	258	0.16	0.97	4.96	1.32	1.23	0.40	3.61	<LD	<LD	0.35	2.00	3.98	<LD		
			□		□	□							□							
DAI sludge	NDE-80	9.13	162	6.44	458	0.16	0.14	3.13	0.36	1.29	0.47	3.31	<LD	2.29	0.98	1.50	<LD	<LD		
	NDE-160	2.24	165	7.78	274	0.16	0.11	2.79	0.41	0.89	0.40	3.47	2.07	<LD	0.55	1.57	1.49	<LD		
	DEC-80	4.08	135	7.29	305	0.17	0.11	2.85	0.62	0.97	0.33	3.50	3.37	1.42	<LD	2.26	1.82	0.84		
	DEC-160	3.14	128	8.37	401	<LD	0.19	2.72	0.70	0.96	0.45	3.80	<LD	<LD	0.70	1.47	<LD	<LD		

a: Cadmium was detected only in leaves; b: LD means limit of detection.

Figure 3.1 Biomass/roots formation at harvest as affected by soil amendments

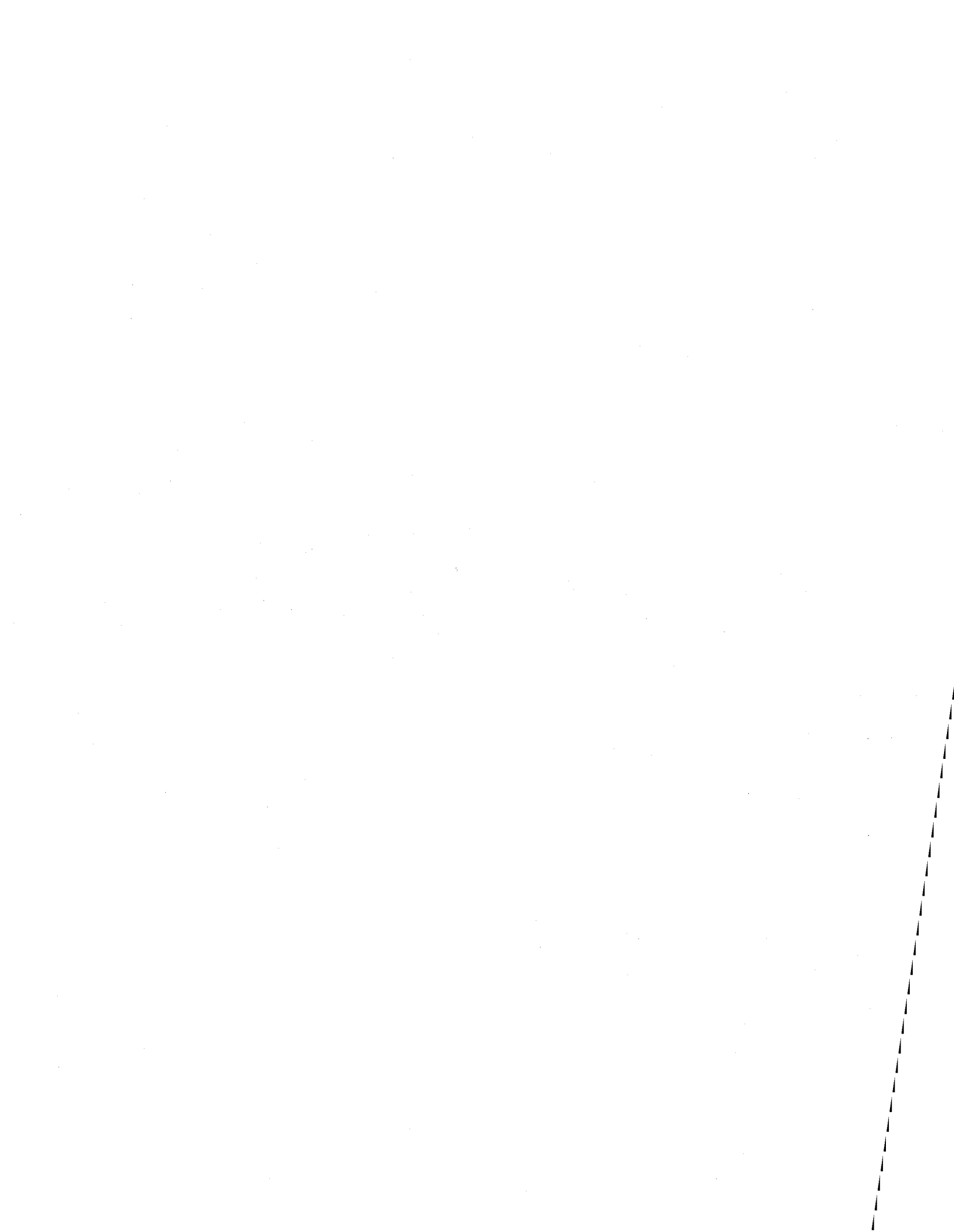




CHAPITRE IV

4 DÉCONTAMINATION DES BOUES D'ÉPURATION DOPÉES EN Cd, Cu ET Zn : QUALITÉ DES BOUES ET RÉPARTITION DES MÉTAUX DANS LE SYSTÈME "SOL-PLANTE-EAU"

Le Chapitre 4 est constitué de l'article suivant : Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) **Decontamination of sewage sludge spiked with Cd, Cu and Zn: Sludge quality and distribution of metals in the "soil-plant-water" system.** *Can. J. Plant Sci.* (soumis le 04 octobre 2006).



BARRAOUI ET AL. – METAL PARTITIONING IN
DECONTAMINATED SEWAGE SLUDGE

**Decontamination of sewage sludge spiked with Cd, Cu and Zn:
Sludge quality and distribution of metals in the “soil-plant-water” system**

Driss Barraoui ^a, Jean-François Blais ^{a*}, Michel Labrecque ^b

^a *Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,
490, rue de la Couronne, Québec, (Québec), G1K 9A9, Canada*

^b *Institut de recherche en biologie végétale (IRBV),
4101, rue Sherbrooke Est, Montréal (Québec), H1X 2B2, Canada*

* Corresponding author

Tel: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

E-mail: blaisjf@ete.inrs.ca

October, 2006

4.1 Abstract

The efficiency of a novel chemical leaching process at decontaminating sewage sludge emanating from two types of wastewater treatment plants was studied. The samples were taken from a physico-chemical sludge from the Montreal WTP (MUC) and a biological sludge from the Becancour WTP (BEC). Both sludges were spiked with Cd, Cu, Zn or a mixture of these metals. Maize (*Zea mays L.*) was grown under greenhouse conditions in soil supplemented with non-decontaminated, decontaminated or decontaminated-washed sludges. Results showed that despite an initial metallic concentration (Cd + Cu + Zn) of 8200 mg kg⁻¹, a decontamination rate of 80 to 85% was possible. Individual metal removal was between 77 to 89%, such that Cd removal < Cu removal < Zn removal. The fractional distribution of metals differed between MUC and BEC sludges as a result of differences in the production process, stabilization and the initial metal concentration. In MUC sludge, only Cu partitioning was influenced by spiking, decontamination and washing. Cd, Cu and Zn were found either linked to Fe oxide, organic matter, carbonate or were in their crystalline phase in the MUC sludge. In the BEC sludge, metals were either held by Fe oxide or were in their crystalline phase. Spiking, decontamination and washing also influenced the metal-sludge mixture added to the soil. Following sludge application, the metals tended to remain in the soil.

Keywords: Sludge; Decontamination; Metals; Leaching; Greenhouse; Maize

4.2 Introduction

The treatment of domestic and industrial wastewaters results in the production of large quantities of sewage sludge. One of the most common sewage sludge management methods is their valorisation in agriculture (EEA 1999; USEPA 1999). However, the contamination of these organic residues by toxic metals like Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, is a major obstacle to this practice (USEPA 1990; Duvaud *et al.* 1999). In fact, various studies carried out around the world show that a significant portion of domestic sewage sludge contains toxic metal concentrations higher than the prescribed limits for organic fertilizers (Lester *et al.* 1983; Smith and Vasiloudis 1991; Vasseur *et al.* 1999). Certain toxic metals present in municipal sludge may threaten crop yields, long term soil quality, cattle and wildlife health, and eventually human health (Planquart *et al.* 1999; Bergkvist *et al.* 2003; Speir *et al.* 2003).

Conventional sludge treatment techniques, such as aerobic and anaerobic stabilization, are inefficient in removing toxic metals (Spinosa and Vesilind 2001). Several chemical processes have been studied for solubilization of toxic metals from sewage sludge including inorganic (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) and organic (CH_3COOH) acid treatment (Naoum *et al.* 1998, 2001), extraction using chelating agents such as ethylenediamine-tetra-acetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA) (Lo and Chen 1990; Fytianos *et al.* 1998), oxidizing agents (Ito *et al.* 2000; Yoshizaki and Tomida 2000) and ion exchange (Cornwell *et al.* 1980). Microbial leaching processes, involving ferrous sulphate or elemental sulphur as energy sources, were used to remove heavy metals from sewage sludge (Blais *et al.* 1992; Xiang *et al.* 2000; Lombardi *et al.* 2001).

Recently, a new chemical leaching process (METIX-AC) was developed and tested at the Montreal wastewater treatment plant (Mercier *et al.* 2002). During this process, the sewage sludge is acidified at a pH between 2 and 3 and the oxidants (ferric sulphate or chloride and hydrogen peroxide) are added to the sludge in specific concentrations (Blais *et al.* 2004).

The purpose of the present work is to study the chemically-based METIX-AC process for sludge decontamination efficiency. Two different sewage sludge types were purposely spiked with one, or a mixture, of the three following metals : Cd, Cu or Zn. It should be noted that the enrichment

of sewage sludge (spiking) with heavy metals for experimental purposes is a widely used technique (McLaren and Clucas 2001). More specifically, this study aims to demonstrate the efficiency of the METIX-AC process in the decontamination of highly contaminated sludge, and to compare the mass balance of metal distribution in the water-plant-soil system on a short-time scale, following a soil application of contaminated versus decontaminated sludge. Sludge addition to the soil caused the bioaccumulation of nutrients and metals in maize. It also led to the eventual contamination of drainage water. These effects are presented in a separate paper.

4.3 Material and methods

4.3.1 Selection of soil and sludge

A sample of top soil, obtained from the Montreal Botanical Garden was sieved prior to use in order to obtain uniform seed size of ≤ 1 cm diameter. The granulometric analysis (data not shown) revealed that this soil is loamy sand according to the USDA classification (Bonneau and Souchier 1994). The soil pH is 6.3 (Table 1), is rich in organic matter (12.6%) and has an estimated cationic exchange capacity of around 25.8meq/100g (data not shown). Analysis of speciation of metals revealed that, in general, most of the native-soil metals were bound to the crystalline phase, except for Cu which was distributed between organic and crystalline phases (data not shown).

Two municipal sewage sludges were collected from two WTP_s located in the province of Quebec (Canada). One sample was a non-digested physico-chemical sewage sludge obtained from the Montreal Urban Community (**MUC**) - WTP. The other sample, obtained from the Haute-Bécancour (**BEC**) - WTP was a biological sewage sludge which was aerobically digested and issued from sequential biological reactors. The metal content of soil and sludge are presented in Table 1. Additional information concerning the nutrient content of soil and sludge can be found in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006).

4.3.2 Sludge spiking procedure

In order to verify the efficiency of the METIX-AC process (described below) in removing metals from highly charged biosolids, the two sludges (**MUC** and **BEC**) were purposely spiked with one, or a mixture, of three metals, namely Cd (as cadmium nitrate), Cu (as copper chloride) or Zn (as zinc chloride). These metals were chosen because they are commonly found in municipal sewage sludge (USEPA 1990). Cadmium nitrate was selected as Cd source, knowing the limited amount of NO_3^- that could contaminate sludge. The mentioned inorganic salts were added to sludge to reach nominal concentrations of 100, 3 000 and 5 000 mg kg^{-1} (dry weight basis) of Cd, Cu and Zn, respectively. Following the addition of exogenous metals and before the application of the METIX-AC process, the sludges were allowed to equilibrate to ambient temperature over 48 h, and were stirred intermittently.

4.3.3 Sludge decontamination and washing

Before treatment of sludge by decontamination and washing, volumes of 175 L of each spiked and non-spiked sludge were agitated in a 250 L capacity stirred-tank reactor during a 48 h period. Then, control samples (i.e., without treatment) were taken from spiked and non-spiked sludges, and conditioned by addition of a cationic polymer (Allied Colloids). They were then dewatered in a Beckman centrifuge (Allegra 6 model) at $3\,000 \times g$ during 15 min.

Other sludge samples from non-spiked and spiked sludges were treated by the METIX-AC process according to the details described in the patent (Blais *et al.* 2004). This process, which is based on chemical leaching of metals from sludge using sulfuric acid and strong oxidants (ferric chloride and hydrogen peroxide), has been successfully tested on a pilot scale at the MUC WTP (Mercier *et al.* 2002). Briefly, volumes of 175 L of both spiked and non-spiked sludges, were chemically treated using the mentioned reactants (H_2SO_4 , FeCl_3 and H_2O_2) during a 4 h period, in a 250 L capacity stirring tank reactor.

As was the case for the control samples, the treated sludges were conditioned and dehydrated according to the procedure described above. Decontaminated sludges are strongly acid ($\text{pH} < 3$). Consequently, hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) was added to these biosolids just before being mixed with soil, in order to adjust their pH to about 7.0 (Table 1).

An additional step of sludge washing followed the decontamination process, in the cases of non-spiked and fully spiked sludges where there was concomitant addition of Cd, Cu and Zn. Due to experimental limitations, sludges spiked with individual metals were only decontaminated by the METIX-AC process, but were not subject to washing. The objective of this additional step was to test the effect of washing on the removal of metals which would likely remain clustered inside the interstitial water of decontaminated sludge. The washing step was carried out by adding tap water to the dewatered sludge. The volume of water used was equivalent to the quantity of the liquid phase removed by centrifugation. The mixture of sludge and water was mixed during a 10 min period and then was dewatered by centrifugation in the conditions previously described.

It should be noted that, due to experimental and laboratory limitations, only one batch from each sludge was used during the procedures of spiking, decontamination and washing. Therefore, a

large amount of sludge (175 L of each) was used instead of multiple small volumes. However, analyses of sludge and soil for determination of total solids as well as of total concentration and speciation of metals were performed in triplicata.

4.3.4 Speciation of metals

Fractional speciation of metals in soil and sludge, both non-spiked and fully spiked, was performed following a modified method of the procedure of Tessier *et al.* (1979). Specifically, six fractions of metals were extracted: exchangeable, bound to carbonates, bound to Mn oxides, bound to Fe oxides, bound to organic matter and linked to the crystalline phase.

4.3.5 Codification of sludge amendments

In order to simplify the nomenclature of sludge amendments, the following codes are used in the text and in the corresponding tables :

CON, DEC, WASH: non-spiked sludge which is respectively non-decontaminated, decontaminated or decontaminated-washed;

Cd-CON, Cd-DEC: Cd-spiked sludge which is respectively non-decontaminated or decontaminated;

Cu-CON, Cu-DEC: Cu-spiked sludge which is respectively non-decontaminated or decontaminated;

Zn-CON, Zn-DEC: Zn-spiked sludge which is respectively non-decontaminated or decontaminated;

Mix-CON, Mix-DEC, Mix-WASH: sludge spiked with a mixture of Cd, Cu and Zn, and which is respectively untreated, decontaminated or decontaminated-washed.

Given that two sludges (MUC and BEC sludges) are tested, the experiment consisted of a total of 24 different sludge treatments.

4.3.6 Experimental design

The present experiment involved the cultivation of maize (*Zea mays*) in greenhouse-controlled conditions over a period of fourteen weeks. Details concerning the agronomic details of this study can be found in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006).

Two controls were considered, namely a non-amended soil (**Soil**), and a chemically fertilized soil (**FER**). The following chemicals were mixed together in order to provide respectively N, P and K in sufficient amounts as required for optimal maize growth: ammonium nitrate (34-0-0), triple super-phosphate (0-46-0) and potassium sulfate (0-0-50). Hence, the experiment consisted of a total of 26 different treatments (the 24 sludge amendments listed above plus two controls) which were replicated five times. Thus, the experimental design chosen was a partially randomized block with a total of 130 pots.

4.3.7 Preparation of soil-sludge mixtures

Once all types of sludge, spiked, unspiked, non-decontaminated, decontaminated and decontaminated-washed, were ready to use, they were handled at 4°C inside a refrigerated chamber during two weeks before soil-sludge mixtures were performed.

Plastic pots were used in this experiment. They had the following measurements : 29.5 cm upper diameter, 30 cm height, and a loading capacity of 7-8 kg. Each pot was first lined with a layer of gravel to facilitate water percolation, and then it was filled to about one third of its height with soil. Control pots (those designated for (**Soil**) and (**FER**) treatments), were fully filled with soil only. Regarding organic amendments, 45 g (dry weight) of a given sludge was combined with a weighed portion of soil, and then the 2 kg soil-sludge mixture was spread on the surface of the soil already in the pot.

4.3.8 Irrigation and water sampling

To ensure plant irrigation requirements, tap water was delivered by a programmed computer-drip system. More details regarding schedules for the irrigation of maize are given in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006). Each pot received the same amount of water throughout the experiment, and conditions were rigorously controlled such that the water requirements of plants were satisfied. A “control drip” was continuously let into a separate container for two purposes: first, to check the exactitude of data collected from the previously mentioned computer-drip system regarding the amount of entering water, and second to collect a representative sample of irrigation water (which was then stored at 4°C) for the analysis of metal content.

For the collection of percolating water, a plastic container was hung under each pot of culture. Pots were placed in plastic saucers. These plastic saucers were side-pierced, and a pipe was inserted into the resulting holes. This handmade system allowed leaching water from each pot to drop into the saucers, then into the hanging plastic containers. Twice a week, leaching water volumes were measured with a graduated cylinder. Following the leaching water quantification, aliquots were sampled in polyethylene bottles, and stored immediately at 4°C. To constitute a composite sample, aliquots of drained water taken during three consecutive weeks were mixed to the corresponding leaching water volume mentioned above. At the end of each period, the collected composite samples of leaching water and sampled irrigation water were filtered through a Whatman 934-AH membrane, and filtrates were subsequently analyzed for metal content. Many other measurements were performed on these samples of waters; they are given in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006).

4.3.9 Calculation of the mass-balance of tested metals

To establish the mass-balance of Cd, Cu and Zn, inputs of these metals in soil, sludge and irrigation water and their output into leaching water and plants were analytically quantified. Finally, by subtracting the total output of metals in drainage water plus that in the whole plant from the corresponding total input (from soil plus sludge plus irrigation water), the total quantity of metals remaining in soil was estimated.

Given the concentrations of metals in the soil, computation gives the total quantity of soil present in each pot, which is approximately 8 kg dry weight. Total amounts of soil that were initially introduced in pots were exactly weighed at the beginning of experiment. Similarly, total input of metal from the 45 g (dry weight) of sludge was calculated by considering each metal concentration. The amounts of metals entering the system from irrigation water were quantified based on the total volume of irrigation water the concentration of metals.

Total outputs of metals in drainage water were calculated in the same manner as for irrigation water : by taking into account the volume of leachates and the concentrations of metals at each period of the experiment. Summation of these partial quantities gives the total leachate of metals in the drainage water for the entire duration of the experiment.

Plant samples were harvested after 14 weeks of growth. Each plant was separated into four different parts (roots, stalks, leaves and spikes), which were then oven dried overnight at 105°C before their mass was recorded. Following that, the concentrations of Cd, Cu and Zn were determined in each maize part. More details regarding plant sampling and analysis of several other elements in maize plants are given in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006).

4.3.10 Analytical

The measurements of the soil and sludge pHs were taken using a Fisher ACUMET model 915 pH-meter equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode and an Ag/AgCl reference cell. For this purpose, suspensions of soil-water and sludge-water were prepared and stored overnight before pH determination. The metal content (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) as well as P and K contents in sludge and soil were measured after acid digestion (method No. 30301; APHA *et al.* 1999), using a Varian ICP-AES, Vista model. Certified samples called RTS-3 (CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) were also digested. Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalog number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, Quebec) to ensure conformity between measurement apparatus. Detection limits for Cd, Cu and Zn in soil and sludge were 0.03, 0.12 and 0.18 mg kg⁻¹, respectively. In the case of leaching water, limits were equal to 0.02, 0.3 and 0.2 µg L⁻¹, respectively for Cd, Cu and Zn. The detection limits for Cd, Cu and Zn in plant parts were respectively 0.04, 0.27 and 0.09 mg kg⁻¹.

4.3.11 Statistical analysis

A one-way analysis of variance (ANOVA) was simultaneously done on all 26 samples. The objective was to test the significance of the effect of sludge amendments on all measured variables, in comparison to the controls. In another case, both controls were omitted, and three-way analyses of variance (ANOVA) were performed on the variables, in order to test the significance of the following effects: sludge type (MUC or BEC), spiking with metal(s) (none, +Cd, +Cu, +Zn or +Mix) and treatment : sludge decontamination and washing. The effect of decontamination was tested for all origins and levels of spiking, but the effect of washing concerned only non-decontaminated sludge samples which were not spiked and those which were fully-spiked (+Mix). Sludges spiked with an individual metal (Cd, Cu or Zn) were excluded from statistical analysis of the sludge washing effect, because they were only decontaminated, and not washed. Overall, when effects were found to be significant, means were compared using Tukey-Kramer's comparison tests and groupings of sludge were given. All statistical analyses were performed with a significance level of $P \leq 0.05$, and by using the SAS system : Statistical Analysis Software (SAS 1989).

4.4 Results

4.4.1 Effects of sludge decontamination

Cd, Cu and Zn were significantly reduced following decontamination of all sludges (Table 1). Thus, respectively 38%, 45% and 52% was extracted from non-spiked MUC sludge, while removal of these metals from non-spiked BEC sludge was in the range of 70% to 74%. The concentration of Fe is significantly increased in both decontaminated sludges by 13% to 20% because this metal is added (as ferric chloride) to sludge during the application of the METIX-AC process.

In the cases of Cd, Cu and Zn, adding a metal to MUC and BEC sludges, either individually or in a mixture, led to a significant and appreciable increase of its own removal. Hence, MUC sludge spiking led to a solubilization of the metal added, and led to removals equal to 84-88% (Cd), 78-79% (Cu) and 79-81% (Zn). Similarly, spiking of BEC sludge led to an extraction of the added metal of around 86-88% (Cd), 81% (Cu) and 89% (Zn).

4.4.2 Effects of sludge washing

In general, metal concentrations in sludge were reduced following washing treatment. For example, washing the decontaminated BEC sludge led to a further reduction of the Zn level by 12% in the absence of any spiking and by more than 58% in the case of the fully pre-spiked BEC sludge. Similarly, 42% and 45% of Cd and Zn, respectively, were removed from decontaminated fully spiked MUC sludge by the process of washing.

4.4.3 Metals speciation in MUC sludge

Figure 1a shows that in non-spiked, non-decontaminated MUC sludge, Cd was mainly held by Fe oxide (53%), crystalline phase (33%) and organic matter (9%). Meanwhile, 71% and 28% of Cu were linked respectively to organic matter and crystalline phase (Fig. 1b). Up to 55%, 23% and 11% of Zn were held respectively by Fe oxide, crystalline phase and carbonates (Fig. 1c).

In spiked, non-decontaminated MUC sludge, 57% of Cd was still mainly held by Fe oxide, while its content in crystalline phase decreased to 3%. Carbonate and Mn oxide fractions increased and

reached respectively 26% and 10% (Fig. 1a). The fractional distribution of Cu was reversed because of spiking. That is, organic matter holds only 21% of this metal versus 78% which was linked to the crystalline phase (Fig. 1b). Similarly to Cd, fractions of Zn linked to carbonate and Mn oxide increased in spiked, non-decontaminated MUC sludge and reached respectively 43% and 15%, while Fe oxide content decreased to 37% and crystalline phase content represents no more than 4% (Fig. 1c).

Figure 1a shows that, in contaminated-washed non-spiked MUC sludge, Cd was mainly held by crystalline phase (50%), Fe oxide (35%) and carbonate (8%). Meanwhile, Cu was equally distributed between crystalline phase (45%) and organic matter (44%) and about 8% was linked to Fe oxide (Fig. 1b). As seen in Figure 1c, Zn was principally held by crystalline phase (53%), Fe oxide (22%), carbonate (17%) and Mn oxide (6%).

When MUC sludge was spiked with metals prior to its decontamination-washing, Cd was distributed between five of the six fractions considered (Fig. 1a): 34% in carbonate, 21% in Fe oxide, 19% in exchangeable, 16% in crystalline phase, and 8% in Mn oxide. About 56% of Cu was linked to organic matter, while 24%, 10% and 6% of that metal linked to crystalline phase, carbonates and exchangeable (Fig. 1b). Similarly to Cd, Zn was distributed among four fractions (Fig. 1c), namely carbonate (37%), crystalline phase (29%), Fe oxide (19%) and Mn oxide (12%).

4.4.4 Metals speciation in BEC sludge

It is shown in Figure 2a that in non-spiked, non-contaminated BEC sludge, Cd was mainly held by Fe oxide (44%), crystalline phase (30%) and carbonate (17%). Figure 2b indicates that Cu was linked to crystalline phase (61%), organic matter (31%) or carbonate (6%). Fig. 2c also shows that Zn was distributed among Fe oxide (53%), crystalline phase (19%) and carbonate (17%).

In spiked, non-decontaminated BEC sludge, the fractional distribution of Cd, Cu and Zn was slightly different. Up to 48%, 26% and 14% of Cd was linked respectively to Fe oxide, carbonate and crystalline phase (Fig. 2a). Up to 60%, 27% and 12% of Cu was held by crystalline phase, organic matter and carbonate, respectively (Fig. 2b). Zn was mostly linked to Fe oxide (46%),

while an increase was noted in the carbonate fraction which reached 30%, whereas crystalline phase dropped to 10% (Fig. 2c).

