



HAL
open science

Évolution des polluants organiques au cours du compostage de déchets organiques : approche expérimentale et modélisation

Gwenaëlle Lashermes

► **To cite this version:**

Gwenaëlle Lashermes. Évolution des polluants organiques au cours du compostage de déchets organiques : approche expérimentale et modélisation. Sciences de l'environnement. AgroParisTech, 2010. Français. NNT : 2010AGPT0033 . pastel-00546943

HAL Id: pastel-00546943

<https://pastel.hal.science/pastel-00546943>

Submitted on 15 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement
(AgroParisTech)

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Sciences de l'environnement

Gwenaëlle LASHERMES

EVOLUTION DES POLLUANTS ORGANIQUES AU COURS DU
COMPOSTAGE DE DECHETS ORGANIQUES : APPROCHE
EXPERIMENTALE ET MODELISATION

Soutenue publiquement le 16 avril 2010 devant le jury composé de :

Laurent BRUCKLER	Directeur de Recherche, INRA	Rapporteur
Rémy BAYARD	Maître de Conférences, INSA de Lyon	Rapporteur
Thomas KUPPER	Ingénieur SCA, Zollikofen, Suisse	Examineur
Claire CHENU	Professeur, AgroParisTech	Examineur
Guillaume BASTIDE	Ingénieur, ADEME	Examineur
Maelenn POITRENAUD	Responsable Programme BioRessources VEOLIA Environnement, R&I	Examineur
Sabine HOUOT	Directeur de Recherche, INRA EGC	Co-Directeur de thèse
Enrique BARRIUSO	Directeur de Recherche, INRA EGC	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au centre INRA de Grignon dans l'équipe « Sol » de l'Unité Mixte de Recherche « Environnement et Grandes Cultures » dirigées respectivement par Sabine HOUOT et Enrique BARRIUSO. Il a bénéficié d'un cofinancement de l'ADEME et du Département « Environnement et Agronomie » de l'INRA. La partie expérimentale de la thèse a été financée par le Centre de Recherche sur la Propreté et l'Energie (CRPE) du groupe VEOLIA Environnement.

En premier lieu, je m'adresse tout naturellement à Sabine HOUOT et Enrique BARRIUSO, Directeurs de Recherche à l'INRA de Grignon (EGC), qui ont dirigé cette thèse et assuré ma formation. Je leur suis très reconnaissante de leur grande disponibilité et du temps qu'ils ont consacré, à chaque étape du projet, à encadrer cette étude. Ils m'ont accordé leur confiance et ont su me transmettre leur enthousiasme pour la recherche. Je suis heureuse d'avoir pu mener à bien ma thèse dans un climat sympathique et chaleureux. Ces trois années de doctorat ont été pour moi enrichissantes et épanouissantes. Ils m'ont également accompagné et soutenu dans la construction de mon projet professionnel.

Très sincèrement, merci pour tout !

Patricia GARNIER, Chargée de Recherche à l'INRA de Grignon (EGC), a encadré le travail de modélisation de ma thèse. Je la remercie du temps qu'elle a consacré à ce projet. Nos nombreuses discussions scientifiques ont été constructives et m'ont été profitables. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour avoir pris le temps de répondre à mes questions, que ce soit sur le plan scientifique, ou plus largement, sur le métier de Chargé de Recherche. Je la remercie pour sa disponibilité et son soutien dans mon parcours professionnel.

Dominique PATUREAU et Jean-Philippe STEYER, Directeurs de Recherche à l'INRA de Narbonne (LBE), ont collaboré à la construction des différents modèles et ont suivi l'ensemble du projet en participant au comité de pilotage. Je leur suis reconnaissante de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je les remercie pour nos discussions scientifiques qui ont été instructives.

Christian MOUGIN, Directeur de Recherche à l'INRA de Versailles (PESSAC), a suivi cette étude pendant les trois années de doctorat dans le cadre du comité de pilotage. Je le remercie pour ses remarques scientifiques.