Following decontamination-washing of non-spiked BEC sludge, 54% and 40% of Cd was found respectively in crystalline phase and Fe oxide (Fig. 2a). Up to 67% of Cu was held by crystalline phase, while 20% and 11% were respectively linked to organic matter and Fe oxide (Fig.2b). In Figure 2c, it is shown that Zn was found in Fe oxide (45%) in crystalline phase (38%), and to a lesser extent in carbonate (9%) and in Mn oxide (7%).

When BEC sludge was spiked with metals prior to its decontamination-washing, Figure 2a indicates that 68% of Cd was linked to Fe oxide. Most of the Cu was found in crystalline phase (69%), and then 18% and 11% of the metal were detected respectively in organic matter and Fe oxide (Fig. 2b). It can be seen from Figure 2c that 49%, 19%, 17% and 13% of Zn were held respectively by Fe oxide, crystalline phase, carbonate and Mn oxide.

4.4.5 Inputs of Cd, Cu and Zn

Whether sludge was spiked or insufficiently decontaminated, its application to soil did not greatly affect the native concentration of the following metals : Al, Cr, Fe, Mn, Ni and Pb. However, the concentration of tested metals Cd, Cu and Zn increased significantly, especially in the case of spiked sludge (Table 1). Calculations performed on the novel concentration of metals in the 2 kg soil-sludge mixture revealed a 9 to 11 fold increase of Cd concentration in soil occurred following the use of spiked, non-decontaminated sludge. A two-fold increase of Cu levels in soil was noted with non-spiked, non-decontaminated BEC sludge, since the latter initially contained high amounts of Cu ($1\,520\text{ mg kg}^{-1}$). After spiking MUC and BEC sludges with Cu, metal concentration in soil increased four times. The Zn level in soil was doubled when using both of the non-spiked, non-decontaminated sludges ($\text{Zn} > 450\text{ mg kg}^{-1}$ in sludge, against 14.8 mg kg^{-1} in soil), and increased by eight times when using both spiked, non-decontaminated sludges.

Our calculations were not only based on the amount brought by the sludge amendments but took into account the total quantity of a given metal present in the whole pot, consisting of original soil plus sludge. Such calculations revealed that the total input of Cd varied from 1.80 to 7.18 mg

pot⁻¹ (Table 2), while that of Cu ranged from 159 to 314 mg pot⁻¹ (Table 3) and that of Zn ranged from 96.8 to 330 mg pot⁻¹ (Table 4). The contribution of irrigation water was very low (Cd and Zn < 1%; Cu < 4.4%).

Decontamination decreased Cd, Cu and Zn inputs from sludge respectively by 45-49%, 30-32% and 37-50%. However, significant decreases in metal inputs were noted only in specific cases following sludge decontamination. Cd input was significantly decreased in both sludges previously spiked with Cd, both individually and in the metal mixture (Table 2). Cu input was significantly decreased in the case of MUC sludge spiked with Cd, both individually and in the metal mixture, and in the case of all BEC sludge types (Table 3). Zn input was significantly decreased in all MUC sludge types as well as in the BEC sludge previously spiked with Cu, Zn and metal mixture (Table 4). All the significant reductions which were observed in the total inputs of metals are directly related to the significant decreases that decontamination had on a given sludge (Table 1).

The significant effects of sludge washing treatment on the total input of metals were related to a few treatments only. Tables 2, 3 and 4 respectively show that Cd, Cu and Zn inputs were significantly increased if non-spiked MUC sludge was washed prior to its use. In contrast, Cd and Zn inputs could be significantly lowered if decontaminated MUC sludge spiked with metal mixture was washed prior to its mixture with soil (Tables 2 and 4).

4.4.6 Outputs of Cd, Cu and Zn

Tables 2, 3 and 4 show that no more than 1% of the tested metals was accumulated by the plants or found in the leaching water. Exceptionally, 2.6% of Zn accumulated in plants. Also, no significant effects of sludge decontamination and washing on the quantities of Cd and Cu in drainage water, nor on Zn in plants were noticed. Table 2 shows a significant decrease in decontamination for Cd in plants in the cases of MUC and BEC sludges previously spiked with that metal (individually or in mixture), as well as for Cu in plants (Table 3).

To illustrate the distribution of Cd, Cu and Zn in the “soil-plant-water” system, it was necessary to compute the quantities (and then %) of these metals in soil, following chemical analysis of their content in plant and leaching water. Tables 2 and 3 show that more than 99% of Cd and Cu

remain in the soil. As mentioned before, a small but perceptible amount of Zn was detected in plants, and this explains why a slightly lower portion of metal is accounted for as output in soil, in comparison to Cd and Cu. Decontamination and washing of sludge had exactly the same effects on the total outputs of metals as on their total inputs.

4.5 Discussion

In the present study, it was shown that by using METIX-AC process, it is possible to significantly decrease the concentration of several metals in sewage sludge. One of the advantages of decontaminating sludge can be illustrated in the case of BEC sludge, which contains an initially high Cu level ($1\,520\text{ mg kg}^{-1}$), and which largely exceeds the upper limit of 757 mg kg^{-1} fixed by Quebec's legislation (Table 1). This limitation makes BEC sludge unsuitable for agricultural use. Following decontamination, the Cu level is significantly lowered to a level that permits a safe application of sludge on soils. Even in sludge with a total Cu load of about $3\,000\text{ mg kg}^{-1}$, METIX-AC was able to remove the majority of this metal, and hence to classify decontaminated sludge as potentially usable in agriculture. During this study, a lot of care was taken in controlling the operational parameters influencing the solubilization of metals from sludge (especially Cu), namely low pHs and high ORP (oxidoreduction potential) (Mercier *et al.* 2002; Blais *et al.* 2004).

Decontamination appears to remove more Zn than Cu and more Cu than Cd, especially from MUC sludge. This trend is similar to the findings of Chipasa (2003), which indicated that during biological wastewater treatment, metals leach in the order: $\text{Cd} < \text{Cu} < \text{Zn}$. However, this ranking disappears when MUC sludge is spiked with metals prior to decontamination. In the case of BEC sludge, whether spiked or not, removal of Cd, Cu and Zn does not show any clear ranking, since the respective percents of extraction of these metals are similar. Moreover, for the same type of sludge, removal of a given metal was higher in the case of BEC than MUC sludge.

When spiking sludge with one metal or the metal mixture, the performance of METIX-AC seems to be increased. This trend is comparable to results obtained during the biological wastewater treatment whereby the extent to which metals are removed is proportional to their initial concentration in the influent wastewater (Chipasa 2003). Indeed, our data showed that, for a total initial load of metals ($\text{Cd} + \text{Cu} + \text{Zn}$) equal to 910 mg kg^{-1} , total removal accounts only for 49% reduction, while it reaches 74% with an initial metallic load of $1\,980\text{ mg kg}^{-1}$. When spiking sludge with the metal mixture, and then elevating the initial metallic charge to $8\,200\text{ mg kg}^{-1}$, decontamination reduced the level of metals by up to 86%. Moreover, washing a decontaminated

sludge resulted in a further removal of metals by more than 45%. This value increased when sludge was highly pre-spiked.

The results of this study show that, in both MUC and BEC sludges, and independently of spiking and decontaminating-washing, Cd and Zn were mainly held by at least one of the following fractions: Fe oxide, crystalline or carbonate, while Cu is principally linked to organic matter or crystalline phase.

Comparatively, Ravishankar *et al.* (1994) found that in Quebec municipal sludge, Cu was mostly linked to residual fraction, while Zn was mainly held by organic matter. Unfortunately, the fractional distribution given by Ravishankar *et al.* (1994) corresponds to pooled data, without any distinction between categories of sludge (e.g., undigested versus digested).

Mehrotra *et al.* (1989) found that 75% of Cu was linked to organic, carbonate and sulfide fractions, while 50% of Zn was held by organic matter, in primary, secondary and digested sludges. Mehrotra *et al.* (1989) also revealed that Zn spiking, followed by an equilibration time of 24 h only, does not influence Cu and Zn forms in the range of 140 to 26 000 mg kg⁻¹.

McLaren and Clucas (2001) reported that spiking sludge with Cu generally does not affect the distribution of the different forms of that metal, while spiking sludge with Zn causes a significant increase in the proportion of the most soluble fractions of that metal.

The differences observed between MUC sludge and BEC sludge regarding the extent of metal removal and the speciation changes that were observed after decontamination and/or washing may be attributed to their different processing methods. MUC sludge is non-digested physico-chemical sludge, whereas BEC sludge is aerobically digested. This implies that if sludge has undergone a preliminary treatment like stabilization, the efficiency of the METIX-AC process would be influenced. The initial load of metals in sludge would also have an influence on the process.

It is well known that sludge amendments lead unavoidably to increased metal concentrations in the soil. In the conditions tested, the concentrations of many metals (Al, Cr, Fe, Mn, Ni and Pb) in soil were not greatly affected. This is because sludge represented only about 2.7% of the soil-

sludge mixture. This limitation applies to a lesser extent to the tested metals (Cd, Cu and Zn). In other words, their concentration in soil was significantly changed. Addition of spiked sludge led unavoidably to excessively increased soil contamination by heavy metals. Increases of Cd, Cu and Zn concentrations in soil reached respectively up to 960%, 320% and 720%.

Hébert (1998) reported the maximum allowable charge of metals in Canadian soils to be legally 19, 62 and 200 mg kg⁻¹, respectively for Cd, Cu and Zn. Rough calculations performed on the current data indicated that with an annual spreading rate of 15 t ha⁻¹ of sludge that contains, for example 100 mg kg⁻¹ of Cd, it takes no more than 25 years to reach the mentioned maximum allowable charge in the soil currently considered. Decontaminating such sludge by METIX-AC prior to its use, should assure that the Cd maximum charge is not attained before 200 years following the first application.

In the conditions tested, it seemed that it was the sludge contribution, along with the corresponding metal content, that mostly governed the total input and output of Cd, Cu and Zn. The reason appears to be that the concentrations of tested metals in soil were far lower than those in the tested sludge. For example, the ratios of non-spiked, non-decontaminated sludge to soil were in the range of 7-13, 16-65 and 31-36, respectively for Cd, Cu and Zn.

The distribution and mobility of native and sludge-borne metals in soil profiles depend considerably on the experimental conditions. This statement explains how divergent the interpretation of results available in literature could be (Baveye *et al.* 1999). The current study shows that a great proportion of each of the three metals was retained in soil. One of the reasons for this high retention is probably the high organic matter content of the soil used, which immobilized metals. Yet, Cd and Cu seem to be slightly less mobile in soil than Zn, since more than 99% of those metals remained in soil, against approximately 97% of Zn. The low mobility of Cd in soil was, indeed, reported by Renella *et al.* (2004) and by Bergvist *et al.* (2003). The latter group found that after 41 years of sludge application, 92% of Cd was recovered in the top soil, while only 7% was detected in the upper 17 cm of the subsoil. In general, sludge-borne metals exhibit low mobility in soils. McBride *et al.* (1997) noted that after 15 years of sludge application, only 40% of Zn and Cu and less than 30% of Cd may leach from the top soil, and that Cu is less mobile than Cd. On the contrary, it was reported that sludge-borne Cd, Cu and Zn

may migrate downwards in the soil profile and reach depths of 75 cm, 30 cm and 45 cm, respectively (Baveye *et al.* 1999).

Interactions between metals play a major role in their availability and movement. For example, the presence of Zn was shown to notably limit phytoavailability of Cd (Adams *et al.* 2004) and to diminish its sorption on soil particles (Parkpian *et al.* 2000). Similarly, Gao *et al.* (1997) confirmed that a combination of Cu and Cd decreases Zn adsorption specifically at pH 6.5, and that Cd and Zn reduce Cu sorption at pH range 5-6, while Cd sorption decreases independently of the soil pH. In our case, given that pH conditions are close to those cited above, we noticed that there was no clear effect of Cd and Zn added from sludge on the aforementioned immobility of Cu in soil. As was the case for metal distribution and mobility, soil-metal interactions are interpreted differently by various authors. It has been suggested that the extractability ranks as: Cd > Cu > Zn (McBride 2002), and that the availability decreases in the order: Zn > Cu > Cd (Parkpian *et al.* 2002). On the other hand, Veeresh *et al.* (2003) stated that, soil affinity to metals ranks as: Cu > Zn > Cd because metal hydrolysis leads to competition for adsorption. In our case, the ranking proposed by Parkpian *et al.* (2002) seems to be the most plausible : mobility decreases as: Zn > Cu > Cd. This interpretation is also supported by the work of Labrecque *et al.* (1994) who found that Cd and Zn are more soluble in the soil solution and thus may accumulate more in plants than do other metals. Similarly, Labrecque *et al.* (1998) reported that it is difficult for plants to accumulate Cu because it remains in the top horizon in a relatively stable form (mainly held by inorganic matter). They also reported that Zn leaches easily or accumulates readily in plants because of its perceptible mobility in soils. Such statements seem to be conceivable to explain the trends currently observed.

It is well established that at low rate amendments, which is currently the case, sludge-borne metals tend to redistribute gradually in soil in a manner similar to that of native metals (Han *et al.* 2003). This probably explains why no great differences could be observed in the mobility of metals in sludge-amended versus non-amended pots. The results presented by McBride (2002) confirmed that it is often difficult to distinguish the bio-availability of sludge-borne Cd from that of the soil or that from other Cd sources.

Finally, one can state that the computation of mass-balance of heavy metals in soil is often not easy to perform, and this is due to inaccurate analytical methods of soil analysis (Baveye *et al.* 1999). It is for this reason that in our calculations, we did not analyze the soil after harvesting the plants. We simply estimated metal content of soil as the difference between total metal input from soil, irrigation water and eventually sludge, and outputs in plant and leaching water.

4.6 Conclusions

This study was an investigation of the potential of the METIX-AC process for decontaminating municipal sludge that was non-spiked and spiked with metals. Two sludges, MUC and BEC, were spiked with Cd, Cu and Zn or with a mixture of these metals prior to decontamination and washing. Non-decontaminated, decontaminated as well as decontaminated and washed sludges, either spiked with metals or not, were used as soil amendments for the maize culture under greenhouse conditions.

Data showed that the majority of metals decreased significantly after sludge decontamination, and that washing often had an additional positive effect. The beneficial impact of sludge decontamination using the METIX-AC process can be seen as a new strategy that may permit to agriculturally reuse a previously forbidden sludge (e.g., because it contained high levels of a given metal).

Sequential extraction indicated that Cd and Zn in both sludges were mostly linked to the Fe oxide and the crystalline phase. At low and high concentrations, Cu was principally bound to organic matter and to the crystalline phase respectively. Spiking sludge with a metal mixture and submitting sludge to decontamination-washing may lead to a different ranking of metals, but the principal holding fractions remain generally unchanged. The available forms of metals were also affected by spikes, but decontamination-washing decreased their proportion in the BEC sludge, while the opposite effect occurred with MUC sludge.

In several cases, MUC and BEC sludges exhibit different behaviours regarding the extent of removal and the speciation of metals. These differences may be attributed not only to the sludge origin and to an eventual stabilization, but also to a dissimilarity in the initial total charge of metal as well as to the metal speciation.

This experiment showed that the contribution of the tested sludge to the total input of metals into the system depends on the sludge type (origin, spiked or not) and on its state (decontaminated or not and/or washed). Overall, data indicate that the majority of Cd, Cu and Zn remains in the soil, while sludge decontamination generally decreased the concentration of metals in plants, leaching

water and/or soil. The additional step of sludge washing usually had few or no additional effects on the distribution of metals in the “soil-plant-water” system.

To our knowledge, the present work can be considered as one of the first studies dealing with the agro-environmental aspect of decontaminated sewage sludge. It highlighted the importance of the METIX-AC process as a new tool for decontaminating of heavily loaded sludge. However, further studies must be undertaken to explore several other aspects which were not presently covered. For example, field scale experiments have to be conducted for exploring the behavior of decontaminated sludge in natural conditions. Other important research that should be conducted is to compare the efficiency of the METIX-AC process in removing elevated charges of metals from sludge originating directly from highly polluted wastewater versus removal of metals from voluntarily spiked sludge.

4.7 Acknowledgements

The present work has been realized with the financial aid of NSERC, FQRNT and Canada Research Chairs. Thanks are addressed to Gabriel Teodorescu, horticulturist at the Montreal Botanical Garden for his supervision, to Myriam Chartier and Danielle Leblanc for their technical assistance, and to Stéphane Daigle for his help with statistical analysis.

4.8 References

- Adams, M.L., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Nicholson, F.A. and Chambers, B.J. 2004. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *J. Environ. Qual.* 33: 532-541.
- APHA, AWWA and WEF. 1999. Standard methods for examination of water and wastewater. 20th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C.
- Barraoui, D., Blais, J.F. and Labrecque, M. 2006. Effect of decontamination of spiked sludge on maize growth, bioaccumulation and leaching of metals. *Can. J. Plant Sci.* (submitted paper).
- Baveye, P., McBride, M.B., Bouldin, D., Hinesly, T.D., Dahdoh, M.S.A. and Abdel-Sabour, M.F. 1999. Mass balance and distribution of sludge-borne trace elements in a silt loam soil following long-term applications of sewage sludge. *Sci. Total Environ.* 227: 13-28.
- Bergkvist, P., Jarvis, N., Berggren, D. and Carlgren, K. 2003. Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 97: 167-179.
- Blais, J.F., Meunier, N., Sasseville, J.L., Tyagi, R.D., Mercier, G. and Hammy, F. 2004. Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage sludge. US patent, No. 10,060,277.
- Blais, J.F., Tyagi, R.D. and Auclair, J.C. 1992. Bioremediation of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 118: 690-707.
- Bonneau, M., Souchier, B., 1994. *Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol.* 2^{ème} édition. Masson, Paris-Milan-Barcelone.
- Chipasa, K.B. 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manag.* 23: 135-143.

- Cornwell, D.A., Westermoff, G.P. and Cline, G.C. 1980. Batch feasibility testing of heavy metals removal from wastewater sludge with liquid-ion exchange. Proc. Mild. Atlantic Waste Conf., 12th Bucknell Univ., Lewisburg, PA, July 13-15, pp. 111-119.
- Duvaud, E., Mugnier, E., Gazzo, A., Aubain, P. and Wiart, J. 1999. Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde. ADEME Éditions, Paris, France, 134 pages.
- EEA (1999) Waste generation and management. In: Environment in the European Union at the turn of the century. European Environmental Agency, Copenhagen, Denmark, pp. 204-226.
- Environnement Québec, 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critères de référence et normes réglementaires. Environnement Québec, Direction du milieu rural, Québec, Canada, 127 pages.
- Fytianos, K., Charantoni, E. and Voudrias, E. 1998. Leaching of heavy metals from municipal sewage sludge. *Environment Int.* 24: 467-475.
- Gao, S.A., Walker, W.J., Dahlgren, R.A. and Bold, J. 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water Air Soil Pollut.* 93: 331-345.
- Han, F.X., Banin, A., Kingery, W.L., Triplett, G.B., Zhou, L.X., Zheng, S.J. and Ding, W.X. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Adv. Environ. Res.* 8: 113-120.
- Hébert, M. (Ministère de l'Environnement du Québec) 1998. Contamination des sols agricoles par les éléments traces. Situation actuelle et perspectives. *Agro-Sol* 10(2): 87-95.
- Ito, A., Umita, T., Aizawa, J., Takachi, T. and Morinaga, K. 2000. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate. *Water Res.* 34: 751-758.

- Labrecque, M., Teodorescu, T.I and Daigle, S. 1998. Early performance and nutrition of two willow species in short-rotation intensive culture fertilized with wastewater sludge and impact on the soil characteristics. *Can. J. For. Res.* 28: 1621-1635.
- Labrecque, M., Teodorescu, T.I. and Daigle, S. 1994. Effect of sludge application on early development of two *Salix* species: productivity and heavy metals in plants and soil solutions. In: *Proceedings, Willow vegetation filters for municipal wastewaters and sludge: a biological purification system*, Uppsala, Sweden, June 1994, pp 157-165.
- Lester, J.N., Sterrit, R.M. and Kirk, P.W.W. 1983. Significance and behavior of heavy metals in waste water treatment process. II. Sludge treatment and disposal. *Sci. Total Environment* 30: 45-83.
- Lo, K.S. and Chen, Y.H. 1990. Extracting heavy metals from municipal and industrial sludge. *Sci. Total. Environ.* 90: 99-116.
- Lombardi, A.T., Garcia, O. Jr. and Mozeto, A.A. 2001. Bioleaching of metal from anaerobic sewage sludge: Effect of total solid, leaching microorganisms, and energy source. *J. Environ. Sci. Health A36*: 793-806.
- McBride, M. 2002. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. *Soil Sci.* 167: 62-67.
- McBride, M.B., Richards, B.K., Steenhuis, T., Russo, J.J. and Sauvé, S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Sci.* 162: 487-500.
- McLaren, R.G. and Clucas, L.M. 2001. Fractionation of copper, nickel, and zinc in metal-spiked sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 30: 1968-1975.
- Mehrotra A., I. Mehrotra and S.N. Tandon (1989) Speciation of copper and zinc in sewage sludge. *Environ. Technol. Lett.*, 10, 195-200.

- Mercier, G., Blais, J.F., Hammy, F., Lounes, M. and Sasseville, J.L. 2002. A decontamination process to remove metals and stabilise Montreal sewage sludge. *Scientific World J.* 2: 1121-1126.
- Naoum, C., Fatta, D., Haralambous, K.J. and Loizidou, M. 2001. Removal of heavy metal from sewage sludge by acid treatment. *J. Environ. Sci. Health A36*: 873-881.
- Naoum, C., Zorpas, A., Savvides, A., Haramlabou, K.J. and Loizidou, M. 1998. Effect of thermal and acid on the distribution of heavy metals in sewage sludge. *J. Environ. Sci. Health A33*: 1741-1751.
- Parkpain, P., Sreesai, S. and Delaune, R.D. 2000. Bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended Thai soils. *Water Air Soil Pollut.* 122: 163-182.
- Parkpian, P, Leong, S.T., Laortanakul, P. and Torotoro, J.L. 2002. Influence of salinity and acidity on bioavailability of sludge-borne heavy metals. A case study of Bangkok municipal sludge. *Water Air Soil Pollut.* 139: 43-60.
- Planquart, P., Bonin, G., Prone, A. and Massiani, C. 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *Sci. Total Environ.* 241: 161-179.
- Ravishankar B.R., J.C. Auclair et R.D. Tyagi (1994) Partitioning of heavy metals in some Quebec municipal sludges. *Water Pollut. Res. J. Can.*, 29(4), 457-470.
- Renella, G., Adamo, P., Bianco, M.R., Landi, L., Violante, P. and Nannipieri, P. 2004. Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *Eur. J. Soil Sci.* 55: 123-133.
- SAS, Inc. 1989. SAS/STAT user's guide. SAS Institute Inc., Cary, N.C.
- Smith, R. and Vasiloudis, H. 1991. Importance, determination and occurrence of inorganic chemical contaminants and nutrients in South African municipal sewage sludge. *Water South Afr.* 17: 19-30.

- Speir, T.W., Van Schaik, A.P., Percival, H.J., Close, M.E. and Pang, L.P. 2003. Heavy metals in soil, plants and groundwater following high-rate sewage sludge application to land. *Water Air Soil Pollut.* 150: 319-358.
- Spinosa, L. and Vesilind, P.A. 2001. *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization.* IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 394 p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7): 844-851.
- USEPA, 1990. National sewage sludge survey; availability of information and data, and anticipated impacts on proposed regulations, proposed rule. *U.S. Fed. Register* 55: 47209-47283.
- USEPA, 1999. *Biosolids generation, use, and disposal in the United States.* United States Environmental Protection Agency, Solid Waste and Emergency Response, EPA530-R-99-009, Washington, D.C., 74 p.
- Vasseur, L., Shipley, W. and Anseau, C. 1999. Potential for municipal sewage sludge application on agricultural lands in southern Quebec. *Water Qual. Res. J. Can.* 34(3): 469-480.
- Xiang, L., Chan, L.C. and Wong, J.W.C. 2000. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere* 41: 283-287.
- Yoshizaki, S. and Tomida, T. 2000. Principle and process of heavy metal removal from sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1572-1575.

Table 4.1 Soil and sludge characteristics (Al and Fe in g kg⁻¹, remaining metals in mg kg⁻¹)[†]

Conditions tested	pH‡	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Soil	6.3	44.3	0.28	38.0	23.4	19.9	878	10.2	12.5	14.8
MUC-CON	6.8	24.1	3.63	78.6	376	40.7	203	29.5	97.6	531
MUC-DEC	6.6 (2.7)	15.6 ○	2.25 ○	66.3 ○	207 ○	48.8 ●	115 ○	23.5 ○	90.8	254 ○
MUC-WASH	6.6 (2.7)	16.4	2.76	78.0	227	59.3 ■	129	28.8	111	274
MUC-Cd-CON	6.8	35.4	109	114	448	53.2	250	53.8	114	617
MUC-Cd-DEC	7.0 (2.8)	15.1 ○	13.0 ○	69.9 ○	203 ○	51.6 ●	125 ○	27.7 ○	105	261 ○
MUC-Cu-CON	6.7	33.9	4.70	107	3 330	53.0	230	37.0	100	579
MUC-Cu-DEC	7.0 (2.7)	16.3 ○	2.82 ○	76.6 ○	717 ○	56.6 ●	141 ○	23.3 ○	114	271 ○
MUC-Zn-CON	6.8	29.2	4.45	93.7	389	47.4	212	28.4	98.8	4 610
MUC-Zn-DEC	6.6 (2.8)	16.9 ○	2.69 ○	68.7 ○	214 ○	57.1 ●	135 ○	22.9 ○	101	953 ○
MUC-Mix-CON	6.7	29.6	120	100	3 290	49.5	225	33.4	108	4 800
MUC-Mix-DEC	6.8 (2.7)	12.8 ○	19.8 ○	65.6 ○	701 ○	55.3 ●	124 ○	19.3 ○	95.9	895 ○
MUC-Mix-WASH	6.6 (2.8)	13.6	10.9 □	73.8	488	64.2 ■	125	22.5	116	519 □
C.V. (%) [*]		8	8	10	7	8	8	13	10	6
BEC-CON	6.7	7.00	2.02	67.9	1 520	46.0	289	80.1	79.5	458
BEC-DEC	6.8 (2.8)	4.19 ○	0.46 ○	64.1	394 ○	52.1 ●	104 ○	59.2 ○	74.4	112 ○
BEC-WASH	6.7 (2.8)	4.21	0.82	70.2	370	46.7 □	101	60.8	87.9	99.0 □
BEC-Cd-CON	6.7	6.71	100	63.4	1 450	45.0	282	75.6	78.0	414
BEC-Cd-DEC	6.7 (2.7)	4.71 ○	13.9 ○	72.0	357 ○	54.7 ●	121 ○	66.1 ○	87.0	107 ○
BEC-Cu-CON	6.6	7.21	1.77	70.4	3 030	46.3	293	91.0	85.2	457
BEC-Cu-DEC	6.8 (2.8)	4.64 ○	0.46 ○	72.0	570 ○	51.7 ●	114 ○	63.9 ○	82.2	109 ○
BEC-Zn-CON	7.1	6.56	1.72	64.8	1 340	42.4	262	85.6	80.3	4 890
BEC-Zn-DEC	6.6 (2.8)	4.35 ○	0.30 ○	67.8	408 ○	50.7 ●	111 ○	64.5 ○	83.4	539 ○
BEC-Mix-CON	7.2	6.88	97.1	73.3	2 950	42.2	267	90.3	75.2	5 120
BEC-Mix-DEC	6.8 (2.8)	4.85 ○	12.1 ○	95.2	571 ○	54.0 ●	115 ○	68.3 ○	83.0	577 ○
BEC-Mix-WASH	6.7 (2.7)	4.23	9.11	67.6	329	49.1 □	103	69.1	86.8	240 □
C.V. (%) [*]		7	17	12	6	6	6	6	7	7
Quebec's guidelines ^{**}		25-100 (*10 ³)	3.0-20.0	210-1060	100-757			62-180	150-500	500-1850

[†] Circles (○, ●) and squares (□, ■) indicate significant effects of sludge decontamination or washing, respectively. Dark and light symbols reflect respectively an increasing or a decreasing effect. ‡ pH of decontaminated sludge is that measured after their liming (i.e., at the beginning of experiment); values between brackets correspond to their pH at the end of decontamination process (i.e., before liming). ^{*} C.V. (coefficient of variation): to avoid overabundance of data, only an average is given for each metal in sludge group. ^{**} Quebec's guidelines for allowing an agricultural spreading of municipal sludge; data correspond to lower limit-upper limit (MEF 1997).

Table 4.2 Distribution of Cd in the “soil-plant-water” system (total input and output in mg)[†]

Conditions tested	Total input	Total output into leaching and plant	Total input (%) from			Total output (%) into ‡		Calculated part in soil (% total output)
			Soil	Sludge	Irrigation	Maize plant	Drainage water	
Soil	1.80	0.92	99.7	0.0	0.3	0.1	0.1	99.7
Chemical fertilization	2.01	0.75	99.7	0.0	0.3	0.2	0.1	99.7
MUC-CON	1.91	0.76	91.6	8.1	0.3	0.1	0.2	99.9
MUC-DEC	1.94	0.79	94.5	5.2	0.3	0.1	0.1	99.7
MUC-WASH	2.10 ■	0.65	93.8	5.9	0.2	0.1	0.1	99.7 ■
MUC-Cd-CON	6.84	0.74	27.9	72.1	0.1	0.1	0.0	99.9
MUC-Cd-DEC	2.52 ○	0.66	76.7	23.1	0.2	0.2 ○	0.1	99.8 ○
MUC-Cu-CON	2.07	0.60	89.5	10.2	0.3	0.1	0.1	99.9
MUC-Cu-DEC	2.01	0.68	93.4	6.3	0.3	0.2 ●	0.1	99.7
MUC-Zn-CON	2.09	0.67	90.2	9.6	0.3	0.1	0.1	99.9
MUC-Zn-DEC	2.05	0.70	93.8	5.9	0.3	0.1	0.1	99.7
MUC-Mix-CON	7.18	0.65	24.7	75.2	0.1	0.1	0.0	99.9
MUC-Mix-DEC	2.75 ○	0.70	67.4	32.4	0.2	0.1 ○	0.1	99.8 ○
MUC-Mix-WASH	2.35 □	0.63	78.9	20.8	0.2	0.1	0.1	99.8 □
BEC-CON	1.99	0.68	95.1	4.6	0.3	0.2	0.1	99.8
BEC-DEC	1.94	0.84	98.7	1.1	0.3	0.2	0.1	99.7
BEC-WASH	1.93	1.47	97.8	1.9	0.3	0.1	0.1	99.7
BEC-Cd-CON	6.42	1.01	29.7	70.3	0.1	0.3	0.0	99.5
BEC-Cd-DEC	2.50 ○	0.83	74.8	25.0	0.2	0.2 ○	0.2	99.8 ○
BEC-Cu-CON	1.97	0.93	95.7	4.1	0.3	0.2	0.1	99.7
BEC-Cu-DEC	1.93	0.87	98.7	1.1	0.3	0.2	0.2	99.7
BEC-Zn-CON	1.88	0.97	95.6	4.1	0.3	0.2	0.1	99.7
BEC-Zn-DEC	1.89	1.27	99.0	0.7	0.3	0.1	0.1	99.8
BEC-Mix-CON	6.21	1.17	29.6	70.3	0.1	0.3	0.0	99.6
BEC-Mix-DEC	2.43 ○	1.11	77.4	22.4	0.2	0.2 ○	0.1	99.8 ○
BEC-Mix-WASH	2.38	1.28	82.5	17.3	0.2	0.2	0.1	99.7

[†] Circles (○, ●) and squares (□, ■) indicate significant effects of sludge decontamination or washing, respectively. Dark and light symbols refer to either increasing or decreasing effects respectively. ‡ Statistical analysis for significant effects was performed on the total output of an element in soil, plant or water, and not on the relative percentages.

Table 4.3 Distribution of Cu in the “soil-plant-water” system (total input and output in mg) †

Conditions tested	Total input	Total output into leaching and plant	Total input (%) from			Total output (%) into ‡		Calculated part in soil (% total output)
			Soil	Sludge	Irrigation	Maize plant	Drainage water	
Soil	159	2.82	95.6	0.0	4.4	0.3	0.4	99.4
Chemical fertilization	168	2.42	95.8	0.0	4.2	0.3	0.3	99.4
MUC-CON	181	2.52	86.4	9.4	4.2	0.2	0.5	99.8
MUC-DEC	172	2.76	90.5	5.4	4.1	0.2	0.3	99.3
MUC-WASH	185 ■	2.61	90.3	5.5	4.2	0.2	0.2	99.5 ■
MUC-Cd-CON	189	2.66	85.4	10.7	3.9	0.2	0.3	99.8
MUC-Cd-DEC	180	2.37	90.8	5.1	4.1	0.2	0.3	99.5
MUC-Cu-CON	314	2.19	49.8	47.8	2.4	0.1	0.2	99.9
MUC-Cu-DEC	198 ○	2.55	80.1	16.3	3.5	0.2 ○	0.2	99.7 ○
MUC-Zn-CON	185	2.64	86.5	9.5	4.0	0.2	0.3	99.8
MUC-Zn-DEC	180	2.34	90.6	5.4	4.1	0.2	0.3	99.5
MUC-Mix-CON	305	2.49	49.1	48.6	2.3	0.1	0.1	99.9
MUC-Mix-DEC	195 ○	2.48	80.2	16.2	3.6	0.2	0.2	99.7 ○
MUC-Mix-WASH	186	2.27	84.3	11.8	3.9	0.2	0.2	99.5
BEC-CON	236	2.87	67.8	29.1	3.1	0.2	0.2	99.8
BEC-DEC	187 ○	2.97	86.5	9.5	3.9	0.2	0.3	99.7 ○
BEC-WASH	184	3.14	86.8	9.1	4.2	0.2	0.3	99.5
BEC-Cd-CON	234	2.73	68.8	28.1	3.2	0.2	0.2	99.5
BEC-Cd-DEC	182 ○	3.22	87.1	8.8	4.0	0.2	0.3	99.6 ○
BEC-Cu-CON	303	2.72	52.6	45.0	2.4	0.1	0.1	99.6
BEC-Cu-DEC	194 ○	3.08	82.8	13.2	4.0	0.2	0.2	99.7 ○
BEC-Zn-CON	220	3.02	69.1	27.4	3.5	0.2	0.2	99.6
BEC-Zn-DEC	184 ○	3.10	86.0	10.0	4.0	0.2	0.3	99.6 ○
BEC-Mix-CON	296	2.97	52.6	44.9	2.5	0.1	0.1	99.6
BEC-Mix-DEC	192 ○	2.79	82.6	13.4	4.0	0.2	0.2	99.7 ○
BEC-Mix-WASH	188	3.78	88.1	7.9	4.0	0.3	0.2	99.4

† Circles (○, ●) and squares (□, ■) indicate significant effects of sludge decontamination or washing, respectively. Dark and light symbols refer to either increasing or decreasing effects respectively. ‡ Statistical analysis for significant effects was performed on the total output of an element in soil, plant or water, and not on the relative percentages.

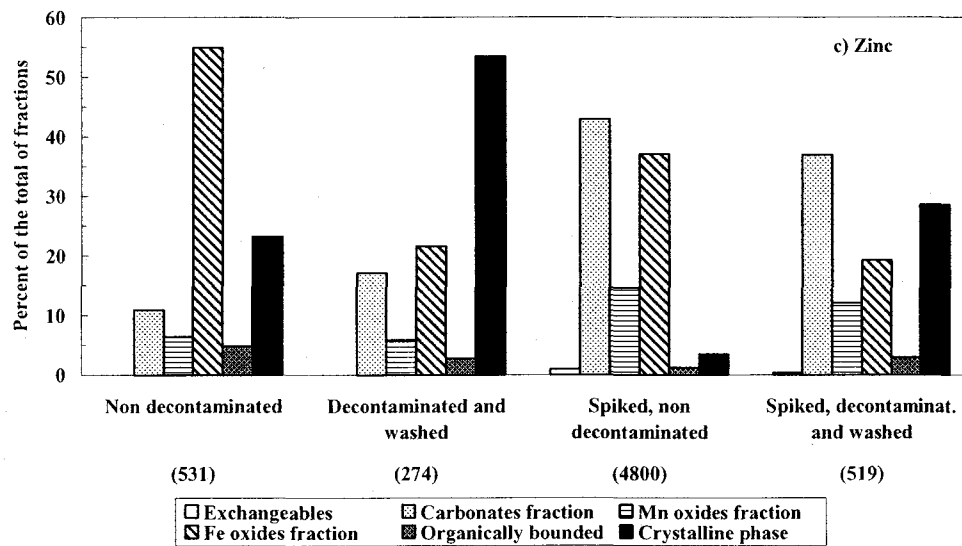
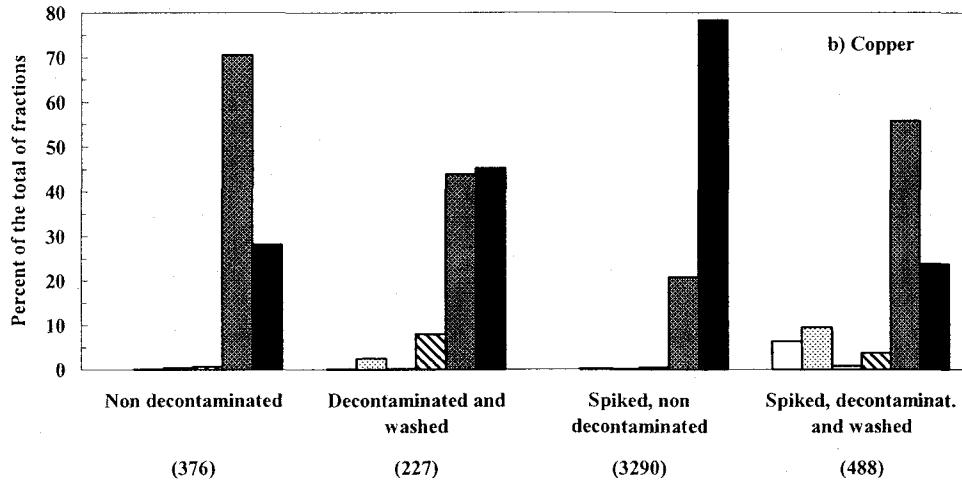
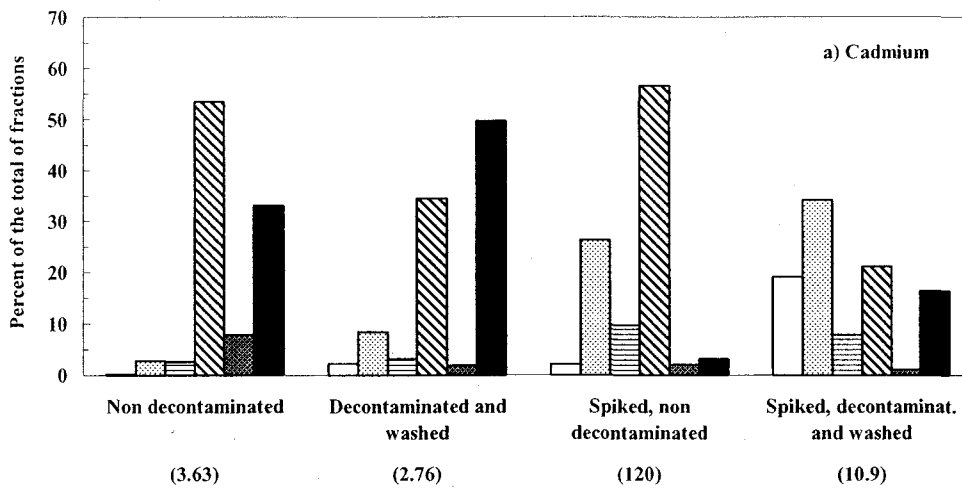
Table 4.4 Distribution of Zn in the “soil-plant-water” system (total input and output in mg) †

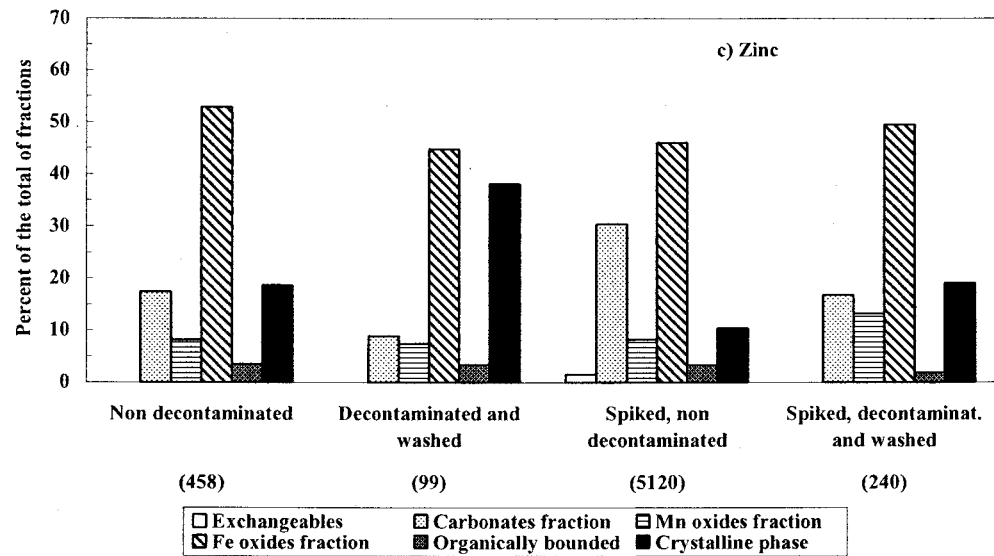
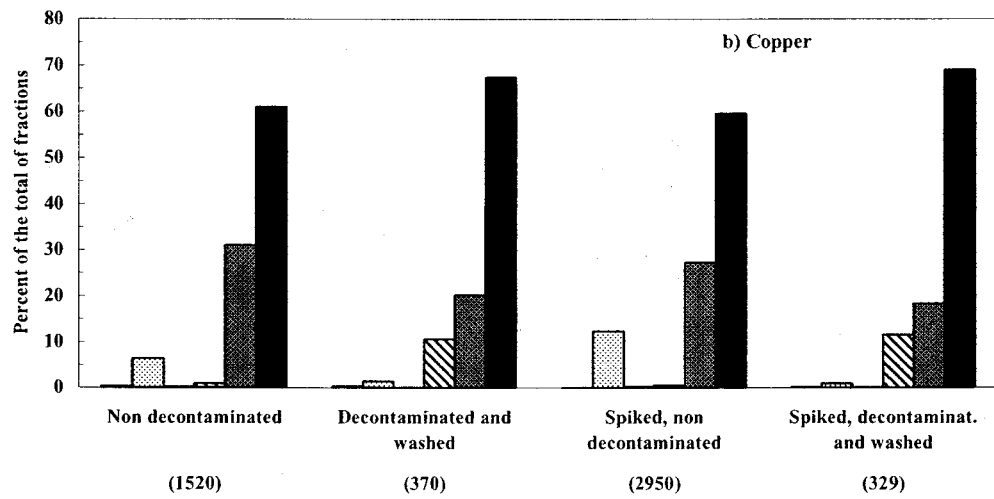
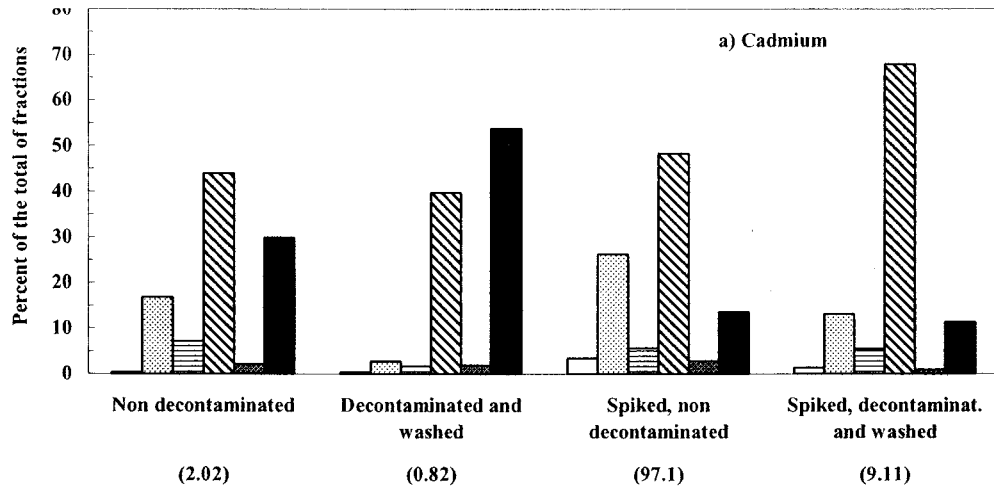
Conditions tested	Total input	Total output into leaching and plant	Total input (%) from			Total output (%) into ‡		Calculated part in soil (% total output)
			Soil	Sludge	Irrigation	Maize plant	Drainage water	
Soil	96.8	< 0.1	99.1	0.0	0.9	2.2	0.6	97.2
Chemical fertilization	103	< 0.1	99.1	0.0	0.9	2.6	0.5	96.9
MUC-CON	124	< 0.1	79.9	19.4	0.8	1.6	0.8	98.4
MUC-DEC	111 ○	< 0.1	88.8	10.4	0.8	1.7	0.5	97.5 ○
MUC-WASH	119 ■	< 0.1	88.8	10.4	0.8	2.0	0.5	97.4 ■
MUC-Cd-CON	131	< 0.1	78.0	21.3	0.7	1.5	0.5	98.5
MUC-Cd-DEC	116 ○	< 0.1	89.0	10.1	0.8	2.0	0.6	97.5 ○
MUC-Cu-CON	126	< 0.1	78.5	20.7	0.8	1.6	0.5	98.4
MUC-Cu-DEC	113 ○	< 0.1	88.4	10.8	0.8	1.9	0.5	97.6 ○
MUC-Zn-CON	310	< 0.1	32.6	67.1	0.3	0.6	0.2	99.4
MUC-Zn-DEC	147 ○	< 0.1	70.1	29.2	0.7	1.4	0.5	98.4 ○
MUC-Mix-CON	312	< 0.1	30.4	69.3	0.3	0.7	0.1	99.3
MUC-Mix-DEC	140 ○	< 0.1	70.6	28.8	0.6	1.3	0.3	98.6 ○
MUC-Mix-WASH	124 □	< 0.1	80.3	18.9	0.8	1.7	0.5	98.0 □
BEC-CON	123	< 0.1	82.4	16.9	0.8	2.0	0.4	98.0
BEC-DEC	108	< 0.1	94.4	4.7	0.9	1.9	0.7 ●	97.7
BEC-WASH	106	< 0.1	94.9	4.2	0.9	1.8	0.8	97.5
BEC-Cd-CON	122	< 0.1	83.8	15.4	0.8	1.8	0.4	97.4
BEC-Cd-DEC	106	< 0.1	94.6	4.6	0.8	2.5	0.6 ●	97.1 ○
BEC-Cu-CON	122	< 0.1	82.4	16.9	0.7	1.8	0.3	97.6
BEC-Cu-DEC	107 ○	< 0.1	94.6	4.5	0.9	1.6	0.6 ●	98.1 ○
BEC-Zn-CON	317	< 0.1	30.3	69.4	0.3	0.8	0.1	98.5
BEC-Zn-DEC	125 ○	< 0.1	79.8	19.4	0.8	2.0	0.5 ●	97.9 ○
BEC-Mix-CON	330	< 0.1	29.8	69.9	0.3	1.0	0.1	98.5
BEC-Mix-DEC	127 ○	< 0.1	78.9	20.4	0.8	1.6	0.6 ●	98.3 ○
BEC-Mix-WASH	117	< 0.1	89.9	9.3	0.8	2.1	0.5	97.3

† Circles (○, ●) and squares (□, ■) indicate significant effects of sludge decontamination or washing, respectively. Dark and light symbols refer to either increasing or decreasing effects respectively. ‡ Statistical analysis for significant effects was performed on the total output of an element in soil, plant or water, and not on the relative percentages.

Figure 4.1 Fractional distribution of metals in MUC sludge. Data between brackets represent the total metal concentration (mg kg^{-1}).

Figure 4.2 Fractional distribution of metals in BEC sludge. Data between brackets represent the total metal concentration (mg kg^{-1}).





CHAPITRE V

5 EFFET DE LA DÉCONTAMINATION DES BOUES DOPÉES SUR LA CROISSANCE DU MAÏS, LA BIOACCUMULATION ET LE LESSIVAGE DES MÉTAUX

Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant : Barraoui D., J.F. Blais et M. Labrecque (2006) **Effect of decontamination of spiked sludge on maize growth, bioaccumulation and leaching of metals.** *Can. J. Plant Sci.* (soumis le 04 octobre 2006).

BARRAOUI ET AL. – EFFECT OF DECONTAMINATION
OF SLUDGE ON MAIZE GROWTH

**Effect of decontamination of spiked sludge on maize
growth, bioaccumulation and leaching of metals**

Driss Barraoui ^a, Jean-François Blais ^{a*}, Michel Labrecque ^b

^a *Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,
490, rue de la Couronne, Québec, (Québec), G1K 9A9, Canada*

^b *Institut de Recherche en Biologie Végétale (IRBV),
4101, rue Sherbrooke Est, Montréal (Québec), H1X 2B2, Canada*

* Corresponding author

Tel: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

E-mail: blaisjf@ete.inrs.ca

October, 2006

5.1 Abstract

A novel process called METIX-AC was used to decontaminate two municipal sludges (MUC and BEC) spiked with Cd, Cu, Zn or their mixture prior to agricultural use. Non-decontaminated, decontaminated and washed sludges were compared as soil amendments for maize cultivation under greenhouse conditions. Plant growth, bioaccumulation of metals and leaching of these metals in drainage water were measured. Results showed that sludge amendments tend to increase biomass production for example, the aerial parts/roots ratio. Decontamination and washing of BEC sludge significantly increased total solids of roots and stalks, respectively. Regarding bioaccumulation of metals, Cd could be found neither in maize seeds, nor in stalks, while slight amounts of Cu could be detected. Whereas Cd and Cu decreased in the order roots > leaves > stalks, Zn decreased from leaves > roots > stalks. Decontamination and washing of MUC and BEC sludges significantly lowered bioaccumulation of Cd, Cu, Zn, and other metals. Leaching into drainage water varied with time, but average concentrations were moderately low. There were significant amounts of metal leached from MUC sludge. The effects of decontamination and washing of both sludges on bioaccumulation and leaching depended on the initial metallic charge and the sludge type.

Keywords: Sludge; Decontamination; Metals; Leaching; Greenhouse; Maize

5.2 Introduction

Sewage sludge application improves many of the soil's physico-chemical characteristics, such as organic matter content and water holding capacity, and ensure a similar, or even better yield of plants, as compared to inorganic fertilization (Tlustos *et al.* 2000). One of the main problems related to the agricultural spreading of sludge is its high content of heavy metals which may be harmful to plants, animals and humans (Bruce and Davis 1989; Alloway and Jackson 1991; USEPA 1991, Wu *et al.* 2003). Once metals are introduced into lands, they may persist in soil, leach into drainage water or accumulate in plants. Heavy metals can directly or indirectly affect several metabolic processes of plants, like respiration, photosynthesis, CO₂-fixation and gas exchange (Mocquot *et al.* 1996; Bergkvist *et al.* 2003).

One of the most problematic metals is Cd. It is nonessential and does not have any recognized metabolic role (Prasad 1995; Hernandez *et al.* 1998; Zhu *et al.* 2003). Maize is relatively less tolerant to Cd than ryegrass and cabbage, for example (Yang *et al.* 1996). Yet, An (2004) stated that Cd is highly immobilized by roots, and that germination of maize seeds is insensitive to Cd. In opposition, Yang *et al.* (1995) showed that Cd can easily migrate towards maize shoots. Besides cadmium, Cu is also a widely studied metal. It is an important constituent of many plants' proteins and enzymes, but a high concentration of Cu may cause chlorosis, inhibition of root growth and damage to plasma membranes (Ali *et al.* 2002). Iron deficiency and chlorosis of leaves are known to be direct consequences of Cu toxicity (McBride and Martinez 2000). Maize is relatively sensitive to Cu excess (Borkert *et al.* 1998; Ali *et al.* 2002), but it is more tolerant than tomatoes, for example (Mocquot *et al.* 1996). A third important and largely studied metal is Zn. It has a capital role in the activity of many enzymes (Kabata-Pendias 2001), and is absorbed by plants as the Zn²⁺ ion (Hopkins 1999). Plants use an in-situ complexation of Zn as a strategy to avoid harmful biochemical processes (Katterman and American Chemical Society 1990). Interactions such as synergism and antagonism may exist between metals during their uptake in plants (Kabata-Pendias 2001; Wu *et al.* 2003).

A common way to lower the heavy metal phytoavailability from sludge is to raise soil pH by adding alkaline amendments for example, by liming sludge prior to agricultural spreading. However, McBride and Martinez (2000) reported that this practice could conjointly causes an

increase of the total dissolved organic matter, which in turn could enhance leachability of metals. Sludge decontamination is then a promising tool to minimize the contamination of soils and waters.

The present work proposes a new decontamination process, called METIX-AC (Blais *et al.* 2004), that can decrease the metallic load of municipal sludge. Two types of sludge were sampled from two wastewater treatment plants in the province of Quebec : a non-digested physico-chemical sludge from MUC and an aerobically digested sludge from BEC. The sludge samples were spiked with Cd, Cu, Zn or a mixture of these metals prior to their use as soil enrichment in maize (*Zea mays* L.) cultivation. A separate paper (Barraoui *et al.* 2006) dealt with the effects of decontamination and decontamination-washing on the metallic charge of sludge and on the metal distribution in the soil-plant-water system. The present paper presents results related to the effect of the mentioned sludge treatments on maize growth on the bioaccumulation of metals in plant parts and on leaching of these metals into drainage water.

5.3 Material and methods

5.3.1 Soil and sludge characteristics

The soil used in this study originated from the Montreal Botanical Garden, a loamy sand soil (USDA classification) (Bonneau and Souchier 1994) with a high organic matter content. Soil was sieved in order to obtain a uniform grain size (≤ 1 cm diameter). The two municipal sewage sludges tested, and which issued from the province of Quebec, Canada, were a physico-chemical sewage sludge from the Montreal Urban Community (**MUC**) - WTP and a biological sewage sludge from the Haute-Bécancour (**BEC**) - WTP. Further details regarding soil and these sludges can be found in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006). Their nutritional content is presented in Table 1, and amounts of metals supplied by organic amendments are given in Table 2.

5.3.2 Sludge spiking procedure

The objective of spiking was to determine whether the METIX-AC process, described below, was able to decontaminate highly loaded sludge. For this purpose, **MUC** and **BEC** sludges were voluntarily spiked individually with Cd (as cadmium nitrate), Cu (as copper chloride), Zn (as zinc chloride) or a mixture of these three metals. Additions were performed in such a way as to reach nominal concentrations of about 100, 3 000 and 5 000 mg kg⁻¹, respectively of Cd, Cu and Zn in sludge. Following these additions, and prior to decontamination and washing, sludges were stored and intermittently stirred during 48 h at ambient temperature, in order to attain redistribution of exogenous metals. Further details dealing with sludge spiking can be found in Barraoui *et al.* (2006).

5.3.3 Sludge decontamination and washing

Samples were collected from raw biosolids and were either spiked with metals or left in their original condition. They were subsequently decontaminated using the METIX-AC process. Some of these samples were also washed. These non-decontaminated sludge treatments were compared to the decontaminated and washed sludge treatments during the present experiment.

The decontamination process consists of adding sulfuric acid and strong oxidants (ferric chloride and hydrogen peroxide) to leach metals from sludge. The METIX-AC process has been experimented on in a pilot experiment at the MUC WTP (Mercier *et al.* 2002). Further information regarding the results of the METIX-AC process and the sludge washing step mentioned hereafter, can be found in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006). Extensive details concerning the METIX-AC process are given in the patent (Blais *et al.* 2004).

A sludge washing, which was a supplementary step following the sludge decontamination, was performed to determine its effect on the removal of metals that were likely clustered in the interstitial water of the decontaminated sludge. Due to experimental and laboratory limitations, sludge washing was not done in the case of individual-metal spiked sludge. It was applied only to the non-spiked, decontaminated sludge and to the fully spiked, decontaminated sludge. Once all sludges were ready, they were stored in a refrigerated chamber at 4°C for two weeks until they were mixed with soil.

It should be noted that the pH of decontaminated and of decontaminated-washed sludge was too low (pH<3), so we proceeded to a liming of these biosolids prior to mixing them with soil. This resulted in a neutral pH, which is a condition common to soil and non-decontaminated sludge.

5.3.4 Codification of sludge amendments

The text and the Tables, codes are used to represent the various sludge amendments: **CON** (non-decontaminated), **DEC** (decontaminated), **WASH** (washed). For each of the tested sludges (**MUC** and **BEC**), twelve amendments are referred to by:

CON, DEC, WASH: non-decontaminated, decontaminated and decontaminated- washed sludges, respectively not previously spiked;

Cd-CON, Cd-DEC: non-decontaminated and decontaminated sludges spiked with Cd;

Cu-CON, Cu-DEC: non-decontaminated and decontaminated sludges spiked with Cu;

Zn-CON, Zn-DEC: non-decontaminated and decontaminated sludges spiked with Zn;

Mix-CON, Mix-DEC, Mix-WASH: non-decontaminated, decontaminated and decontaminated-washed sludges previously spiked with the three metals mixture.

A total of 24 different sludge amendments of soil were experimented upon.

5.3.5 Experimental design and soil amendments

The experimental design which was adopted was a partially randomized block, with a total of 130 pots consisting of 26 treatments replicated five times each. In addition to the 24 sludge amendments mentioned in the preceding paragraph, two controls were prepared: a non-amended soil (**Soil**), and a chemically fertilized soil (**FER**). The following chemicals were mixed together for the chemical fertilization: ammonium nitrate (34-0-0), triple super-phosphate (0-46-0) and potassium sulfate (0-0-50) providing sources of N, P and K, respectively.

In regards to preparation of the culturing medium, plastic pots (29.5 cm diameter, 30 cm height, and a loading capacity of 7-8 kg) were filled with a layer of gravel in order to facilitate water percolation. Pots were then completely filled with soil alone (in the case of the “**Soil**” and “**FER**” treatments), or only to two thirds of the pot’s height in the case of sludge amendments. In the latter case, 2 kg of soil-sludge mixture was spread on the remaining one third height of the pot. An arbitrarily fixed amount of 45 g (dry mass basis) of sludge was used.

Depending on the nutritional content of each sludge type (Table 1), and in order to avoid differences in the maize growth potentially caused by variable nutrient availability, calculated amounts of inorganic fertilizers, were added to each sludge amended pot. The same chemicals that were used in the “**FER**” treatment were used here. As was recommended by a previous study (CPVQ 1997) dealing with the nutrient requirements for an optimum maize growth, exact quantities of the fertilizers were added to the sludge-soil mixtures, in order to reach the equivalent levels of 160, 110 and 150 kg ha⁻¹, respectively of N, P and K.

5.3.6 Cultivation and harvesting of maize

The cultivation of maize (*Zea mays* L., G-4011 Hybrid) was conducted under greenhouse-controlled conditions over a period of fourteen weeks. This particular maize hybrid was chosen because its thermal units of development (2 500 degrees day) are in compliance with the weather conditions of the study zone. Seeds of maize were sown in plastic pots either in the presence or absence of sludge. During the first week following sowing, germination of seeds was observed, and twelve weeks later, maize plants were harvested and separated into four different parts: roots, stalks, leaves and cobs. After weighing each plant part, the vegetable materials were oven dried overnight at 105°C to obtain total solids content. Following that, concentrations of P, K, Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, S and Zn were quantified in each plant part. The harvested roots were very carefully cleaned of soil particles. The roots were washed using demineralized water, in an ultra-sound bath. This operation was repeated sufficiently to guarantee a dirt free appearance of roots. Finally, excess water was removed with “Kimwipes” paper, and the clean roots were air dried before being weighed and oven dried.

5.3.7 Irrigation scheduling and water sampling

More details concerning the handmade system invented for the collection and sampling of irrigation and leaching waters are given in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006). Sufficient humidity in pots was controlled daily using a manual hydrometer and all pots received the same amount of irrigation throughout the experiment. Drip irrigation of plants was ensured by using a programmable computer-drip system that automatically delivered tap water. It should be noted that the pots containing maize plants were partitioned on three metallic supporting tables. Although the computerized system was programmed to deliver the same amount of water to all pots throughout the experiment, three “control drips” were continuously let into separate “control containers” in order to verify the exactitude of data collected from the above-mentioned computer. Each week, a sample of water was taken from the “control containers” and it was stored at 4°C until analysis.

Regarding leaching water, volumes were measured with a graduated cylinder twice a week. Aliquots were then sampled, and then were made in polyethylene bottles that were stored

immediately at 4°C, until the analyses began. At the end of each three-week period, a composite sample was prepared by mixing the bi-weekly sampled leachates.

Given that the total amount of irrigation and drainage water was known, it was possible to estimate the part of lost water from each pot during a given period of time. Finally, all samples of irrigation water and of leachates were filtered through a Whatman 934-AH membrane, before analyzing them for pH, nitrogen (NO_3^- and NH_4^+), P, K, Ca, Mg, S, Dissolved Organic Carbon (DOC) and content of metals (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni and Zn). Only data corresponding to metals are presented and discussed in the present paper.

5.3.8 Analytical

Ammonia and nitrate in the sludge were extracted using a 2 M KCl solution (Page *et al.* 1982) and measured using a Lachat auto-analyzer. Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) was measured after acid digestion (method: 4500-Nitrogen (organic) B; APHA *et al.* 1999).

The content of metals (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn) as well as Ca, Mg, P, K and S in sludge and soil were measured after acid digestion (method No. 30301; APHA *et al.* 1999) by ICP-AES (Varian apparatus, Vista model). Certified samples called RTS-3 (CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) were also digested and analyzed.

For water analysis, pH readings were made using a Fisher ACUMET model 915 pH-meter equipped with double-junction Cole-Palmer electrode with a Ag/AgCl reference cell. NH_4^+ and NO_3^- were measured with a LACHAT auto-analyzer (Colorimetric methods QuickChem 10-107-06-2-B (NH_4^+) and QuickChem 10-107-04-2-A (NO_3^- - NO_2^-)).

The concentrations of the following metals Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn and of the following nutrients Ca, Mg, P, K and S in water and in the different maize parts were determined by atomic absorption with a simultaneous Varian ICP-AES, Vista model. Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalog number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, Quebec) to ensure conformity between measurement apparatus.

Detection limits for Cd, Cu and Zn in soil and sludge were respectively equal to 0.03, 0.12 and 0.18 mg kg⁻¹. In the case of leaching water, limits were equal to 0.02, 0.3 and 0.2 µg L⁻¹, respectively for Cd, Cu and Zn. The detection limits for Cd, Cu and Zn in the maize plant were respectively 0.04, 0.27 and 0.09 mg kg⁻¹.

5.3.9 Statistical analysis

Different approaches for statistical analysis of data were adopted, depending on the effects tested. On the one hand, a one-way analysis of variance (ANOVA) was used simultaneously for all 26 treatments. The objective was to test the significance of the effect of sludge amendments on all measured variables, in comparison to the controls. On the other hand, both controls were omitted, and three-way analyses of variance (ANOVA) were performed in order to test the significance of the following variables: sludge type (MUC or BEC), spiking with metal(s) (none, +Cd, +Cu, +Zn or +Mix) and treatment; (sludge non-decontamination, and washing). The effect of decontamination was tested for all origins and levels of spiking, but the effect of washing concerned only sludge non-decontaminated samples which were either unspiked or spiked with the metal mixture. Sludge samples spiked with an individual metal (Cd, Cu or Zn) were excluded from statistical analysis of the sludge washing effect, because they were only decontaminated, and not washed. Overall, when effects were found to be significant, means were compared using Tukey-Kramer's comparison tests. All statistical analyses were performed with a significance level of $P \leq 0.05$, and by using the SAS system: Statistical Analysis Software (SAS 1989).

5.4 Results

Except for the nutritional status of sludge, the remaining data that are presented and discussed are related specifically to the three heavy metals currently tested (Cd, Cu and Zn) and to some other metals for which concentrations were significantly affected by one or both of the decontamination and washing processes.

5.4.1 Nutritional contents of sludge

The nutrient content of soil and sludge are given in Table 1. The results show that soil contains high amounts of TKN, K and Ca, but relatively low amounts of P and Mg. Total solids of tested sludges are higher in MUC than in BEC sludge, but the latter was richer in all nutritional elements, except for Ca which was more concentrated in MUC sludge. Nitrogen compounds, particularly TKN, were 2-3 times higher in BEC sludge.

The decontamination process has a significant effect on the nutritional content of sludge. S increased in both decontaminated sludges because of the chemicals introduced in the medium during the application of the METIX-AC process. Ca, NH_4^+ and Mg were significantly reduced following decontamination of most of the MUC and BEC sludges. Decontamination significantly decreased the levels of TKN, NO_3^- and K in most types of BEC sludge. Meanwhile, TKN decreased only after decontamination of MUC sludge spiked with Cd or Cu, and increased with metal mixture-spiking. Finally, the decrease of NO_3^- level in MUC sludge was related to Cd- and Zn-spiking. In terms of percent of leaching, the results show that there were greater losses of NO_3^- and NH_4^+ ; respectively 25-70% and 63-94%. Similarly, 39-59% of Mg was removed from decontaminated MUC sludge, while 73-80% of K and 85-86% of Ca was lost from decontaminated BEC sludge. In the remaining cases, no more than 26-28% of nutrients leached following the decontamination of one the tested sludge. Regarding the impact of sludge washing, there was a significant decrease of NH_4^+ , Ca and S in the case of BEC sludge.

Details concerning the effects of decontamination and washing on the metal content of sludge can be found in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006).

5.4.2 Production of maize biomass

Before discussing the biomass production of maize plants as well as the metal distribution in plant's parts, it should be stated that during this experiment we had serious doubts about the success of pollinization and fertilization of the female organs of maize plants. Greenhouse conditions have frequently favored the occurrence of high temperature and winds, and this has probably caused cross pollinization or even sterility of pollens. Consequently, a high variability was observed in the number of seeds corresponding to replicates belonging to the same treatment.

Regarding the biomass production at harvest, data not shown indicate that there was neither a negative effect of sludge decontamination or sludge decontamination-washing on the dimensions, nor on weights of maize leaves, cobs, stalks and roots. Moreover, there were generally no significant differences between any sludge amendment and the soil controls. Although sludge amendments and chemical fertilization generally produced plants with higher aerial parts/roots ratios (fresh weight basis) than soil control, only MUC sludge washing had significantly increased this parameter (data not shown). On the other hand, Table 3 shows that decontamination of MUC sludge had no significant effect on the total solids of roots, stalks and leaves, whereas significant increases in the total solids of roots and stalks were respectively due to the decontamination and washing of BEC sludge.

5.4.3 Bioaccumulation of tested metals in the maize parts

Data given in Table 4 show that Cd was generally not detected in stalks, and that in the majority of cases Cd and Cu accumulated principally in the roots, leading to the decreasing ranking: roots > leaves > stalks. A different behavior was noted with Zn for which the highest levels in metal concentration were noted in leaves, giving the following decreasing trend: leaves > roots > stalks.

The decontamination of MUC and BEC sludges spiked with Cd (alone and in metal mixture) significantly decreased this metal in roots and leaves. Similarly, decontamination significantly decreased Cd in roots in BEC sludge spiked with Zn, while an increase occurred in MUC sludge spiked with Cu. The Cu and Zn contents in leaves were not affected by the decontamination of

any sludge. With BEC sludge, decontamination significantly decreased Cu in roots. The Zn decrease in roots was recorded following decontamination of sludge spiked with Zn alone in both MUC and BEC sludges and in with metals mixture in the BEC sludge only. In contrast, Zn significantly increased in stalks following decontamination of BEC sludge spiked with Zn alone. There was only one case where sludge washing had a significant effect, namely on Cu in leaves corresponding to MUC sludge amendments.

5.4.4 Bioaccumulation of other metals in the maize parts

All the significant effects of sludge decontamination noted mostly in BEC sludge were manifested as increases in the concentration of Al, Cr, Fe, Mn and Pb in roots. Washing of MUC sludge resulted in an increase of the Pb level in leaves (Table 4). MUC sludge decontamination increased Mn and Cr levels in roots, but the Cr increase was restricted to sludge previously spiked with the metal mixture. In the case of BEC sludge, decontamination significantly increased metals in roots, especially Al in all BEC sludge types, Cr and Pb in sludge spiked with Cd alone and Fe in sludge spiked individually with Cd and Zn. Finally, non-spiked MUC sludge washing significantly increased Pb in leaves.

5.4.5 Leaching of metals in drainage water

The average concentrations of metals in drainage water (Table 5) were calculated from data corresponding to the four consecutive periods (P1 to P4) that were mentioned earlier. However, statistical analyses of data were performed on raw data for each separate period. When a significant effect of sludge decontamination was noted during a given period, it was reported in Table 5 by specifying, between brackets, the period of occurrence.

It is shown in Table 5 that the average concentrations of metals which leach from sludge amended pots were lower (Al, Cu and Fe) or higher (Mn and Zn) than those of non amended pots, while approximately similar results were noted in the case of Cd. The pH of drainage water samples averaged between 7.64 and 7.98.

Table 5 indicates that no significant effects of sludge washing were observed for both sludges, whereas decontamination affected the metals leaching only from MUC sludge amended pots. In

the case of BEC sludge, only drainage water pH significantly increased from 7.66 to 7.99 during the second period, P2 (data not shown). In the case of MUC sludge, changes were mostly noted during the first period, P1, where MUC sludge decontamination led to a decrease of Cu in drainage water for all sludge types, of Zn for sludge spiked with Cu, of Zn and metal mixture as well as Al and Fe for sludge spiked with the metal mixture. In contrast, MUC sludge decontamination significantly increased the concentration of Al in drainage water during the last period, P4, and of Mn during the first period, P1.

The time variation of leaching of metals was also studied (data not presented). It was shown that for all treatments, leaching of Cu and Zn were similar in that they were high at the beginning of the experiment, and then gradually decreased with time. An inconsistent decrease in concentration was noted for Cd at the beginning of the experiment, and for Cu and Zn at the end of the experiment.

5.5 Discussion

The effects of decontamination and washing on the metallic content of MUC and BEC sludges were presented and discussed in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006). To summarize, it was shown that decontamination decreased concentrations of heavy metals in sludge, even when high loads of metals are present. The present data show that although decontamination decreased the nutritional content of MUC and BEC sludges, there were still satisfactory levels of many nutrients allowing the profitable reuse of these biosolids as soil amendments. Decontamination of both raw sludges (non-spiked) generates biosolids containing higher levels of nutrients than those desired for an agricultural spreading of sludge. These levels (g kg^{-1} , dry mass basis) were satisfactorily reached following decontamination of BEC sludge ($\text{TKN} > 27$, $\text{NO}_3^- > 0.01$, $\text{P} > 18$ and $\text{Mg} > 5.6$) as well as that of MUC sludge ($\text{NH}_4^+ > 2$, $\text{K} > 2.5$ and $\text{Ca} > 19$). Washing of both sludges had few or even no significant effects on the concentration of nutrients, compared to the impact of decontamination.

Among the subsequent effects of the application of sludge containing high levels of metals are the risk of provoking a limited growth of plants (Wu *et al.* 2003), an excessive bioaccumulation of metals which may be transmitted throughout the food chain (Zhu *et al.* 2003) or even an occurrence of toxicity (Ramachandran and D'Souza 2002).

Regarding the plants' development, it can be stated that in our case, even when spiking MUC and BEC sludges with Cd, Cu and/or Zn, no perceptible results were noted in the germination rate of seeds, nor in any plant growth parameter, with only few exceptions. The effects of decontamination and washing on sludge were observed mainly as an increase in the aerial parts/roots ratio of weights in the case of decontamination of MUC sludge or in the total solids of roots and stalks, respectively following decontamination and washing of BEC sludge. The absence of important differences between any sludge amendment and soil control concerning the growth performance of maize plants might be explained by the small amount of sludge that was tested (45 g pot^{-1} : the equivalent of about 7 t ha^{-1}). The lack of significant differences was probably influenced by the rich character of the soil. This said, non-decontaminated and decontaminated sludges have strongly similar results in terms of detailed maize growth data. As mentioned earlier, it appears that sludge is so nutritionally rich to begin with, that treatment

leaves it still capable of ensuring adequate development of maize plants. Greater differences between controls and sludge amendments as well as between decontaminated and non-decontaminated sludges could probably be expected if one or both of the following conditions were encountered: the soil tested did not contain such high concentrations of nutrients, and the sludge samples were larger than 45 g pot⁻¹.

With respect to the uptake and bioaccumulation of metals, it was shown that in all maize parts, Zn was more concentrated than Cu which, in turn, was more abundant than Cd. The latter was undetected in seeds and in stalks, but it was more highly concentrated in roots than in leaves giving a shoot/root ratio equal to 0.33. Cu showed a similar trend as that to Cd, but with a clearer distinction between the metal level in roots versus in leaves. The lowest Cu amount was retrieved in stalks. Data showed that the metal that was mostly bioaccumulated was Zn. Leaves had the highest concentration of this metal, followed by roots and stalks. These results indicate that Zn seemed to be the most mobile metal since it appeared to be more easily transferred to aerial parts. Cd and Cu showed an opposing trend, as they were mainly confined to roots. The remarkably higher uptake of Cu by roots, along with a limited translocation to shoots, agrees with previous works (Ouzounidou *et al.* 1995; Mocquot *et al.* 1996; McBride 2001; Ali *et al.* 2002). This highest uptake of Cu by roots was recorded in soil control, probably because of the relatively high Cu level in tested soil as well as its physico-chemical properties (low pH and CEC). Sludge application lowered Cu uptake by roots, probably because of the competition of other metals, especially in spiked sludge.

When sludge was spiked with a given metal its concentration increased in one or more parts of maize plants, but this increase was very limited in the case of Cu. The use of Cd-spiked MUC sludge enhanced Cd absorption in roots and leaves, respectively by 5 and 3 times. Similar results were obtained when BEC sludge was spiked with Cd and with the metal mixture. In the case of Cd spiking, the uptake of cadmium was increased by 9 and 7 times, while the metal mixture caused an increase in Cd uptake by 7 and 5 times, in roots and leaves, respectively. Also, following the use of Zn-spiked BEC sludge, metal uptake by roots was doubled. With respect to these notifications, it is well established as the total concentration of a metal in the soil increases, so does the probability of its uptake by roots. However, metal speciation is of great importance

for judging the uptake of metals by roots as well as their possible bioaccumulation in plant organs (McBride 2001).

The effects of sludge decontamination on the uptake and bioaccumulation of the tested metals were far more significant on BEC sludge than on MUC sludge. Decontamination can counter the spiking-induced increase in absorption of metals. To be more specific, uptake of Cd and Zn by roots can be reduced by up to 84% and accumulation in leaves can be reduced to 63%. These results pertain to BEC sludge. Although spiking sludge with Cu (alone or in the metal mixture) did not provoke an increase of Cu concentration in a given maize part, decontamination of BEC sludge caused a decrease in this metal's uptake by roots by about 10-25%. Overall, it can be stated that METIX-AC process significantly decreased the levels of Cd, Cu and Zn in both sludges to such levels that their uptake by roots, and consequently their accumulation in a given maize tissue, can be greatly decreased. Moreover, decontamination of BEC sludge spiked with Zn led to a decrease in the uptake of Cd, Cu and Zn by roots. Controversy exists, however, in the published results regarding the competition that might exist between metals for their uptake by plants, suggesting that Zn may compete with Cd, since they use the same transport site (Wu *et al.* 2003) or that alleviation of Cd toxicity by application of Zn is difficult to assess, because of the implication of nutrients such as P (Zhu *et al.* 2003). However, it can currently be observed that sometimes Zn concentration in maize parts is slightly higher in decontaminated BEC sludge, previously spiked with Cd, than the corresponding non-decontaminated sludge. This means that the presence of Cd (in spiked sludge) may alleviate bioaccumulation of Zn. On the other hand, the presence of more of Cu or Zn (spiking CUM and BEC sludge) led respectively to decrease or increase Cd bioaccumulation. Hence, decontamination of these pre-spiked sludge led to opposite effects.

Data given in a separate paper (Barraoui *et al.* 2006) regarding the speciation of tested metals showed that the percents of the most available fractions (exchangeable + carbonates) of Cd, Cu and Zn were relatively low in the absence of spiking and decontamination-washing, especially in the case of MUC sludge. Spiking both of the sludges with metal mixture increased the proportion of the available fractions of Cd and Zn, while little effect occurred in the case of Cu. After decontaminating-washing both of the sludges, both spiked and not, portions of the available fractions of tested metals increased in MUC sludge, but decreased in BEC sludge.

Therefore, the augmentation observed in the availability of Cd and Zn due to spiking reflects an increase of their uptake by roots and their translocation to leaves (Table 3). However, decontamination-washing of BEC sludge decreased the proportion of the available fractions, which reduced their content in the maize tissue. The increase noted for the available fractions of metals in the decontaminated-washed MUC sludge did not reflect an additional bioaccumulation in maize plants. The reason is probably that there was competition for the uptake with other metals such as Mn, which increased following the decontamination-washing of all MUC sludge types (Table 4).

An analysis was done on the toxicity of cadmium, copper and zinc, and included a comparison of experimental data obtained in this project with published results. Empirical data did not show any significant decreases in root length and biomass production that betray Cu toxicity (Ouzounidou *et al.* 1995; Ali *et al.* 2002; An 2004; Friesl *et al.* 2004). Dry matter yield of maize was not affected by Zn (Narwal *et al.* 1993). Similarly, Cd seemed not to cause a decrease in dry matter of shoots and roots (Narwal *et al.* 1993; Yang *et al.* 1996) and no nutritional deficiency was noted. For example, no alteration occurred in the nutrient balance in the plant tissue (Hernandez *et al.* 1998). Lagriffoul *et al.* (1998) stated, however, that variation in growth and in mineral content of Cd-contaminated maize seedlings are not direct consequences of Cd uptake by plants. Contradictory statements reported in the literature concerning the effect of heavy metals on the development of plants are certainly due to differences in the experimental conditions. Currently, and as this was mentioned above, the absence of toxic effects can also be linked to the small quantity of sludge tested as well as to the fact that bioavailable forms of metals, such as exchangeable fractions, were extremely low, both before and after sludge decontamination and washing (Barraoui *et al.* 2006). In this context, it is well known that availability of sludge-borne metals in soils is relatively low because these elements are immobilized mainly as oxides (Kabata-Pendias 2001).

The existence or absence of metal toxicity in the current experiment can also be explained by comparing recorded data to the published toxicity thresholds. First, Cd levels in any maize part were far below the toxicity limits of 4-30 mg kg⁻¹ (Hernandez *et al.* 1991; Henning *et al.* 1999). The phytotoxicity of Cu is very well documented but there are disagreements concerning the toxic threshold of this metal in plant tissue. A large range (20 to 100 mg kg⁻¹) was generally

fixed for plants (Hernandez *et al.* 1991; Henning *et al.* 1999), but in the specific case of maize, Fageria (2001) stated that if the Cu level in soil reaches 48 mg kg⁻¹, metal concentration in plant tissue attains the toxic onset of 11 mg kg⁻¹. Yet, Mocquot *et al.* (1996) and Borkert *et al.* (1998) reported that Cu toxicity to maize occurs only when metal concentration in leaf or root tissue reaches 20-21 mg kg⁻¹. Recently, McBride (2001) criticized the USEPA risk assessment which assumes that in sludge amended soils, Cu toxicity to maize does not occur even when metal content in shoots reaches 40 mg kg⁻¹. In our case, Cu toxicity seemed not to occur in the presence of sludge. The highest Cu concentration was noted in roots (18.2 mg kg⁻¹) for the control soil, which initially contained 23.4 mg Cu kg⁻¹. However, all sludge amendments decreased the Cu concentration in roots, as compared to non-amended soil, by up to 41%. In the case of Zn, whatever the treatment of concern, the metal concentration in all maize parts was far below the toxicity limits of 400-1000 mg kg⁻¹ (Hernandez *et al.* 1991; Henning *et al.* 1999).

Regarding the remaining heavy metals measured in maize parts, data not shown indicate that Mn accumulated mostly in leaves, but it was below 400 mg kg⁻¹, far below the toxic level of 2 480 mg kg⁻¹ (Fageria 2001). Similarly to the results reported by Ali *et al.* (2002), Pb had accumulated more in leaves than in roots, but metal concentration was below the toxicity limits of 30-300 mg kg⁻¹, whereas Cr sometimes exceeded 4-8 mg kg⁻¹ (Henning *et al.* 1999; Kabata-Pendias 2001). The non-essential metal which highly stored in roots is Al. It was particularly noticed that spiking sludge with of the three tested metals lowered Al uptake by roots. After BEC sludge decontamination, this competition for an uptake ceased and Al concentration in roots significantly increased.

In drainage water, no clear effect of BEC sludge decontamination was noted, except for a significant increase in pH. The concentrations of Al, Cd, Cu, Fe, Mn and Zn seemed unaffected when MUC and BEC sludges were washed. The significant increase in pH may have been caused by a large increase of NH₄⁺ ions in decontaminated BEC sludge (data not shown).

The highest concentrations of Cd, Cu and Zn in leachates that issued from sludge amended pots were respectively 0.15, 43.5 and 56.3 µg L⁻¹. In comparison, Gray *et al.* (2003) measured the concentration of Cd in drainage water from New Zealand pasture soils that were treated repetitively with phosphate fertilizer, and found higher results: 0.35-1.57 µg Cd L⁻¹.

Although this is far beyond the scope of the present work, the metal content of the sampled drainage waters can be compared to a severe criterion such as the guidelines for drinking water quality, in order to evaluate the risk of groundwater contamination by these leachates. Data showed that average concentrations of most metals in drainage water were far below the drinking water quality guidelines of the Canadian government, of the World Health Organization (WHO) and of the European Economic Community (EEC). This was particularly the case for tested metals (Cd, Cu and Zn), for which averaged concentrations in leachates did not exceed 5, 1 000 and 5 000 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The Fe concentration was also for below its safety guideline of 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Van Der Leeden 1990). The mean concentrations of Fe and Zn were also below the respective toxic thresholds of 300 and 180 $\mu\text{g L}^{-1}$, concentrations at which these metals are detrimental to the freshwater fish (Edwards *et al.* 1999). Such was not the case of Al and Mn which exceeded their respective limits of 200 and 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Van Der Leeden 1990). Al content in drinking water is of great concern, because a close correlation seems to link the amount of metal that is consumed by humans and the occurrence of Alzheimer's disease (Nilsson 1992). In this project, the highest Al concentration (348 $\mu\text{g L}^{-1}$) was obtained leachates of non-amended pots, but all sludge amendments decreased this metal level by up to 58%. On the other hand, data not shown indicate that Pb was not detected in drainage water, and Cr did not exceed the critical value of 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Van Der Leeden 1990). Finally, data not shown indicate that leaching of the three tested metals (Cd, Cu and Zn) tend to decrease, with time leading then to lower concentrations at the end of experiment. Time variation of leaching fluctuated more in the case of Cd than Cu or Zn. It can thus be stated that the quality of water that leached from pots amended with decontaminated sludge is certainly of acceptable quality to be used for agricultural irrigation purposes, for example.

The differences observed between MUC and BEC sludges in terms of bioaccumulation and leaching of metals are probably caused by metal speciation in tested sludges which were differently affected by METIX-AC process (Barraoui *et al.* 2006). However, the speciation and consequent phytoavailability of metals depend on many soil parameters, among which the pH is of great importance. For example, application of organic matter to an acidic topsoil increases the Zn part that is held conjointly by Mn and Fe oxides and decreases the remaining metal phases. At a higher soil pH, organically complexed Zn predominates and metal associates more with Fe

than Mn oxides. In this study, since pH values of all sludges were adjusted to near neutrality before use, any difference may be attributed to the sludge matrix, and not the pH of the medium: MUC is physico-chemical sludge, while BEC is biological sludge. Additionally, although no measurements of metal activity were currently performed, since this was beyond the scope of the present work, we agree with the statement of McBride (2001). He specified that one has to consider the metal activity in soil solution, rather than the total metal concentration, to judge for phytotoxicity of metals.

5.6 Conclusion

The purpose of this greenhouse study was to investigate the effects of spiked Cd, Cu, Zn and metals mixture versus non-spiked MUC and BEC sludges which were non-decontaminated, decontaminated, and washed on the maize growth as well as on the metals bioaccumulation and leaching. Metal concentrations in plants were quantified in the four separate parts of maize at harvest: roots, stalks, leaves and seeds.

The sludges investigated in this project contained levels of nutrients suitable for agricultural use despite having undergone decontamination and washing procedures. Micro-nutrients, such as Fe and S, may be supplied to soils from decontaminated sludge, because the METIX-AC process requires Fe- and S-containing chemicals. Results did not show a negative effect of sludge spiking, decontamination and/or washing on the seed germination and growth parameters of maize. In comparison to non-amended soil control and to non-decontaminated sludge, decontaminated sludge generally enhanced the aerial parts/roots ratios. Furthermore, Cd was not detected in the harvested seeds and stalks, while the Cu level was very low. Accumulation of Cd and Cu followed a decreasing trend: roots > leaves > stalks, while that of Zn decreased in the order: leaves > roots > stalks. The uptake and bioaccumulation of tested metals were affected by their available fractions, which in turn, were influenced by spiking and decontamination-washing. The remaining elements accumulated differently in maize parts, and effects of sludge decontamination and/or washing were mostly related to sludge spiked with Cd or Cu. Independently of sludge amendments, leaching of Cu and Zn into drainage water generally decreased with time, while that of Cd was more randomized. Statistical analysis of the concentrations of metals in drainage water showed that most of the changes occurred because of decontamination of the MUC sludge, while few variations were noted with BEC sludge. Concentrations of measured metals in maize tissues and in drainage water were generally below their respective critical limits.

Spiking sludge with a given metal, either alone or in the metal mixture, led to an accumulation of this element in at least one of the maize parts and/or in drainage water, but sludge decontamination caused a significant decrease in this trend. Interestingly, the restriction imposed by the guidelines of the Quebec government regarding the agricultural spreading of BEC sludge,

due to its high Cu content can be avoided if this sludge is decontaminated. In addition, knowing that several soils in the province of Quebec may contain high levels of heavy metals, the use of decontaminated instead of non-decontaminated sludge should minimize, or at least delay, the risk of soil enrichment by these metals.

Finally, dissimilarities exist in the ability of MUC and BEC sludges to be decontaminated and/or washed by the METIX-AC process. These dissimilarities indicate that the proposed decontamination process depends not only on the initial total metallic charge of sludge, but also on the sludge type. Only MUC sludge washing had few supplemental significant effects on the bioaccumulation and leaching of metals. The present work should be completed by further agri-environmental investigations at greenhouse and field scales in order to compare the short-term and long-term fates of sludge-borne metals following the spreading of sludge decontaminated by the METIX-AC process. Such studies should focus on the measurement of the ion activity of a given metal instead of its total concentration.

5.7 Acknowledgements

The present work has been realized with the financial aid of the National Sciences and Engineering Research Council of Canada and Canada Research Chairs. Special thanks are extended to Gabriel Teodorescu, horticulturist at the Montreal Botanical Garden for his supervision, to Myriam Chartier and Danielle Leblanc for their technical assistance, and to Stéphane Daigle for his help with statistical analysis.

5.8 References

- Ali, N.A., Bernal M.P. and Ater, M. 2002. Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*. *Plant Soil* 239: 103-111.
- Alloway, B.J. and Jackson, A.P. 1991. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Sci. Total Environment* 100: 151-176.
- An, Y.J. 2004. Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants. *Environ. Pollut.* 127: 21-26.
- APHA, AWWA and WEF. 1999. Standard methods for examination of water and wastewater. 20th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C.
- Barraoui, D., Blais, J.F. and Labrecque, M. 2006. Decontamination of sewage sludge spiked with Cd, Cu and Zn: Sludge quality and distribution of metals in the “soil-plant-water” system. *Can. J. Plant Sci.* (submitted paper).
- Bergkvist, P., Jarvis, N., Berggren, D. and Carlgren, K. 2003. Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 97: 167-179.
- Blais, J.F., Meunier, N., Sasseville, J.L., Tyagi, R.D., Mercier, G. and Hammy, F. 2004. Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage sludge. US patent, No. 10,060,277.
- Bonneau, M., Souchier, B., 1994. *Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol.* 2^{ème} édition. Masson, Paris-Milan-Barcelone.
- Borkert, C.M., Cox, F.R., Tucker and M.R. 1998. Zinc and copper toxicity in peanut, soybean, rice, and corn in soil mixtures. *Comm. Soil Science Plant Anal.* 29: 2991-3005.
- Bruce, A.M. and Davis, R.D. 1989. Sewage sludge disposal: current and future options. *Water Sci. Technol.* 21: 1113-1128.

- CPVQ, Inc. 1997. Le maïs est encore une production d'avenir. In : Proceedings « Conférence sur le maïs », Saint-Hyacinthe, QC, Canada, January 1997, 48 p.
- Edwards, D.R., Moore, P.A., Workman, S.R. and Bushee, E.L. 1999. Runoff of metals from alum-treated horse manure and municipal sludge. *J. Am. Water Res. Assoc.* 35: 155-165.
- Fageria, N.K. 2001. Adequate and toxic levels of copper and manganese in upland rice, common bean, corn, soybean, and wheat grown on an Oxisol. *Comm. Soil Science Plant Anal.* 32: 1659-1676.
- Friesl, W., Horak, O. and Wenzel, W.W. 2004. Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: pot experiments under field conditions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 167: 54-59.
- Gray, C.W., McLaren, R.G. and Roberts, A.H.C. 2003. Cadmium leaching from some New Zealand pasture soils. *Eur. J. Soil Sci.* 54: 159-166.
- Henning, B., Snyman, H.G. and Aveling, T.A.S. 1999. The cultivation of Maize (*Zea mays L.*) on high sewage sludge dosages at field scale. In: Disposal and utilisation of sewage sludge: Treatment methods and application modalities, IAWQ-ECDG XIII, Athens, Greece, October 13-15, pp. 453-459.
- Hernandez, L.E., Lozano-Rodriguez, E., Garate, A. and Carpena-Ruiz, R. 1998. Influence of cadmium on the uptake, tissue accumulation and subcellular distribution of manganese in pea seedlings. *Plant Sci.* 132: 139-151.
- Hernandez, T., Moreno, J.I. and Costa, F. 1991. Influence of sewage sludge application on crop yields and heavy metal availability. *Soil Sci. Plant Nutr.* 37: 201-210.
- Hopkins, W.G. 1999. Introduction to plant physiology. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Katterman, F. and American Chemical Society. 1990. Environmental injury to plants. Academic Press, San Diego, CA.

- Lagriffoul, A., Mocquot, B., Mench, M. and Vangronsveld, J. 1998. Cadmium toxicity effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and activities of stress related enzymes in young maize plants (*Zea mays L.*). *Plant Soil* 200: 241-250.
- McBride, M.B. 2001. Cupric ion activity in peat soil as a toxicity indicator for maize. *J. Environ. Qual.* 30: 78-84.
- McBride, M.B. and Martinez, C.E. 2000. Copper phytotoxicity in a contaminated soil: Remediation tests with adsorptive materials. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4386-4391.
- Mercier, G., Blais, J.F., Hammy, F., Lounes, M. and Sasseville, J.L. 2002. A decontamination process to remove metals and stabilise Montreal sewage sludge. *Scientific World J.* 2: 1121-1126.
- Mocquot, B., Vangronsveld, J., Clijsters, H. and Mench, M. 1996. Copper toxicity in young maize (*Zea mays L.*) plants - effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities. *Plant Soil* 182: 287-300.
- Narwal, R.P., Singh, M., Singh, J.P. and Dahiya, D.J. 1993. Cadmium-zinc interaction in maize grown on sewer water irrigated soil. *Arid Soil Res. Rehabilitation* 7: 125-131.
- Nilsson, R. 1992. Residual aluminium concentration in drinking water after treatment with aluminium or iron salts or apatite- health aspects. *Water Supply* 10: 55-64.
- Ouzounidou, G., Ciamporova, M., Moustakas, M. and Karataglis, S. 1995. Responses of maize (*Zea mays L.*) plants to copper stress. 1. growth, mineral content and ultrastructure of roots. *Environ. Exp. Bot.* 35: 167-176.
- Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R. 1982. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*, 2nd Edition, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1159 p.
- Prasad, M.N.V. 1995. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. *Environ. Exp. Bot.* 35: 525-545.

- Ramachandran, V. and D'Souza, T.J. 2002. Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese from four contrasting soils amended with Cd-enriched sewage sludge. *J. Environ. Sci. Health Part A. Toxic/Hazard. Subs. Environ. Eng.* 37(7): 1337-1346.
- Tlustos, P., Pavlikova, D., Balik, J., Szakova, J., Hanc, A. 2000. The availability of sewage sludge derived cadmium and nickel by crops planted on soils of different types. *Rostlinna Vyroba.* 46 (12): 555-561.
- SAS, Inc. 1989. SAS/STAT user's guide. SAS Institute Inc., Cary, N.C.
- USEPA, 1991. Recovery of metals from sludges and wastewaters. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/S2-91/041, Cincinnati, Ohio.
- Van Der Leeden, F. 1990. *The Water Encyclopedia.* Lewis Publisher, Boca Raton, FL.
- Wu, F., Zhang, G. and Yu, J. 2003. Interaction of cadmium and four microelements for uptake and translocation in different barley genotypes. *Comm. Soil Science Plant Anal.* 34(13-14): 2003-2020.
- Yang, X., Baligar V.C., Martens, D.C. and Clark, R.B. 1995. Influx, transport and accumulation of cadmium in plant species grown at different Cd²⁺ activities. *J. Environ. Sci. Health Part B.* 30: 569-583.
- Yang, X., Baligar, V.C., Martens, D.C. and Clark, R.B. 1996. Cadmium effects on influx and transport of mineral nutrients in plant species. *J. Plant Nutr.* 19: 643-656.
- Zhu, Y.G., Zhao, Z.Q., Li, H.Y., Smith, S.E. and Smiths, F.A. 2003. Effect of zinc-cadmium interactions on the uptake of zinc and cadmium by winter wheat (*Triticum aestivum*) grown in pot culture. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71: 1289-1296.

Table 5.1 Mehlich III contents of nutrients in soil (kg ha⁻¹) and their total concentrations in sludge[†] (g kg⁻¹)

Conditions tested	T.S. (%)	TKN	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	P	K	Ca	Mg	S
Soil	81.6	4.00	n/a	n/a	98	356	7260	1030	n/a
MUC-CON	15.6	16.3	1.40	0.04	14.6	2.63	52.7	6.41	4.77
MUC-DEC	17.8	16.3	0.08 ○	0.03	16.3	4.11	44.9 ○	3.60 ○	48.2 ●
MUC-WASH	18.8	14.7	0.03	0.03	15.1	4.61	51.7	4.27	53.8
MUC-Cd-CON	14.9	14.6	1.04	0.06	12.7	6.68	61.6	7.97	6.19
MUC-Cd-DEC	26.2	11.7 ○	0.13 ○	0.01 ○	12.8	4.40	53.9 ○	3.97 ○	55.5 ●
MUC-Cu-CON	15.3	15.8	0.79	0.05	15.4	5.40	55.5	7.15	5.84
MUC-Cu-DEC	21.8	12.0 ○	0.10 ○	0.03	13.7 ○	3.98	55.7	4.22 ○	57.1 ●
MUC-Zn-CON	15.3	9.80	0.74	0.04	11.5	3.84	53.8	6.64	5.16
MUC-Zn-DEC	21.0	11.0	0.10 ○	0.02 ○	10.5	4.54	53.6	4.07 ○	58.9 ●
MUC-Mix-CON	16.6	8.91	0.37	0.03	9.96	3.66	58.0	7.04	6.13
MUC-Mix-DEC	20.3	13.2 ●	0.11 ○	0.03	13.8 ●	2.81	48.7 ○	3.55 ○	52.7 ●
MUC-Mix-WASH	20.4	12.0	0.03	0.02	10.5	3.46	49.7	3.78	51.8
C.V. (%) [‡]	n/d	6	4	9	5	9	7	7	6
BEC-CON	9.78	47.2	2.96	0.10	25.0	3.24	7.69	9.54	6.46
BEC-DEC	18.5	45.8 ○	1.11 ○	0.11	25.0	0.72 ○	1.05 ○	7.04 ○	14.5 ●
BEC-WASH	18.4	51.7	0.10 □	0.06	26.7	0.44	0.79 □	8.00	13.9 □
BEC-Cd-CON	8.68	30.5 ○	2.70	0.10	18.4	3.11	7.76	9.48	6.11
BEC-Cd-DEC	23.7	28.6	0.23 ○	0.03 ○	16.9	0.70 ○	1.17 ○	8.74 ○	14.1 ●
BEC-Cu-CON	8.66	32.2	3.12	0.05	16.3	3.00	8.56	11.0	6.33
BEC-Cu-DEC	20.6	26.6 ○	0.26 ○	0.03 ○	14.4	0.69 ○	1.19 ○	7.91 ○	14.3 ●
BEC-Zn-CON	9.98	32.8	4.55	0.04	17.6	2.70	7.72	10.4	5.70
BEC-Zn-DEC	22.9	26.7 ○	0.26 ○	0.04	14.0	0.54 ○	1.10 ○	8.18 ○	15.1 ●
BEC-Mix-CON	8.53	31.6	2.04	0.04	13.8	2.65	7.71	10.6	5.80
BEC-Mix-DEC	20.4	30.3 ○	0.35 ○	0.03	17.9	0.72 ○	1.13 ○	8.19 ○	14.7 ●
BEC-Mix-WASH	22.9	35.0	0.13 □	0.03	22.7	0.82	0.64 □	7.72	12.6 □
C.V. (%) [‡]	n/d	6	4	27	11	9	7	5	5

[†] Light and dark circles (○,●) indicate respectively significant decreases and increases, due to sludge decontamination. Light squares (□) indicate significant decreases, due to sludge washing. [‡] C.V. (coefficient of variation): to avoid overabundance of data, only an average is given for each element in sludge group.

Table 5.2 Total solids of the maize parts at harvest (%)[†]

Conditions tested	Roots	Stalks	Leaves
Soil control	50.7	28.8	81.9
Chemical fertilization	59.4	29.3	67.8
MUC-CON	62.3	24.5	81.4
MUC-DEC	56.8	24.8	68.3
MUC-WASH	62.1	19.9	85.0
MUC-Cd-CON	62.2	21.1	79.2
MUC-Cd-DEC	53.4	23.8	80.9
MUC-Cu-CON	61.5	30.3	74.1
MUC-Cu-DEC	58.2	20.5	82.9
MUC-Zn-CON	59.0	22.0	74.0
MUC-Zn-DEC	62.8	27.0	77.8
MUC-Mix-CON	65.4	24.5	78.3
MUC-Mix-DEC	57.4	26.9	74.6
MUC-Mix-WASH	63.6	25.0	71.5
BEC-CON	54.7	25.2	70.9
BEC-DEC	57.8 ●	18.0	82.8
BEC-WASH	60.0	29.4 ■	76.7
BEC-Cd-CON	57.3	23.4	75.2
BEC-Cd-DEC	70.1 ●	25.0	84.2
BEC-Cu-CON	60.3	24.7	82.4
BEC-Cu-DEC	64.6 ●	22.1	78.4
BEC-Zn-CON	64.0	18.7	80.3
BEC-Zn-DEC	65.3 ●	25.2	82.0
BEC-Mix-CON	48.4	15.4	85.3
BEC-Mix-DEC	62.0 ●	20.9	76.4
BEC-Mix-WASH	68.2	30.7 ■	78.5

[†] Dark circles (●) and squares (■) indicate significant increasing effects of the decontamination and the decontamination-washing of sludge, respectively.

Table 5.3 Concentration of tested metals in harvested maize parts (mg kg⁻¹)[†]

Conditions tested	Cd ‡		Cu			Zn		
	Roots	Leaves	Roots	Stalks	Leaves	Roots	Stalks	Leaves
Soil control	0.08	0.06	18.2	2.16	7.06	21.3	14.0	61.0
Chemical fertilization	0.08	0.08	12.8	2.25	10.8	22.8	13.3	90.1
MUC-CON	0.10	0.09	13.9	2.08	8.74	24.5	11.7	68.0
MUC-DEC	0.11	0.08	12.1	2.37	7.99	22.2	13.2	58.0
MUC-WASH	0.10	0.08	13.2	1.48 □	9.46	27.0	12.0	78.9
MUC-Cd-CON	0.54	0.26	12.4	1.48	7.03	23.2	9.41	55.3
MUC-Cd-DEC	0.26 ○	0.14 ○	12.7	1.94	10.6	32.3	9.48	62.6
MUC-Cu-CON	0.07	0.06	15.8	2.65	7.80	17.9	17.1	58.5
MUC-Cu-DEC	0.16 ●	0.08	13.0	1.88	8.22	25.4	11.6	53.2
MUC-Zn-CON	0.10	0.08	10.7	1.70	7.96	36.6	10.8	54.9
MUC-Zn-DEC	0.10	0.07	14.6	2.26	8.16	24.6 ○	13.2	69.5
MUC-Mix-CON	0.47	0.31	14.0	1.88	7.76	30.9	12.5	73.3
MUC-Mix-DEC	0.15 ○	0.09 ○	14.0	2.30	7.89	23.9	10.6	58.2
MUC-Mix-WASH	0.15	0.08	14.1	1.67 □	10.7	24.5	10.7	57.7
BEC-CON	0.13	0.09	15.0	2.06	10.5	33.4	10.6	70.4
BEC-DEC	0.24	0.08	13.0 ○	1.55	7.56	41.5	7.96	54.2
BEC-WASH	0.09	0.06	12.4	1.75	6.77	31.1	9.32	61.0
BEC-Cd-CON	1.13	0.63	15.3	1.69	10.5	23.3	8.84	63.6
BEC-Cd-DEC	0.19 ○	0.10 ○	13.8 ○	2.39	10.1	29.6	16.7	75.6
BEC-Cu-CON	0.11	0.08	15.2	2.05	9.51	24.9	10.6	59.3
BEC-Cu-DEC	0.13	0.08	13.4 ○	1.83	9.92	23.8	8.40	56.4
BEC-Zn-CON	0.16	0.08	14.2	1.39	10.5	74.9	8.20	48.8
BEC-Zn-DEC	0.09 ○	0.07	10.7 ○	1.89	8.32	31.2 ○	15.0 ●	71.8
BEC-Mix-CON	0.95	0.47	15.8	1.31	11.2	65.7	13.7	64.5
BEC-Mix-DEC	0.16 ○	0.10 ○	12.1 ○	1.29	9.30	24.1 ○	6.15	47.9
BEC-Mix-WASH	0.14	0.09	9.76	3.78	20.2	24.1	13.0	73.5

[†] Light and dark circles (○,●) indicate respectively significant decreases and increases, due to sludge decontamination. Light squares (□) indicate significant decreases, due to sludge washing. ‡ Cadmium was not detected in stalks and seeds.

Table 5.4 Concentrations of other metals in harvested roots and leaves (mg kg⁻¹)[†]

Conditions tested	Roots					Leaves
	Al	Cr	Fe	Mn	Pb	Pb
Soil control	1990	22.1	1190	60.4	0.67	2.39
Chemical fertilization	1730	30.3	1410	67.2	0.84	2.95
MUC-CON	2070	27.9	1530	61.8	1.15	2.18
MUC-DEC	1460	16.0	1240	74.4 ●	0.77	1.65
MUC-WASH	728	11.8	791	70.4	0.70	2.67 ■
MUC-Cd-CON	1270	11.8	1080	57.6	0.88	3.10
MUC-Cd-DEC	986	18.0	1190	101 ●	1.00	2.41
MUC-Cu-CON	942	18.5	984	44.8	0.77	2.70
MUC-Cu-DEC	875	27.0	1070	97.0 ●	0.73	2.96
MUC-Zn-CON	1700	19.5	1220	60.0	0.84	2.23
MUC-Zn-DEC	1460	23.4	1390	76.0 ●	0.82	2.47
MUC-Mix-CON	1140	5.91	945	50.0	0.69	1.93
MUC-Mix-DEC	2010	24.4 ●	1490	80.0 ●	1.05	2.45
MUC-Mix-WASH	2320	26.8	1710	79.4	1.26	1.88
BEC-CON	1160	17.1	1060	99.8	0.78	1.85
BEC-DEC	847	16.0	956	93.8	0.89	3.20
BEC-WASH	1680	9.15	1260	94.4	1.02	2.54
BEC-Cd-CON	719	8.62	658	78.8	0.57	2.28
BEC-Cd-DEC	2320 ●	33.7 ●	1950 ●	101	1.42 ●	3.29
BEC-Cu-CON	1210	29.9	1310	91.8	0.93	2.30
BEC-Cu-DEC	1240 ●	17.1	1290	105	1.05	2.37
BEC-Zn-CON	774	24.0	925	105	0.72	2.76
BEC-Zn-DEC	2270 ●	36.4	1800 ●	98.8	1.08	1.93
BEC-Mix-CON	717	23.8	939	80.4	0.49	2.26
BEC-Mix-DEC	1150 ●	12.3	969	74.2	0.69	1.59
BEC-Mix-WASH	809	16.3	715	75.2	0.79	2.18

[†] Dark circles (●) indicate significant increases, due to sludge decontamination. Dark squares (■) indicate significant increases, due to sludge washing.

Table 5.5 Average concentrations of tested and other metals leached in drainage water ($\mu\text{g L}^{-1}$)[†]

Conditions tested	pH	Tested metals				Other metals	
		Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Mn
Soil control	7.88	0.08	50.9	45.9	348	279	19.7
Chemical fertilization	7.70	0.10	36.2	40.0	248	202	43.5
MUC-CON	7.72	0.15	43.5	53.8	307	259	43.8
MUC-DEC	7.92	0.10	30.7	34.3	194	152	38.7
MUC-WASH	7.90	0.05	31.6	34.5	147	104	53.6
MUC-Cd-CON	7.82	0.13	32.3	39.2	201	147	43.9
MUC-Cd-DEC	7.73	0.13	34.5	48.4	191	161	76.6
MUC-Cu-CON	7.74	0.10	35.2	43.4	219	174	36.1
MUC-Cu-DEC	7.86	0.05	27.6	30.0 ○ (P1)	168	132	53.6
MUC-Zn-CON	7.64	0.08	39.6	40.1	290	218	20.2
MUC-Zn-DEC	7.75	0.05	32.3	40.4 ○ (P1)	194	162	35.5
MUC-Mix-CON	7.76	0.08	28.0	36.1	340	270	28.2
MUC-Mix-DEC	7.83	0.03	30.2	28.8 ○ (P1)	167 ○ (P1)	119 ○ (P1)	89.1
MUC-Mix-WASH	7.89	0.08	34.5	56.3	201	176	77.3
Decontamination effect			○ (P1)		● (P4)		● (P1)
BEC-CON	7.79	0.13	34.4	45.4	223	191	64.8
BEC-DEC	7.84	0.08	35.6	46.4	250	235	97.7
BEC-WASH	7.79	0.08	32.9	40.1	226	173	32.5
BEC-Cd-CON	7.70	0.03	36.5	32.1	179	135	43.1
BEC-Cd-DEC	7.84	0.15	32.7	38.3	204	169	44.7
BEC-Cu-CON	7.72	0.08	33.9	35.8	179	144	38.0
BEC-Cu-DEC	7.83	0.13	34.2	46.5	232	191	110
BEC-Zn-CON	7.84	0.08	32.8	38.0	226	178	54.6
BEC-Zn-DEC	7.85	0.13	32.6	39.5	182	152	90.0
BEC-Mix-CON	7.92	0.13	29.1	43.7	211	177	77.9
BEC-Mix-DEC	7.98	0.08	30.4	45.8	220	170	38.2
BEC-Mix-WASH	7.86	0.05	34.0	38.7	194	157	49.7
Decontamination effect		● (P2)					

[†] Light and dark circles (○,●) indicate respectively significant decreases and increases, due to sludge decontamination. Between brackets are given the period (P1 to P4) during which the significant effect occurred. Average concentrations given in the Table may be close each to other, but measurements corresponding to a given period can exhibit significant differences.



CHAPITRE VI

6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Les résultats de la présente recherche contribuent à mieux élucider l'effet du procédé de décontamination METIX-AC sur la valeur fertilisante et la qualité environnementale des biosolides municipaux. L'objectif principal était de prospecter de nouvelles voies pour solutionner la problématique posée par l'usage restreint des biosolides comme amendement de sols agricoles, à cause de la présence des métaux lourds. Des expérimentations ont été d'abord menées sur quatre biosolides de différentes origines (CUM, CUQ, Bécancour et Daishowa), et qui ont été décontaminées par le procédé METIX-AC. Les recherches ont ensuite été concentrées sur les boues de la CUM et Bécancour, et qui ont été volontairement contaminées par le Cd, Cu et/ou Zn, avant d'être décontaminées et/ou lavées.

Cette discussion générale essaiera de faire le lien entre les deux séries d'expérimentations, en regroupant les données en six grandes sections : i) effet de la décontamination des boues sur leur potentiel nutritionnel, ii) incidence de la décontamination sur la quantité totale des métaux dans les boues, iii) effet de la décontamination et du lavage sur la spéciation des métaux dans les boues, iv) impact de l'ajout des boues, avant et après leur décontamination, sur l'enrichissement du sol par les nutriments et les métaux, v) effet de l'ajout des différents types de boues sur la croissance du maïs, son rendement et la bioaccumulation des métaux, vi) impact de l'application des différents types de boues sur la capacité de rétention d'eau du sol, le lessivage des nutriments et des métaux et la variation temporelle de celui-ci, ainsi que la qualité des eaux de drainage.

Pour ce qui est du potentiel fertilisant des boues, les résultats obtenus lors de la première série d'expérimentations ont montré que le procédé METIX-AC réduit légèrement le niveau de quelques nutriments seulement. Mises à part les réductions significatives qui ont été notées concernant NH_4^+ et Ca, ainsi que K (boue de Bécancour seulement), les teneurs en nutriments dans les biosolides décontaminés demeurent au moins égales aux limites inférieures rapportées par la littérature, soit $\text{N} \geq 2\%$, $\text{P} \geq 1\%$, $\text{K} \geq 0,2\%$, $\text{Ca} \geq 1,9\%$ et $\text{Mg} \geq 0,6\%$. Les boues de la

CUM et CUQ, mais surtout la boue de Bécancour sont restées riches en éléments nutritifs. À l'opposé, la boue de Daishowa était à l'origine de qualité médiocre. Lors des tests de dopage, il s'est avéré que la boue brute de la CUM contenait moins de TKN, NH_4^+ , NO_3^- , P et K, mais plus de Ca, Mg, S et Fe, alors que celle de Bécancour avait autant ou moins de NO_3^- , K, Ca et Mg, mais plus de TKN, NH_4^+ , P, S et Fe, que pendant la première expérimentation. Ceci confirme que la composition des biosolides peut varier beaucoup d'une fois à l'autre, ce qui peut entraîner des différences dans le lessivage des nutriments. Avec et sans dopage, les teneurs de TKN, P, Ca et Mg dans la boue de la CUM ainsi que celles de TKN, K, Ca et Mg dans la boue de Bécancour ont été significativement réduites suite au procédé de décontamination, et dans quelques cas, aussi à la suite du lavage de la boue de Bécancour. Cependant, le niveau des éléments fertilisants dans les biosolides décontaminés et/ou lavés demeure dans une fourchette de concentrations qui permet de qualifier ces sous-produits de bonne qualité.

Comme le procédé METIX-AC fait appel à des produits chimiques à base de fer et de soufre (H_2SO_4 , FeCl_3), il y a enrichissement significatif des boues décontaminées en ces deux éléments, que les boues aient été préalablement dopées ou non avec des métaux. Cet aspect est d'une importance capitale, car le soufre apporté peut réduire le pH des sols alcalins, alors que le fer peut corriger des déficiences des sols en cet élément. L'option de lavage additionnel des boues décontaminées permet, d'enrichir davantage, ou bien d'appauvrir quelque peu, une boue donnée en ces éléments, puisque Fe augmente significativement dans la boue de la CUM, alors que Fe et de S diminuent dans la boue de Bécancour.

Nous pouvons donc tirer comme conclusion que les biosolides décontaminés gardent un potentiel intéressant comme source en N, P, K, Ca, Mg et S, malgré une plus grande perte de ces nutriments lors du dopage des boues. Le lavage, quant à lui, affecte les nutriments, dépendamment du type de boue. Généralement, comme l'azote disponible ($N_{\text{disponible}} \approx 30\%$ de $\text{TKN} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$), diminue d'environ 30% après la décontamination des boues de la CUM et de la CUQ, et de 14% dans le cas de la boue de Bécancour, il a fallu augmenter la dose d'épandage des boues avec les mêmes pourcentages précités, pour combler les pertes en $N_{\text{disponible}}$.

Pour ce qui est de la solubilisation des métaux, les résultats montrent que, dans le cas de biosolides non dopés, le procédé METIX-AC permet de réduire les teneurs de Al, Mn et Ni, respectivement jusqu'à 44, 65 et 26% alors que les rendements d'extraction de Cd, Cu et Zn peuvent atteindre 87, 74 et 76%, respectivement. Même avec les boues dopées, il y a 57, 61 et 49% d'enlèvement, respectivement pour Al, Mn et Ni. Deux métaux en particulier, Cr et Pb, ne semblent pas bien réagir à une solubilisation par le procédé METIX-AC, aussi bien en présence qu'en absence de dopage des boues. En effet, 15 à 38% du Cr a été retiré de la boue de la CUM dopée, contre une extraction nulle avec la boue de Bécancour. En absence de dopage, au maximum 16% et 6% de Cr ont été enlevés, respectivement des biosolides de la CUM et Bécancour, alors qu'aucune extraction n'a pu être atteinte avec les biosolides de la CUQ et Daishowa. En ce qui concerne Pb, son extraction demeure extrêmement faible, qu'il y ait eu ou pas un dopage préalable des boues. La faible solubilisation de Cr et Pb est probablement due à une forte adsorption de ces deux éléments sur les phases solides des boues, ou encore, au caractère insoluble du $PbSO_4$ qui est généré suite à l'acidification du milieu par H_2SO_4 . Néanmoins, ces deux métaux ne devraient pas constituer une entrave majeure pour une éventuelle implémentation du procédé METIX-AC, car les concentrations usuelles de Pb et de Cr dans les boues québécoises sont généralement de l'ordre de 74-98 mg Pb kg^{-1} et 25-45 mg Cr kg^{-1} , alors que les limites C_1 et C_2 pour l'épandage des biosolides au Québec sont respectivement de 150 et 300 mg kg^{-1} pour Pb et 210 et 1060 mg kg^{-1} pour Cr.

Avant de traiter de la solubilisation des métaux objets du dopage des boues, signalons que des teneurs élevées de Cu peuvent être détectées dans les eaux usées, à cause de l'usure des canalisations d'eau potable, qui est due à la présence d'une eau agressive, renfermant peu d'alcalinité. Suite à l'épuration de telles eaux usées, de fortes concentrations de Cu se retrouvent dans les boues municipales, et ceci limite ou empêche même l'épandage agricole des biosolides. Tel est le cas notamment pour la boue non décontaminée de Bécancour. Cette boue contenait des teneurs en Cu supérieures à la limite maximale de 1 000 mg kg^{-1} , imposée actuellement par la réglementation québécoise (critère C_2). Suite à la décontamination de cette boue par le procédé METIX-AC, le Cu a été ramené à un niveau compris entre les limites C_1 et C_2 voire même souvent inférieur à la limite C_1 . D'un autre côté, le procédé proposé ne permet pas d'extraire le Cu à partir de la boue papetière de Daishowa, laquelle en renfermait très peu. La concentration

initiale de Cu semble donc affecter son rendement d'extraction. Il faut toutefois noter que la solubilisation du Cu est également influencée par la spéciation de ce métal dans la boue, laquelle peut être très différente de la spéciation des métaux présents dans des boues municipales.

Lors des tests de dopage par les métaux, l'emphase a été mise sur la solubilisation des éléments ajoutés aux boues (Cd, Cu et Zn). La teneur en Cd a été haussée en moyenne de 32 fois dans la boue de la CUM, alors que celles de Cu et Zn l'ont été d'environ 9 fois chacun. Le dopage de la boue de Bécancour a conduit à des augmentations moyennes de Cd, Cu et Zn respectivement égales à 49, 2 et 11 fois. Malgré ces fortes charges métalliques, le procédé METIX-AC a réduit les niveaux de Cd, Cu et Zn, respectivement d'environ 88, 79 et 81% dans la boue de la CUM, et jusqu'à 88, 81 et 89% dans celle de Bécancour. L'étape additionnelle de lavage de la boue de Bécancour décontaminée après le dopage permet d'extraire le Cd, le Cu et le Zn encore de 25, 42 et 54%. Ces métaux étaient probablement emprisonnés dans l'eau interstitielle de cette boue et le lavage a permis leur élimination. Un enlèvement global de plus de 95% a donc été obtenu dans le cas de Zn, par exemple. Seulement avec la boue de Bécancour, le lavage a permis aussi d'extraire jusqu'à 13, 29 et 10% supplémentaires, respectivement de Al, Cr et Mn. La charge totale des boues non dopées a ainsi été réduite de 49 à 74% et celle des boues dopées de 80 à 86%, ce qui laisse présager que la performance du procédé testé croît avec la charge métallique initiale des boues. Cependant, les boues dopées par le Cd, puis décontaminées renfermaient encore une teneur assez élevée en Cd (13-19 mg kg⁻¹), laquelle dépasse la nouvelle norme réglementaire C₂ de 10 mg kg⁻¹, et qui était fixée auparavant à 20 mg kg⁻¹. Malgré tout, il est rare de retrouver des boues municipales avec d'aussi grandes quantités de Cd. La littérature mentionne d'ailleurs que la moyenne mondiale de Cd dans les biosolides est de l'ordre de 4 mg kg⁻¹, et que le maximum détecté est de 26 mg kg⁻¹, lequel a été trouvé dans quelques boues issues des États-unis (Duvaud *et al.*, 1999).

À titre de conclusion, nous pouvons avancer que le procédé METIX-AC serait assez efficace pour la décontamination de biosolides municipaux qui peuvent être même très chargées en Cu et Zn, mais pas aussi fortement chargées en Cd. La solubilisation de Cu dépend beaucoup des conditions opératoires (surtout du POR). De manière particulière, la boue de Bécancour semble se prêter mieux à une solubilisation des métaux par le procédé METIX-AC, comparativement

aux autres boues. Le lavage des boues décontaminées serait envisageable pour hausser le rendement d'extraction des métaux, mais il dépendrait du type de boue.

L'importance de la spéciation chimique des métaux dans les biosolides a été abordée lors de la deuxième série d'expérimentations, dans les biosolides décontaminés et lavés, et qui ont été préalablement non dopés ou dopés simultanément par Cd, Cu et Zn. En absence de dopage, le Cd et le Zn se fixent plus aux oxydes qu'à la phase cristalline, indépendamment du type de boue, ce qui indique une certaine biodisponibilité de ces deux métaux. Par contre, le Cu serait plus disponible dans la boue brute de la CUM (il est plus lié à la matière organique qu'à la phase cristalline) et ce, de manière opposée à la boue de Bécancour. Ceci est probablement dû à la plus grande concentration de ce métal dans cette dernière boue, ce qui mène à plus d'incorporation du métal dans la phase cristalline. Pour confirmer cette tendance, le dopage des deux boues par le Cu montre que ce métal s'incorpore davantage dans la phase cristalline, même dans le cas de la boue de la CUM. D'un autre côté, le devenir du Cd ajouté aux biosolides ne semble pas dépendre du type de boue, et il apparaît conduire à plus de disponibilité de Cd. En effet, le dopage par Cd renforce non seulement la prédominance de la phase majoritaire de ce métal (oxydes), mais classe la phase liée aux carbonates en deuxième position, au lieu de la phase cristalline. Pour ce qui est du dopage des biosolides par Zn, les résultats montrent un comportement opposé en fonction de la boue considérée. L'ajout de Zn à la boue de la CUM conduit à une plus grande fixation aux carbonates qu'aux oxydes, alors que l'inverse est noté avec la boue de Bécancour. Notons cependant que dans les deux cas, la phase cristalline n'est pas aussi importante que dans les boues brutes, ce qui se traduit par une plus grande disponibilité de Zn si une boue est dopée par ce métal.

La décontamination/lavage des boues influence la distribution fractionnelle des métaux. Dans le cas de la boue de la CUM non dopée, la décontamination/lavage conduit à une diminution de la fraction principale de chaque métal (oxydes fixant Cd et Zn, matière organique liant Cu), sans que la deuxième fraction en importance pour ces trois métaux (phase cristalline) ne soit tellement affectée. Lorsque la boue de la CUM est préalablement dopée par les métaux, la décontamination/lavage réduit grandement les fractions principales de Cd (oxydes) et de Cu (phase cristalline) pour conduire à une inversion des classements cités auparavant, c'est-à-dire

une prépondérance des carbonates fixant Cd, suivis d'oxydes, et une dominance de la matière organique liant Cu, suivie des oxydes. La décontamination/lavage de la boue dopée de la CUM réduit de manière similaire toutes les fractions de Zn, mais il y a toujours prédominance des carbonates, suivis des oxydes. Dans le cas de la boue non dopée de Bécancour, la décontamination/lavage conduit à une diminution similaire des phases d'oxydes et cristallines aussi bien pour Cd que pour Zn, comme elle permet de réduire amplement la fraction de Cu liée à la matière organique que celle fixée par la phase cristalline. Lorsque la boue de Bécancour est dopée avec les trois métaux avant d'être décontaminée/lavée, ce sont surtout la fraction échangeable de Cd, les carbonates fixant Cu et la matière organique liant Zn qui sont les plus enlevés. Comparativement, le dopage des boues accentue les fractions biodisponibles (échangeables + carbonates) de Cd, Cu et Zn, mais le procédé METIX-AC augmente leur parts de 15 à 33% dans la boue de la CUM, alors que des réductions de 5-16% sont observées dans le cas de la boue de Bécancour.

Les principales conclusions à tirer de cette analyse de la spéciation chimique sont d'abord le fait que dans les boues brutes, les métaux testés sont majoritairement liés aux fractions d'oxydes; ils sont échangeables et par conséquent biodisponibles. Il peut être conclu aussi que suite au dopage des biosolides de la CUM et Bécancour, les métaux ont tendance à s'incorporer davantage dans les fractions échangeables, à l'exception du Cu qui semble migrer plus vers la phase cristalline. La décontamination/lavage de ces boues, aussi bien dopées ou non par les métaux, conduit à une forte diminution des fractions échangeables, par rapport aux autres fractions, mais seulement dans le cas de la boue de Bécancour.

Pour ce qui est de l'enrichissement du sol par les nutriments et les métaux, des calculs ont été faits pour simuler la nouvelle concentration des nutriments et des métaux dans le sol. Les formes décontaminées des boues de la CUM, CUQ et Bécancour permettent d'enrichir le sol en P, d'environ 19%. À l'opposé, l'introduction de Cd dans le sol diminue de 19 et 38%, grâce à la décontamination, respectivement des biosolides de la CUM et CUQ, alors que Zn diminue de 50% dans le cas de la boue de Bécancour. La diminution du risque de contamination du sol par les métaux peut être mieux perçue suite à la décontamination des boues dopées. L'ajout de 45 g de la boue de la CUM (b.s.) par pot mène à une concentration nominale de Cd, Cu et Zn dans le

sol de 2,97, 98 et 118 mg kg⁻¹, respectivement. Il est à noter que la législation canadienne ne tolère que des charges métalliques sur le sol qui ne dépassent pas 19, 62 et 200 mg kg⁻¹, respectivement pour Cd, Cu et Zn. L'application de la boue décontaminée de la CUM donne des concentrations de métaux dans le sol, qui n'excèdent pas 0,72, 39 et 35 mg kg⁻¹, respectivement pour Cd, Cu et Zn, soit des diminutions de 60 à 70%. De manière analogue, l'usage de la boue de Bécancour dopée, puis décontaminée, au lieu de celle non décontaminée, conduit à une réduction des concentrations de Cd, Cu et Zn supérieures à 74, 60 et 78%, respectivement. Par ailleurs, les calculs de bilans massiques qui ont été faits lors des tests de dopage ont montré que la quasi-totalité des métaux apportés par les boues demeurent retenus dans le sol. Ceci est probablement causé par la présence de quantités considérables de matière organique dans le sol testé. Ainsi, la mobilité des trois métaux testés a semblé décroître dans le sens : Zn > Cu > Cd.

La conclusion qui peut être tirée à ce niveau est que l'épandage des boues décontaminées par le procédé METIX-AC, en substitution aux boues non décontaminées, peut favoriser l'enrichissement des sols en nutriments, mais il peut surtout minimiser de manière très substantielle le risque de contamination des sols par les métaux.

Concernant l'aspect agronomique, aucune diminution de la capacité germinative des graines de maïs n'a été observée, même avec l'ajout de boues fortement dopées par les métaux. L'usage des boues décontaminées n'a pas entraîné d'effets négatifs, mais au contraire a semblé affecter positivement plusieurs paramètres de croissance ainsi que la biomasse et/ou le rendement du maïs. Ainsi, les dimensions des tiges et des épis, les poids des tiges, des épis et des racines ainsi que les rendements ont été significativement haussés par l'ajout de biosolides décontaminés. Les dates d'apparition des fleurs mâles et des épis, ainsi que le nombre et le poids des graines par épis ont été significativement accrus suite à la décontamination des boues de la CUQ, mais surtout de la boue de Bécancour. Cette dernière boue a en effet généré des épis avec les meilleurs dimensions et poids ainsi que le plus grand nombre de grains par épis (trois fois plus que le contrôle), ce qui est peut-être dû à un ratio adéquat de C/N dans les doses ajoutées de cette boue. Plusieurs effets similaires (augmentation des paramètres de croissance et des rendements) ont aussi été observés suite à l'augmentation des doses de boues. Les plus faibles résultats ont, cependant, été notés avec la boue de Daishowa, probablement à cause de son faible potentiel

nutritionnel, et sa structure physique qui n'a pas amélioré la capacité de rétention de l'eau dans le sol. Les bonnes productions de biomasse ont été confirmées lors de la seconde série d'expérimentations; par exemple, les matières sèches des racines et des tiges qui ont augmenté, respectivement suite à la décontamination et au lavage de la boue de Bécancour. Ayant eu des doutes sur la réussite de la fécondation des épis par les inflorescences mâles lors de la seconde expérimentation, les données sur les rendements en grains n'ont pas été prises en considération. Il a en effet été remarqué qu'à plusieurs reprises, des vents intenses ont été enregistrés à l'intérieur de la serre. Les détecteurs de mouvement qui y sont installés ont souvent été enclenchés par le mouvement des plantes de maïs. D'où le doute formulé précédemment quant à la possibilité d'une fécondation croisée entre les plantes du maïs. Aucune situation (vents intenses) n'a été remarquée lors de la première expérimentation.

Pour ce qui est de la prise en charge et la bioaccumulation des métaux, les résultats de la première série d'expérimentations ont montré que Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn et Pb s'accumulent plus dans les feuilles, alors que Al, Fe et Na demeurent dans les racines. L'augmentation des doses de boues donne lieu à plus ou moins d'accumulation, dépendant du métal et de la partie de la plante considérés. La décontamination, surtout de la boue de Bécancour, semble réduire le niveau de plusieurs métaux dans la boue à un point où la prise en charge et l'accumulation de ces éléments est aussi diminuée. Encore une fois, cela est probablement dû au fait que le procédé METIX-AC enlève considérablement les fractions échangeables des métaux. À l'opposé, la décontamination de la boue de Daishowa conduit à une plus grande accumulation de Mn dans les tiges et les feuilles, ainsi que de Cr dans les tiges.

Étant un des métaux les plus problématiques pour l'environnement, le Cd n'a pas été détecté dans les graines et sa teneur dans les feuilles n'a pas excédé 1 mg kg^{-1} . Vu sa faible mobilité, Pb devrait plutôt rester dans les racines. La grande variabilité des résultats obtenus laissent supposer qu'une source extérieure de contamination (insecticides, dépôts, etc.) a peut être conduit à la détection de Pb plus dans les feuilles. Bien que la hausse de la quantité de l'une des quatre boues et/ou leur décontamination ont induit plus d'accumulation de Mn dans les feuilles, ce métal ne semble pas affecter l'accumulation de Ca ou Fe, comme cela a été rapporté par d'autres recherches. Pour le Fe, l'usage de boues décontaminées diminue sa teneur dans les racines et

l'augmente dans les feuilles, et cela est probablement dû à la disponibilité des ions Fe^{2+} apportés par le procédé, et qui sont facilement assimilables par les racines, avant leur translocation vers les parties aériennes. Concernant les métaux de dopage, les données recueillies ont indiqué que dans une partie donnée de la plante, les concentrations diminuaient : $Zn > Cu > Cd$. Tel qu'il a été mentionné, la mobilité de Zn a induit une forte accumulation dans les feuilles, alors que le Cd et le Cu sont surtout accumulés dans les racines. Ce confinement est différent de ce qui a été noté lors de la première série d'expérimentations. Ceci est probablement dû à une plus faible capacité d'échange cationique (CEC) et un pH plus acide du second sol utilisé dans cette expérience, ce qui a conduit à plus de lessivage des métaux en général, comme nous le verrons un peu plus loin, au lieu d'une forte prise en charge et translocation de Cd et Cu vers les parties aériennes. D'ailleurs, la somme des cations échangeables (K+Ca+Mg) était légèrement plus faible. Des tendances opposées ont été notées entre les deux expérimentations concernant la prise en charge et la translocation de Cu, par exemple. Le fort confinement de Cu dans les racines traduit la stratégie connue des plantes de détoxifier ce métal quand sa biodisponibilité est élevée (cas du second sol). Pour ce qui est de Zn, il a été noté que sa bioaccumulation dans les plantes est supérieure dans le cas du second que du premier sol, vu les teneurs plus élevées de ce métal et les caractéristiques physico-chimiques du second sol (CEC et pH plus faible).

Malgré les apports élevés en métaux, aucun symptôme visible de toxicité n'a été observé. Des calculs effectués ont aussi révélé qu'il n'y a pas eu d'additivité des éventuels effets toxiques des métaux. En plus, les concentrations des métaux dans les tissus végétaux étaient au dessous des limites critiques de toxicité, soit (en $mg\ kg^{-1}$) 20-100 pour Cu, 100-400 pour Mn et 400-1000 pour Zn. Les coefficients de transfert n'ont pas dépassé les valeurs rapportées dans la littérature. Dans quelques cas seulement, l'accumulation de Cr et Zn a dépassé les limites de toxicité, mais l'usage des boues a généralement abouti à des réductions.

A titre de conclusion partielle, nous pouvons avancer qu'à l'exception de la boue de Daishowa, qui est même de nature pauvre en nutriments, les boues décontaminées ne semblent pas créer des conditions qui pourraient entraver une bonne croissance des plantes, et qui seraient reliées à la diminution du niveau des nutriments. Également, la bioaccumulation des métaux peut souvent

être significativement diminuée suite à l'usage des boues décontaminées, probablement à cause de la diminution des fractions échangeables.

Pour ce qui est de la capacité de rétention de l'eau, la structure physique du sol testé semble favoriser le drainage de l'eau, puisque 35% de l'eau d'irrigation est perdue, mais la boue de Daishowa, de par sa texture, accentue ce drainage, alors que les boues de la CUM, CUQ et Bécancour diminuent le drainage à même moins de 18%. En conformité avec ce qui a été rapporté par d'autres chercheurs, la hausse des doses des trois boues précitées (décontaminées ou non) a réduit le drainage de l'eau. Le même effet a aussi été observé suite à la décontamination des boues. Par conséquent, les plus faibles pertes d'eau de drainage ont été enregistrées avec la haute dose d'une boue donnée, mais après sa décontamination.

Le lessivage des nutriments (K, Ca, Mg et S) a été généralement réduit par l'usage des boues décontaminées de la CUM, CUQ et Bécancour, à l'opposé de la boue de Daishowa. Le lessivage de NH_4^+ a largement dépassé celui de NO_3^- , ce qui laisse croire qu'une forte ammonification de l'azote a eu lieu dans les sols amendés, surtout avec des boues non décontaminées, et ce, probablement à cause des fortes teneurs en matière organique dans ces biosolides. Étant relativement riche en matière organique, le sol testé a possiblement contribué aussi à la forte ammonification de l'azote. Cependant, des données non présentées, et qui ont été obtenues lors de la seconde expérimentation, indiquent qu'il y a eu moins de lessivage de NH_4^+ que de NO_3^- . Ceci peut s'expliquer éventuellement par ce qui a été avancé auparavant, à savoir une plus faible CEC du second sol. En présence de la boue de Bécancour, NO_3^- et NH_4^+ ont été lessivés assez fortement, en comparaison aux autres boues. La seconde série d'expérimentations a cependant, révélé que le lessivage de NH_4^+ diminue suite à la décontamination de cette boue. Dans le cas des boues de la CUM et de la CUQ, il y a eu plus de lessivage de NH_4^+ et moins de NO_3^- que les fertilisations inorganiques. Cependant, les plus grandes valeurs de lessivage des composés azotés étaient liés à boue de Daishowa.

Pour ce qui est du lessivage des métaux, à l'exception de la boue de Daishowa, les autres boues ont généralement causé une diminution. La hausse des doses de boues a fait augmenter le lessivage des métaux. La décontamination des boues de la CUM, CUQ et Bécancour a abouti à

des réductions. Lors de la seconde série d'expérimentations, bien que la décontamination des deux boues testées a induit certaines variations (surtout des réductions) significatives concernant la dynamique d'un des trois métaux (rétention dans le sol, lessivage dans l'eau et/ou prise en charge par la plante), au moins 97% de chaque métal était retenu dans le sol. L'immobilisation des métaux dérivés des boues dans les sols a été rapportée par plusieurs autres recherches, et elle a été souvent reliée au niveau de la matière organique dans le milieu. Il a aussi été remarqué que les concentrations moyennes des métaux dans les eaux de drainage correspondant au 1^{er} essai expérimental étaient très inférieures à celles obtenues durant la 2^{ème} expérimentation. Comme cela a été cité ci haut, cela pourrait s'expliquer par une différence dans la CEC entre les deux sols. Ainsi, en prenant l'exemple de Al, sa concentration Mehlich est supérieure dans le 2^{ème} sol (qui est aussi plus acide) que dans le 1^{er} sol, d'où un plus grand lessivage ou plus de bioaccumulation. Pour ce qui est de Al apporté par les boues, bien que les quantités soient importantes, ce métal était probablement plus sous une forme peu disponible. Une liaison directe a été souvent notée entre les impacts de la décontamination sur la teneur d'un métal dans une boue et le degré de lessivage de ce métal, suite à l'ajout de cette boue décontaminée. Ceci a été le cas, par exemple, pour Al, Mn et Zn dans la boue de la CUM, Al, Cd et Zn dans la boue de la CUQ, ainsi que Cd, Cu et Ni dans la boue de Bécancour. Ces similarités ont été expliquées par ce qui a été avancé ci-dessus, à savoir que la décontamination diminue profondément la fraction échangeable des métaux. Par ailleurs, des corrélations étroites ont été calculées entre le volume d'eau drainée et/ou la carbone organique dissout, d'une part, et K ou des métaux (exemple Mn, Cd, Cr, Ni et Pb), d'autre part. Étant indépendantes du type de boues, ces corrélations sont probablement dues à la richesse du sol en matière organique et en K, ainsi qu'à sa structure qui semble favoriser le drainage de l'eau.

Il est important de focaliser l'analyse de la perte d'eau et le lessivage des éléments chimiques spécialement durant la période critique de haute croissance du maïs. Pendant cette période, les boues décontaminées de la CUM, CUQ et Bécancour s'avèrent améliorer la capacité de rétention d'eau du sol, mais accentuent le lessivage de plusieurs nutriments (excepté les composés azotés) et métaux essentiels, mais surtout celui des métaux non essentiels. Des effets opposés à ceux cités précédemment ont été notés avec la boue de Daishowa, laquelle a induit aussi un plus grand lessivage de P et des composés azotés. Suite à la décontamination des boues de la CUM, CUQ et

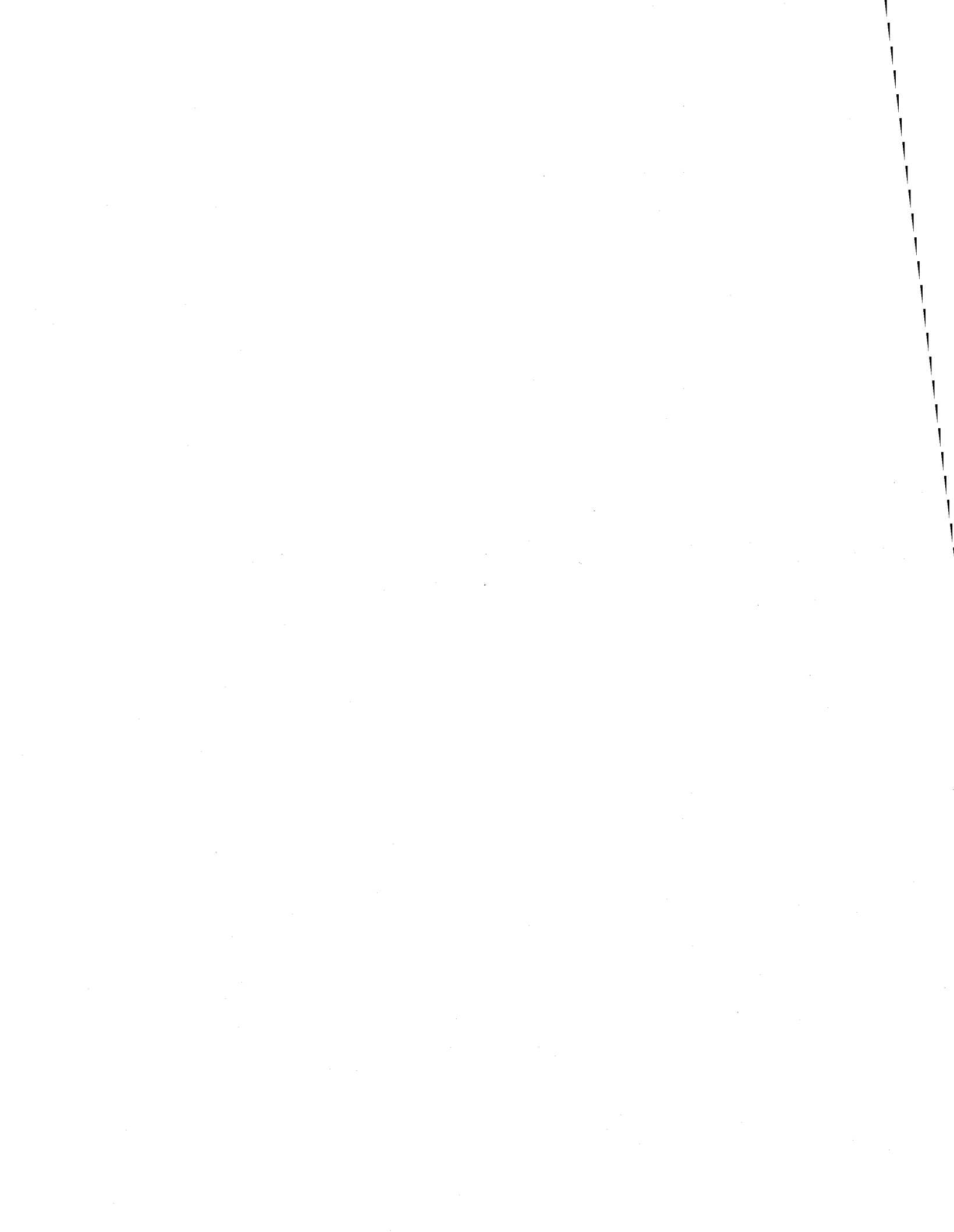
Bécancour, la perte de plusieurs nutriments et métaux essentiels a été diminuée. Les données recueillies lors de la seconde expérimentation ont permis de suivre la cinétique de lessivage des métaux de dopage. Le lessivage de Cd a suivi une courbe en cloche, avec un maximum au milieu du cycle de croissance du maïs, alors que celui de Cu et de Zn a plutôt connu une diminution graduelle avec le temps.

En ce qui concerne la qualité de l'eau de drainage, les données recueillies ont révélé que les concentrations moyennes des nutriments et des métaux dans les eaux de drainage étaient assez basses, ne dépassant même pas les normes de qualité de l'eau potable. Ainsi, seulement 0,03 à 0,65% du P initial a été drainé, alors que l'ajout des boues, surtout à faible dose (80 kg ha⁻¹ de N_{disponible}) a donné des concentrations en NO₃⁻ qui ne dépassent pas la norme réglementaire de 10 mg L⁻¹. Cependant, il faut demeurer vigilant quand au risque de lessivage des composés azotés, car les analyses statistiques n'ont pas révélé de diminution significative suite à la décontamination des boues, alors que le pH des eaux de drainage a parfois augmenté. Les teneurs de plusieurs métaux dans l'eau de drainage étaient en dessous des limites tolérables rapportées par la littérature concernant les eaux naturelles.

La conclusion qui peut être tirée sur le drainage de l'eau et le lessivage des éléments chimiques est que la décontamination des boues de la CUM, CUQ et Bécancour, à l'opposé de celle de Daishowa, permettrait aux plantes de disposer de conditions optimales pour un bon développement. Durant la période de haute croissance, il y a augmentation de la capacité de rétention d'eau ainsi qu'une diminution du lessivage des composés azotés et une hausse de celui de plusieurs métaux non essentiels. Le lessivage des éléments chimiques semble dépendre du degré de drainage de l'eau d'irrigation, et/ou du niveau de la matière organique du milieu. Il n'est, cependant, pas certain que la décontamination des boues assurerait une réduction significative du lessivage des composés azotés. La variation temporelle du lessivage de Cd était différente de celle de Cu et Zn. En outre, la qualité de l'eau a été acceptable, relativement aux normes internationales.

Finalement, il peut être remarqué que, tout au long de cette discussion, la boue de Bécancour se distinguait très souvent des autres boues. Se prêtant mieux à la décontamination par le procédé

METIX-AC, cette boue décontaminée semble améliorer les conditions de croissance de la plante et minimiser le risque de lessivage et/ou de bioaccumulation des métaux. Ceci peut être relié au fait que cette boue était partiellement digérée par voie aérobie, ce qui lui a probablement conféré une meilleure stabilisation.



CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Étant parmi les pionnières en matière d'évaluation de l'impact agro-environnemental de l'utilisation des boues décontaminées par un procédé de lixiviation des métaux, la présente recherche a permis de dégager certains aspects intéressants sur le sujet prospecté.

Il a d'abord été possible de confirmer la performance du procédé METIX-AC pour la préservation du potentiel fertilisant et l'enlèvement des métaux, même dans une boue hautement dopée. Parmi les quatre boues testées, celles de la CUM, CUQ et surtout celle de Bécancour se prêtent bien à subir la décontamination par le procédé METIX-AC, alors que la boue de Daishowa ne présente pas beaucoup d'intérêt pour le procédé étudié, surtout en ce qui a trait au Cu dont la solubilisation exige des conditions expérimentales bien spécifiques. Par ailleurs, les études de spéciation chimique ont révélé que le Cd et le Zn sont un peu plus biodisponibles dans les boues brutes que ne l'est le Cu. Alors que le dopage des boues accentue cette biodisponibilité, la décontamination réduit amplement les fractions échangeables. Bien que cela ne soit pas communément le cas, si une boue contient une grande quantité de Cd (aux alentours de 100 mg kg^{-1}), le procédé METIX-AC ne serait pas en mesure de toujours produire un biosolide avec une teneur en métal qui sera en deçà des limites réglementaires d'épandage agricole. Le lavage des boues peut, cependant, enlever des parts supplémentaires et, ainsi, augmenter le rendement global d'extraction des métaux.

Concernant le volet agricole, les boues décontaminées semblent enrichir le sol en nutriments et améliorer leur capacité de rétention d'eau. Ainsi, l'usage de ces biosolides peut bénéficier aux plantes, en assurant une germination réussie, une bonne croissance, une accentuation des organes de reproduction, des rendements satisfaisants et, surtout, une réduction de la prise en charge et/ou de la bioaccumulation des métaux dans les différents tissus de la plante.

Pour ce qui est du volet environnemental, les boues décontaminées apparaissent minimiser le risque de contamination du sol par les métaux. Également, l'usage de ces biosolides entraînerait un moindre lessivage des nutriments (excepté les composés azotés), mais principalement des métaux, donnant ainsi une eau de drainage de qualité acceptable.

La présente recherche a posé les assises qui incitent de nouvelles recherches dans le domaine de la valorisation agricole des boues décontaminées. Malgré les données obtenues, et bien qu'il soit rapporté que les essais sous serre ne reflètent pas toujours la réalité sur le terrain, les présents résultats peuvent servir de base pour des investigations à plus grande échelle. Il serait aussi intéressant d'examiner le devenir, à moyen et à long terme, des organismes pathogènes et des bactéries indicatrices (coliformes totaux, coliformes fécaux, streptocoques fécaux) qui sont sensés avoir été détruits par le procédé METIX-AC, et d'étudier également l'activité microbienne au niveau du sol (exemple, processus de nitrification-dénitrification), suite à l'application de boues décontaminées. De même, il faudrait mener des recherches concernant l'effet du procédé METIX-AC sur des boues naturellement riches en métaux (et non pas dopées), sur la spéciation de métaux, autres que le Cd, le Cu et le Zn, ainsi que sur l'activité (au lieu de la concentration totale) des métaux dans les boues et les sols amendés.

BIBLIOGRAPHIE

- Abd-Alla M.H., F. Yan et S. Schubert (1999) Effects of sewage sludge application on nodulation, nitrogen fixation, and plant growth of faba bean, soybean, and lupin. *J. Appl. Botany-Angewandte Botanik*, 73(3-4), 69-75.
- Ahner B.A., N.M. Price et M.M. Morel (1994) Phytochelatin production by maine phytoplankton at low free metal ion concentrations: Laboratory studies and field data from Massachusetts Bay. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 91, 8433-8436.
- Alleman J. et T. Prakasam (1983) Reflection on seven decades of activated sludge history. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 55(5), 436-443.
- Antoniadis V. et B.J. Alloway (2002) Leaching of cadmium, nickel, and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33(1-2), 273-286.
- Arden E. et W. T. Lockett (1914) Experiments of the oxidation of sewage without the aid of filters. *J. Soc. Chem. Ind.*, 33(10), 523-539.
- Ballay D. et J.F. Blais (1998) Le traitement des eaux usées. *Rev. Sci. Eau*. No. spécial, 77-86.
- Balmer P. (2001) Possibilities to improve the quality of wastewater sludges. *Water Sci. Technol.*, 44(10), 19-26.
- Beauchesne I. (2003) *Procédé de décontamination des boues d'épuration municipales : analyse de l'effet des conditions opératoires sur la performance du procédé*. Mémoire de Maîtrise, INRS-Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada, 171 pages
- Becker N.S., W.J. Chen, R.J. Eldredge et S.A. Swinton (1989) Recovery of heavy metals from municipal and industrial wastewaters with magnetic ion exchange resins. 12th International Symposium of Wastewater Treatment, 20 & 21 nov., Montréal, Québec, Canada, pp. 77-95.

- Beckett P.H.T. et R.D. Davis (1982) Heavy metals in sludge - are their toxic effects additive. *Water Pollut. Control*, 81(1), 112-119.
- Benmoussa H., J.F. Blais, N. Meunier, R.D. Tyagi et J.L. Sasseville (1997) Conditionnement et déshydratation de boues d'épuration municipales décontaminées par un procédé d'enlèvement des métaux toxiques. *Can. J. Civ. Eng.*, 24, 716-722.
- Benmoussa H., R.D. Tyagi, P.G.C. Campbell et J.F. Blais (1994) Lixiviation biologique des métaux lourds et stabilisation des boues municipales. *Water Pollut. Res. J. Can.*, 29(1), 39-52.
- Bergkvist P., N. Jarvis, D. Berggren et K. Carlgren (2003) Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agric. Ecosyst. Environment*, 97(1-3), 167-179.
- Berrow M.L. et J.C. Burridge (1990) Persistence of metal residues in sewage sludge treated soils over seventeen years. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 39, 173-177.
- Bhogal A., F.A. Nicholson, B.J. Chambers et M.A. Shepherd (2003) Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptakes. *Environ. Pollut.*, 121(3), 413-423.
- Blais J.F., G. Mercier et R.D. Tyagi (2004a) Tendances actuelles des modes de gestion et de valorisation des boues d'épuration. 17ième Entretiens Jacques-Cartier. Eau potable et technologies environnementales : enjeux internationaux. 4 et 5 octobre, Québec, Québec, Canada.
- Blais J.F., N. Meunier, G. Mercier, P. Drogui et R. D. Tyagi (2004b) Pilot plant study of simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 130(5), 516-525.
- Blais J.F., R.D. Tyagi et J.C. Auclair (1993) Metals removal from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing bacteria. *J. Environ. Sci. Health: Part A: Environ. Sci. Eng.*, 28(2), 443-467.

- Blais J.F., R.D. Tyagi, J.C. Auclair et M.C. Lavoie (1992) Indicator bacteria reduction in sewage sludge by a metal bioleaching process. *Water Res.*, 26(4), 487-495.
- Blais, J.F., G. Mercier et P. Drogui (2001) Procédé de stabilisation et conditionnement des boues d'épuration municipales et industrielles. Demande internationale de brevet PCT, PCT/CA02/01808, 29 novembre 2001.
- Blais, J.F., N. Meunier, J.L. Sasseville, R.D. Tyagi, G. Mercier et F. Hammy (2005) Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage. Brevet américain No. 6,855,256 B2, 15 février 2005.
- Bloomfield C. et G. Pruden (1975) The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in digested sewage sludge. *Environ. Pollut.*, 8, 217-232.
- Boudreault P. et J.F. Blais (2002) Optimisation de la technologie STABIOX pour la stabilisation, la désodorisation et l'amélioration de la déshydratation des boues de papetières. Atelier sur la R&D en valorisation des résidus. Association des Industries Forestières du Québec, 5 mars 2002, Sainte-Foy, Québec, Canada.
- Bowers D.L., K.P. Wong, D.A. Brosnan et W.L.K. Schwoyer (1991) The VerTech Aqueous-Phase Oxidation Process. *Water Environment Technol.*, 3(11), 64-68.
- Bradley J.W., S. Kyosai, P. Matthews, K. Sato et M. Webber (1992) *Worldwide sludge management practices. Municipal sewage sludge management: processing, utilization and disposal.* Z. D. R. Lue-Hing et T. Kuchenritcher, Technomic Publishing Co., Lancaster, Pensylvanie, Vol. 4, Chap. 13, pp. 537-657.
- Brady N.C. and Weil, R.R., 2002. *The Nature and Properties of Soils.* Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 881 pages.
- Budd P., J. Montgomery, J. Evans et M. Trickett (2004) Human lead exposure in England from approximately 5500 BP to the 16th century AD. *Sci. Total Environment*, 318(1-3), 45-58.

- Calmano W., W. Ahlf et U. Förstner (1985) Heavy metal removal from contaminated sludges with dissolved sulfur dioxide in combination with bacterial leaching. International Conference, Heavy metals in the environment, pp. 952-955.
- Campanella L., E. Cardarelli, T. Ferri, B.A. Petronio et A. Pupella (1985) Evaluation of toxic metals leaching from urban sludge. Dans: *Chemistry for protection of the environment*. Pawlowski L., G. Alaerts et W.J. Lacy (Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 151-161.
- Charbonneau H., M. Hébert et A. Jaouich (2000) Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec - partie1: aspects quantitatifs. *Vecteur Environnement*, 33(6), 30-51.
- Charbonneau H., M. Hébert et A. Jaouich (2001) Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec - partie2: Contenu en éléments fertilisants et qualité environnementale. *Vecteur Environnement*, 34(1), 56-60.
- Chipasa K.B. (2003) Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manag.*, 23(2), 135-143.
- Coriton G., G. Leboucher G. et C. Bonnin (1999) SAPHYR : a flexible final route. Dans : Specialised conference on disposal and utilisation of sewage sludge : treatment methods and application modalities. IAWQ, 13 au 15 octobre 1999, Athènes, Grèce, pp. 290-295.
- Cornwell D.A., G.P. Westermoff et G.C. Cline (1980) Batch feasibility testing of heavy metals removal from wastewater sludge with liquid-ion exchange. Proc. Mid. Atlantic Waste Conf., Bucknell Univ., 13 au 15 juillet, Lewisburg, Pennsylvanie, États-Unis, Comptendu, pp. 111-119.
- Couillard D. (1994) Environmental factors affecting sustainable uses of sewage sludge as agricultural fertilizer. *J. Environ. Syst.*, 23(1), 83-96.

- Couillard D. et G. Mercier (1991) Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration: Filtrabilité, Neutralisation, et teneurs en N et P dans les boues traitées. *Can. J. Chem. Eng.*, 69, 779-787.
- Davis R.D. (1987) Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. *Water Sci. Technol.*, 19, 1-8.
- Deeny K., H. Hahn, D. Leonhard et J.Heidman (1991) Autoheated thermophilic aerobic digestion. *Water Environment Technol.*, 3(10), 65-72.
- Degrémont (1989) *Mémento technique de l'eau*. 2 tomes, Degrémont, Paris, France.
- Desjardins B. et P. Lessard (1992a) Digestion aérobie des boues: principes, modélisation et contrôle. *Sci. Tech. Eau*, 26(3), 209-226.
- Desjardins B. et P. Lessard (1992b) Modélisation du procédé de digestion anaérobie. *Sci. Tech. Eau*, 25(2), 119-136.
- Dollerer J. et P.A. Wilderer (1993) High pressure treatment of organic wastes. *Water Sci. Technol.*, 28(1), 243-248.
- Duvaud E., E. Mugnier, A. Gazzo, P. Aubain et J. Wiart (1999) *Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde*. ADEME Éditions, Paris, France, 134 pages.
- Elenany A.E. (1995) Alleviation of cadmium toxicity on maize seedlings by calcium. *Biologia Plantarum*, 37(1), 93-99.
- Evans L.J., G.A. Spiers et G. Zhao (1995) Chemical aspects of heavy metal solubility with reference to sewage sludge amended soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 59, 291-302.
- FAO (1999) Statistiques du volet de l'agriculture. Site Web: Food and Agricultural Organisation (www.FAO.org).
- Finster M.E., K.A. Gray et H.J. Binns (2004) Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. *Sci. Total Environment*, 320(2-3), 245-257.

- Fronk C.A., J.B. Farrell et W. Strachan (1985) Separation of metals in wastewater sludge by centrifugal classification. *Environ. Prog.*, 4, 269-276.
- Gamache M., J.F. Blais, R.D. Tyagi et N. Meunier (2001) Microflore hétérotrophe impliquée dans le procédé simultané de biolixiviation des métaux et de digestion des boues d'épuration. *Can. J. Civ. Eng.*, 28, 158-174.
- Golueke C.G. (1991) Bacteriology of composting. *Biocycle*, Jan., 55-57.
- Gu X.Y. et J.W.C. Wong (2004) Identification of inhibitory substances affecting bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 38(10), 2934-2939.
- Hammy F. (2000) *Étude comparative d'agents oxydants pour la lixiviation chimique des métaux à partir des boues d'épuration municipales*. Mémoire de Maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada, 113 pages.
- Hamon R.E., P.E. Holm, S.E. Lorenz, S.P. McGrath et T.H. Christensen (1999) Metal uptake by plants from sludge-amended soils: caution is required in the plateau interpretation. *Plant Soil*, 216(1-2), 53-64.
- Harrison E.Z., M.B. McBride et D.R. Bouldin (1999) Land application of sewage sludges: an appraisal of the US regulations. *Int. J. Environ. Pollut.*, 11(1), 1-36.
- Hashimoto S., K. Nishimura, W. Kawakami et H. Watanabe (1986) Disinfection of sewage sludge by an electron accelerator. *J. Ferment. Technol.*, 64(4), 299-304.
- Hashimoto S., O. Masanori et N. Ozaki (1987) Bacterial leaching of sewage sludge containing some heavy metals. *Mizu Shori Gijutsu*, 28, 285-300.
- Haug R.T., R. Kuchenrither, D. Oerke, T.B.S. Prakasam, S. Soszynski et D. Zenz (1992) Sludge processing technology. Dans: *Municipal sewage sludge management: processing, utilization and disposal*. Lue-Hing C., Zenz D.R. et Kuchenrither T. [Ed.], Water Quality Management Library, Vol. 4, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvanie, États-Unis, Chap. 6, pp. 223-298.

- Hayes T.D., W.J. Jewell, et R.M. Kabrick (1979) Heavy metals removal from sludges using combined biological/chemical treatment. 34th Purdue Industrial Waste Conference, J.M. Bell Publisher, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, pp. 529-543.
- Hébert, M. (Ministère de l'Environnement du Québec), 1998. Contamination des sols agricoles par les éléments traces. Situation actuelle et perspectives. *Agro-Sol* 10(2), 87-95.
- Henning B.J., H.G. Snyman et T.A. Aveling (2001) Plant-soil interactions of sludge-borne heavy metals and the effect on maize (*Zea mays* L.) seedling growth. *Water SA*, 27(1), 71-78.
- Hillman J.P., J. Hill, J.E. Morgan and J.M. Wilkinson (2003) Recycling of sewage sludge to grassland: a review of the legislation to control of the localization and accumulation of potential toxic metals in grazing systems. *Grass Forage Sci.*, 58(2), 101-111.
- Hopkins W.G. (1999) *Introduction to plant physiology*. John Wiley & Sons, New York, New York, États-Unis.
- Hough R.L., S.D. Young et N.M.J. Crout (2003) Modelling of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn uptake, by winter wheat and forage maize, from a sewage disposal farm. *Soil Use Manag.*, 19(1), 19-27.
- Inubushi K., S. Goyal, K. Sakamoto, Y. Wada, K. Yamakawa et T. Arai (2000) Influences of application of sewage sludge compost on N₂O production in soils. *Chemosphere*, 2, 329-334.
- Jacobs A. et M. Silver (1990) From ocean disposal to landfill cover. *Water Eng. Manag.*, 137, 28-31.
- JaruschWehrheim B., B. Mocquot et M. Mench (1999) Absorption and translocation of sludge-borne zinc in field-grown maize (*Zea mays* L.). *Eur. J. Agronomy*, 11(1), 23-33.
- Jenkins C.J. et D.S. Mavinic (1989) Anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge: Part I - Solids reduction and digested sludge characteristics. *Environ. Technol. Lett.*, 10, 350-370.

- Jenkins R.L., B.J. Schybeler, M.L. Smith, R. Baird, M.P. Lo et R.T. Haug (1981) Metals removal and recovery from municipal sludge. *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 53, 25-32.
- Kabata-Pendias A. (2001) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis.
- Kandpal G., B. Ram, P.C. Srivastava et S.K. Singh (2004) Effect of metal spiking on different chemical pools and chemically extractable fractions of heavy metals in sewage sludge. *J. Hazard. Mater.*, 106(2-3), 133-137.
- Karaca A., D.C. Naseby et J.M. Lynch (2002) Effect of cadmium contamination with sewage sludge and phosphate fertiliser amendments on soil enzyme activities, microbial structure and available cadmium. *Biol. Fertility Soils*, 35(6), 428-434.
- Karlsson I. et J. Goransson (1993) Thermic sludge treatment. *Water Sci. Technol.*, 27(5/6), 449-456.
- Kiff R.J. et S. Brown (1981) The development of an oxidative acid hydrolysis process for sewage sludge detoxification. International Conference, Heavy metals in the environment, septembre, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 159-162.
- Kiff R.J., Y.H. Cheung et S. Brown (1981) Heavy metal removal from sewage sludges- factors governing detoxification process efficiency. International Conference, Heavy metals in the environment, septembre, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 401-404.
- Kodsi E. et M.S. Cournoyer (1990) Le traitement à la chaux des boues de stations d'épuration. Dans : Le premier colloque québécois sur la valorisation des boues de stations d'épuration municipales. CQVB, 18 et 19 septembre, Hull, Québec, Canada, pp. 209-233.
- Kouloumbis P., F. Rigas et A. Mavridou (2000) Environmental problems from the disposal of sewage sludge in Greece. *Int. J. Environ. Health Res.*, 10(1), 77-83.
- Krofta M. (1991) Municipal sludge stabilization and disinfection with ozone/ozone treatment. The future of residuals management after 1991. AWWA-WPCF joint residuals management conference, 12 août, Durham, Caroline du Nord, États-Unis.

- Krogmann U., L.S. Boyles, W.J. Bamka, S. Chaiprapat et C.J. Martel (1999) Biosolids and sludge management. *Water Environ. Res.*, 71(5), 692-714.
- Lee S.Z., L. Chang, H.H. Yang, C.M. Chen et M.C. Liu (1998) Adsorption characteristics of lead onto soils. *J. Hazard. Mater.*, 63(1), 37-49.
- Liu J., K.Q. Li, J.K. Xu, J.S. Liang, X.L. Lu, J.C. Yang et Q.S. Zhu (2003) Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes. *Field Crops Res.*, 83(3), 271-281.
- Lo K.S.L. et Y.H. Chen (1990) Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges. *Sci. Total Environment*, 90, 99-116.
- Logan T.J. et R.E. Feltz (1985) Effect of aeration, cadmium concentration and solids content on acid extraction of cadmium from a municipal wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 57, 406-412.
- MAPAQ (1997) *Statistiques principales du secteur des céréales et oléagineux 1994-1997*. Ministère de l'Agriculture de la Pêche et de l'Alimentation du Québec, Québec, Québec, Canada.
- Maranda Y. et J.L. Sasseville (1999) Water pollution control efficiency in the Chaudière river basin (Québec, Canada). *Revue des Sciences de l'Eau*, 12(3), 485-507.
- McBride M.B., B.K. Richards, T. Steenhuis et G. Spiers (1999) Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Sci.*, 164(9), 613-623.
- McGrath S.P. et P.W. Lane (1989) An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge. *Environ. Pollut.*, 60, 235-256.
- McLaren R.G., L.M. Clucas, M.D. Taylor et T. Hendry (2003) Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. 1. Leaching of macronutrients. *Austr. J. Soil Res.*, 41(3), 571-588.
- McLaren, R.G. et L.M. Clucas (2001) Fractionation of copper, nickel, and zinc in metal-spiked sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 30(6), 1968-1975.

- McNulty K.J., A.T. Malarkey, R.L. Goldsmith et M.A. Fremont (1977) Development of a new process for sludge conditioning. National Conference on Composting of Municipal Residue and Sludge, 23-25 août, Rockville, Maryland, États-Unis.
- MEF (1997) *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes*. Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Québec, Québec, Canada, 33 pages.
- Mehrotra A., I. Mehrotra et S.N. Tandon (1989) Speciation of copper and zinc in sewage sludge. *Environ. Technol. Lett.*, 10, 195-200.
- Environnement Québec, 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critères de référence et normes réglementaires. Environnement Québec, Direction du milieu rural, Québec, Canada, 127 pages.
- Mercier G., J.F. Blais, F. Hammy, M. Lounès et J.L. Sasseville (2002) A decontamination process to remove metals and stabilise Montreal sewage sludge. *Scientific World J.*, 2, 1121-1126.
- Merrington G. et C. Madden (2000) Changes in cadmium and zinc phytoavailability in agricultural soil after amendment with papermill sludge and biosolids. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 31(5-6), 759-776.
- Meunier N., J.F. Blais, M. Lounès, R.D. Tyagi et J.L. Sasseville (2002) Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal urban community wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.*, 46(10), 33-41.
- Meunier N., P. Drogui, C. Gourvenec, G. Mercier, R. Hausler et J.F. Blais (2004) Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environ. Technol.*, 25, 235-245.
- Mitani T., T. Ueno et T. Nakamura (1991) Characteristics of heavy metals removed from activated sludge by acidification. *Agric. Biol. Chem.*, 55(2), 569-571.
- Moletta R. (1989) Contrôle et conduite des digesteurs anaérobies. *Rev. Sci. Eau*, 2, 265-293.

- Mourato D. et D.D. Lang (1994) *The Toronto harbour commissioners soil recycling demonstration project, summary of operations and test results. Final report.* The Toronto harbour commissioners et Zenon Environmental inc., Toronto, Ontario, Canada, 46 pages.
- Nan Z.R., J.J. Li, J.M. Zhang et G.D. Cheng (2002) Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Sci. Total Environment*, 285(1-3), 187-195.
- NEBRA (2004) *Biosolids fact sheet: historical use of biosolids. The science of biosolids recycling.* New England biosolids and residuals association, Tamworth, New Hampshire, États-Unis.
- NTIS (1993) *Sewage sludge treatment by composting.* National Technical Information Service, PB94-855004/XAB, Springfield, Virginie, États-Unis.
- O'Brien T.A., S.J. Herbert et A.V. Barker (2003) Paper sludge as a soil amendment for production of corn. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34(15-16), 2229-2241.
- Oleszkiewicz J.A. et D.S. Mavinic (2001) Wastewater biosolids: an overview of processing, treatment, and management. *Can. J. Civ. Eng.*, 28(Suppl. 1), 102-114.
- Oliver B.G. et J.H. Carey (1976) Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Res.*, 10, 1077-1081.
- Olver J.W., W.C. Kreye et P.H. King (1975) Heavy metal release by chlorine oxidation of sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47, 2490-2497.
- OTV (1997) *Traiter et valoriser les boues.* Lavoisier TEC & DOC, Cachan, France, 457 pages.
- Peddie C.C. et D.S. Mavinic (1990) A pilot-scale evaluation of aerobic-anoxic sludge digestion. *Can. J. Civ. Eng.*, 17(1), 68-78.

- Petit M.D. et M.I. Rucandio (1999) Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples. *Analytica Chimica Acta*, 401(1-2), 283-291.
- Pietrantonio M., A. Liberatori, B.M. Petronio et M. Pietroletti (2001) Change in soil's metal carrying capacity as a result of urban sludge addition. *Water Air Soil Pollut.*, 132(1-2), 141-151.
- Pincince A.B., L.H. Moss, J.F. Donovan et M.S. Switzenbaum (1998) *Biosolids management: evaluation of innovative processes*. Water Environment Research Foundation, Project 96-REM-1, Alexandria, Virgine, États-Unis.
- Planquart P., G. Bonin, A. Prone et C. Massiani (1999) Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *Sci. Total Environment*, 241(1-3), 161-179.
- Prasad M.N.V. (1995) Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. *Environ. Exp. Botany*, 35(4), 525-545.
- Ramachandran V. et T.J. D'Souza (2002) Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese from four contrasting soils amended with Cd-enriched sewage sludge. *J. Environ. Sci. Health Part A. Toxic/Hazard. Subs. Environ. Eng.*, 37(7), 1337-1346.
- Rasmussen H.W. et M.A. Rockandel (1991) Method to detoxify sewage sludge. Brevet enregistré au Canada et aux États-Unis, septembre, No. 5,051,191.
- Ravishankar B.R., J.C. Auclair et R.D. Tyagi (1994) Partitioning of heavy metals in some Quebec municipal sludges. *Water Pollut. Res. J. Can.*, 29(4), 457-470.
- Rich L.G. (1987) Rational design of aerobic digestion systems. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 113(3), 499-515.
- Rockandel M.A. (1991) Chemical detoxification and pathogen destruction in sludge contaminated with heavy metals. Dans: *The future of residuals management after 1991*.

- AWWA-WPCF joint residuals management conference, 12 août, Durham, Caroline du Nord, États-Unis.
- Sabey B.R. (1980) *The use of sewage sludge as a fertilizer. Handbook of organic waste conversion.* Van Nostrand Reinhold Company, New York, New York, États-Unis.
- Sajwan K.S., S. Paramasivam, J.P. Richardson et A.K. Alva (2002) Phosphorus alleviation of cadmium phytotoxicity. *J. Plant Nutr.*, 25(9), 2027-2034.
- Sakai Y., T. Fukase, H. Yasui et M. Shibata (1997) An activated sludge process without excess sludge production. *Water Sci. Technol.*, 36(11), 163-170.
- Satoh H., Y. Iwamoto, T. Moni et T. Matsuo (1998) Activated sludge as a possible source of biodegradable plastic. *Water Sci. Technol.*, 38(2), 103-109.
- Sauvé S., M.B. McBride et W.H. Hendershot (1995) Ion-selective electrode measurements of copper(II) activity in contaminated soils. *Arch. Environ. Contamination Toxicol.*, 29, 373-379.
- Sauvé S., M.B. McBride et W.H. Hendershot (1997) Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Pollut.*, 98(2), 149-155.
- Scancar J., R. Milacic, M. Strazar et O. Burica (2000) Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *Sci. Total Environment*, 250(1-3), 9-19.
- Scheltinga H.M.J. (1987) Sludge in agriculture: the European approach. *Water Sci. Technol.*, 19(8), 9-18.
- Schönborn W. et H. Hartmann (1978) Bacterial leaching of metals from sewage sludge. *Eur. J. Appl. Microbiol.*, 5, 305-313.
- Schönborn W. et H. Hartmann (1979) Entfernung von schwermetallen aus klarschlamm durch bakterielle laugung. *gwf-wasser/abwasser*, 120, 329-334.

- Schroder J.L., N.T. Basta, S.W. Casteel, T.J. Evans, M.E. Payton et J. Si (2004) Validation of the in vitro gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 33(2), 513-521.
- Scott D.S. et H. Horlings (1975) Removal of phosphates and metals from sewage sludges. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 849-855.
- Sparks D.L. (2003) Environmental soil chemistry. Second edition. Elsevier Science.
- Spinosa L. et P.A. Vesilind (2001) *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 394 pages.
- Steenhuis T.S., M.B. McBride, B.K. Richards et E. Harrison (1999) Trace metal retention in the incorporation zone of land-applied sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1171-1174.
- Sukreeyapongse O., P.E. Holm, B.W. Strobel, S. Panichsakpatana, J. Magid et H.C.B. Hansen (2002) pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 31(6), 1901-1909.
- Tambasco G., S. Sauvé, N. Cook, M.B. Bride et W.H. Hendershot (2000) Phytoavailability of Cu and Zn to lettuce (*Lactuca Sativa*) in contaminated urban soils. *Can. J. Soil Sci.*, 80, 309-317.
- Tao S., Y.J. Chen, F.L. Xu, J. Cao et B.G. Li (2003) Changes of copper speciation in maize rhizosphere soil. *Environ. Pollut.*, 122(3), 447-454.
- Tessier A., P.G.C. Campbell et M. Bisson (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51(7), 844-851.
- Tiehm A., K. Nickel et U. Neis (1997) The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Sci. Technol.*, 36(11), 121-128.
- Tjell J.C. (1986) *Trace metal regulations for sludge utilization in agriculture; A critical review* *Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes*. Commission

- European Communities Proc. Fourth Int. Symp., L'Hermite P. (Éditeur), D. Reidel Publishing Co., Rome, Italie, 8 au 11 octobre, pp. 348-361.
- Tlustos P., D. Pavlikova, J. Balik, J. Szakova et A. Hanc (2000) The availability of sewage sludge derived cadmium and nickel by crops planted on soils of different types. *Rostlinna Vyroba*, 46(12), 555-561.
- Tlustos P., J. Balik, P. Dvorak, J. Szakova et D. Pavlikova (2001) Zinc and lead uptake by three crops planted on different soils treated by sewage sludge. *Rostlinna Vyroba*, 47(3), 129-134.
- Tonkovic Z. (1998) Aerobic stabilisation criteria for BNR biosolids. *Water Sci. Technol.*, 38(2), 133-141.
- Tonkovic Z. (1999) Aerobic stabilisation criteria for BNR biosolids. *Water Sci. Technol.*, 39(6), 167-174.
- Tyagi R.D. et D. Couillard (1990) Bacterial leaching of metals from sludge. Dans: *Encyclopedia of Environmental Control Technology*. Cheremisinoff P.N. (Éditeur), Gulf Publishing Co., Houston, Texas, États-Unis, pp. 557-590.
- Tyagi R.D., J.F. Blais B. Boulanger et J.C. Auclair (1993a) Simultaneous municipal sludge digestion and metal leaching. *J. Environ. Sci. Health Part A. Environ. Sci. Eng.*, 28(6), 1361-1379.
- Tyagi R.D., J.F. Blais et J.C. Auclair (1993b) Bacterial leaching of metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing bacteria. *Environ. Pollut.*, 82(1), 9-12.
- Tyagi R.D., J.F. Blais et J.C. Auclair (1995) Semi-continuous bacterial leaching process. Brevet canadien No. 2,105,859, 20 juillet 2004. Brevet américain No. 5,454,948, 3 octobre 1995.
- Tyagi R.D., N. Meunier et J.F. Blais (1996) Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - effect of temperature. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 46(4), 422-431.

- USEPA (1979) *Sludge treatment and disposal - Process design manual*. United States Environmental Protection Agency, EPA-625/1-79-011, Washington, D.C, États-Unis.
- USEPA (1989) *Summary Report - In-Vessel Composting of Municipal Wastewater Sludge*. United States Environmental Protection Agency, EPA-625/8-89/016, Cincinnati, Ohio, États-Unis.
- USEPA, (1991) *Recovery of metals from sludges and wastewaters*. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/S2-91/041, Cincinnati, Ohio.
- USEPA (1999) *Biosolids generation, use, and disposal in the United States*. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C., États-Unis, 74 pages.
- Vasseur L., W. Shipley et C. Anseau (1999) Potential for municipal sewage sludge application on agricultural lands in southern Quebec. *Water Qual. Res. J. Can.*, 34(3), 469-480.
- Venditti D., J. Berthelin et S.A. Durecu (2000) A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part B: Direct metal speciation in the solid phase. *Arch. Environ. Contamination Toxicol.*, 38(4), 421-427.
- Vieira e Silva J.M., H. Domingues et M.E. Mesquita (1993) Sequential extraction of copper and zinc from sewage sludges. Use of organic solvents. *Int. J. Environ. Qual.*, 51, 109-112.
- Vulkan R., U. Mingelgrin, J. BenAsher et H. Frenkel (2002) Copper and zinc speciation in the solution of a soil-sludge mixture. *J. Environ. Qual.*, 31(1), 193-203.
- Wang M.J. (1997) Land application of sewage sludge in china. *Sci. Total Environment*, 197(1-3), 149-160.
- Webber M.D. (1988) Contrôle de la concentration des métaux lourds dans les sols après épandage de boues d'égout municipales: l'approche canadienne. *Sciences Techniques Eau*, 21(1), 45-51.

- Webber, M.D., L.E. Duvoort-van Engers et S. Berglund (1986) *Future developments in sludge disposal strategies. Factors influencing sludge utilisation practices in Europe*. R. D. D. e. al., Reidel Publishing Co., Dordrecht, Pays-Bas, pp. 103-114.
- Weemaes M.P.J. et W.H. Verstraete (1998) Evaluation of current wet sludge disintegration techniques. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 83-92.
- Wong J.W.C., K. Li, M. Fang et D.C. Su (2001) Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. *Environment Int.*, 27(5), 373-380.
- Wong J.W.C., K.M. Lai, M. Fang et K.K. Ma (1998) Effect of sewage sludge amendment on soil microbial activity and nutrient mineralization. *Environment Int.*, 2(8), 935-943.
- Wong J.W.C., L. Xiang, X.Y. Gu et L.X. Zhou (2004) Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using FeS₂ as an energy source. *Chemosphere*, 55(1), 101-107.
- Wong L. et J.G. Henry (1983) Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge. *Water Pollut. Res. J. Can.*, 18, 151-162.
- Wong L. et J.G. Henry (1984) Decontaminating biological sludge for agricultural use. *Water Sci. Technol.*, 17, 575-586.
- Wong L.T.K. et J.G. Henry (1988) Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge. Dans: *Biotreatment Systems*. Volume II, Wise D.L. (Éditeur), CRC Press Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 125-169.
- Wozniak D.J. et J.Y.C. Huang (1982) Variables affecting metal removal from sludge *J. Water Pollut. Control Fed.*, 54, 1574-1580.
- Wu F.B., G.P. Zhang et J.S. Yu (2003) Interaction of cadmium and four microelements for uptake and translocation in different barley genotypes. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34(13-14), 2003-2020.

Xiang L., L.C. Chan, J.W. Wong (2000) Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 41(1-2), 283-7.

Zhang M.K., Z.L. He, D.V. Calvert, P.J. Stoffella, X.E. Yang et E.M. Lamb (2003) Accumulation and partitioning of phosphorus and heavy metals in a sandy soil under long-term vegetable crop production. *J. Environ. Sci. Health Part A. Toxic/Hazard. Subs. Environ. Eng.*, 38(9), 1981-1995.

Zhu Y.G., Z.Q. Zhao, H.Y. Li, S.E. Smith et F.A. Smith (2003) Effect of zinc-cadmium interactions on the uptake of zinc and cadmium by winter wheat (*Triticum aestivum*) grown in pot culture. *Bull. Environ. Contamination Toxicol.*, 71(6), 1289-1296.

ANNEXES

Annexe 1 Composition moyenne (mg L⁻¹) de l'eau de robinet utilisée pour l'irrigation des plantes⁷

Paramètres		Période-1	Période-2	Période-3	Période-4	Période-5	Moyenne
Nutriments	NH ₄ ⁺	1.23	0.17	< 0.103	0.80	< 0.103	< 0.45
	NO ₃ ⁻	8.68	3.46	1.82	6.15	< 1.22	< 4.27
	COD	3.20	3.84	2.66	2.89	0.11	2.54
	P	4.18	0.49	< 0.15	1.81	< 0.15	< 1.36
	K	5.38	2.18	1.06	4.17	0.23	2.60
	Ca	24.4	26.7	23.8	26.9	5.96	21.6
	Mg	4.66	7.43	6.09	6.57	1.04	5.16
	S	4.94	7.47	6.39	6.88	0.87	5.31
Métaux	Al	0.04	0.05	0.02	< 0.02	0.05	< 0.04
	Cd	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002
	Cr	< 0.004	< 0.004	< 0.004	0.09	< 0.004	< 0.02
	Cu	0.09	0.07	0.07	0.11	0.003	0.07
	Fe	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.28	< 0.04	< 0.06
	Mn	0.01	0.01	0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.005
	Ni	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.04	< 0.02	< 0.024
	Pb	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
	Zn	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02

⁷ Le cycle de croissance du maïs a été arbitrairement divisé en cinq périodes désignées de 1 à 5 dans le tableau

Annexe 2 Composition chimique du FeCl₃ utilisé pour la décontamination des boues

Éléments	Concentration (mg L ⁻¹)	Quantité apportée (mg kg ⁻¹) de métal dans la boue			
		CUM	CUQ	Bécancour	Daishowa
Al	163	20.3	20.3	13.6	17.7
Cd	0.53	0.1	0.1	0.0	0.1
Ca	112	13.9	13.9	9.3	12.1
Cr	65.5	8.1	8.1	5.5	7.1
Cu	38.4	4.8	4.8	3.2	4.2
Fe	80500	10010	10010	6710	8737
Mg	81.0	10.1	10.1	6.7	8.8
Mn	423	52.6	52.6	35.2	45.9
Ni	43.7	5.4	5.4	3.6	4.7
P	12.8	1.6	1.6	1.1	1.4
Pb	7.84	1.0	1.0	0.7	0.9
K	14.4	1.8	1.8	1.2	1.6
Na	90.0	11.2	11.2	7.5	9.8
S	501	62	62	42	54
Zn	35.2	4.4	4.4	2.9	3.8

Annexe 3 Pesticides utilisés pour le traitement des ravageurs du maïs

Période	Ravageur visé	Type de lutte	Pesticide utilisé	Dose
<u>Expérimentation 1</u>				
- mois de Juin	Trips	Insecticide curatif	Admire	0.4 mL L ⁻¹
	Trips	Insecticide curatif	Avid 1.9% EC	0.6 mL L ⁻¹
- mois de Juillet	Trips	Insecticide curatif	Malathion 50 EC	2 mL L ⁻¹
	Trips	Insecticide curatif	Orthène 75 SP	0.8 g L ⁻¹
	Trips	Insecticide curatif	Ambush 50 EC	0.2 mL L ⁻¹
<u>Expérimentation 2</u>				
- mois de Mai	Thrips	Insecticide biologique	Sucess	0.18 mL L ⁻¹
- mois de Juin	Mite à 2 points	Insecticide curatif	Avid 1.9% EC	0.6 mL L ⁻¹
- mois de Juillet	Mite à 2 points	Insecticide curatif	Avid 1.9% EC	0.6 mL L ⁻¹
	Mite à 2 points	Miticide	Apollo SC	0.3 mL L ⁻¹
	Mite à 2 points	Miticide	Kelthane 18.5 EC	0.2 mL L ⁻¹