Maelenn LE VILLO-POITRENAUD, Responsable du programme BioRessources de VEOLIA Environnement, R&I, a suivi le déroulement du projet, participé au comité de pilotage et accepté d'examiner ce travail en étant membre du Jury de thèse. Je la remercie pour son implication, son aide salubre dans les choix expérimentaux et ses conseils judicieux lors de la relecture du manuscrit.

Isabelle DESPORTES, Olivier THEOBALD, Ingénieurs à l'ADEME, ont accompagné ces recherches et participé au comité de pilotage. Je les remercie de m'avoir aidée à faire des choix dans la conduite de mon projet. Je remercie également Guillaume BASTIDE, Ingénieur à l'ADEME, qui a accepté d'évaluer ce travail en participant au Jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Laurent BRUCKLER, Directeur de Recherche à l'INRA, et Rémy BAYARD, Maître de Conférences à l'INSA de Lyon, qui ont été les rapporteurs de ce travail. Claire CHENU, Professeur à l'AgroParisTech, en a suivi l'évolution et a présidé le Jury lors de la soutenance, qu'elle soit assurée de ma reconnaissance. Thomas KUPPER, Ingénieur au SCA (Swiss College of Agriculture) de Zollikofen en Suisse, a évalué mon travail en tant que membre du Jury de thèse. C'est à l'ensemble du Jury que je suis reconnaissante pour ses remarques constructives, le temps qu'il a consacré et l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Je remercie Françoise LAUNEY et Corinne FIERS de l'Ecole Doctorale ABIES pour leur grande disponibilité, l'attention qu'elles portent aux étudiants et leur aide dans les démarches administratives.

Mon projet a débuté par la mise en place et le test d'un dispositif de compostage miniaturisé. Je remercie l'ensemble des personnes que j'ai sollicitées et qui se sont rendues disponibles pour m'aider, notamment lors des réunions de « conception ». Je remercie en particulier Christophe LABAT pour son investissement dans le projet. Je tiens à adresser une mention spéciale à Guillaume BODINEAU pour son aide précieuse, ses idées ingénieuses et son soutien dans les moments plus laborieux de la mise au point. Il a largement participé à la réussite de ce dispositif. Je tiens également à remercier Marie-France ROUSSEAU et Claire-Sophie HAUDIN de l'équipe Sol pour leurs conseils, Dominique FLURA et Alain FORTINEAU de l'UMR EGC, pour leur aide en programmation des centrales d'acquisition, Pascal DUPRIX de l'UMR EGC, pour son aide dans les réalisations à l'atelier. Au CRPE (Veolia Environnement), Michel CHEVALIER, Hélène BACHELEY, Cédric FRANCOU, Maelenn LE VILLO-POITRENAUD m'ont aidé à la conception et à la réalisation technique du dispositif de compostage, je les remercie. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Amaury de GUARDIA pour sa présentation des dispositifs de compostage du Cemagref de Rennes.

Je remercie Violaine BROCHIER du CPRE pour sa collaboration au travail de synthèse bibliographique sur les polluants organiques.

Mes remerciements vont à Valérie BERGHEAUD, responsable de la « zone contrôlée », qui a été d'une aide efficace dans la mise en place des expérimentations avec molécules radiomarquées et qui m'a intensément « coachée » en début de thèse. Je suis très reconnaissante à Valérie DUMENY pour son aide dans les expérimentations avec ¹⁴C, sa faculté à sauver les manips en cas d'imprévu, plus largement pour nos nombreuses discussions qui m'ont aidées à prendre du recul dans la réalisation de mon projet et à positiver !

Je voudrais remercier Jean-Noël RAMPON, Muriel JOLLY et Marjolaine DESCHAMPS, à qui j'ai posé des questions en tout genre tout au long du projet et qui m'ont fait part, avec beaucoup d'attention, de leur expérience au laboratoire. Je remercie également Véronique ETIEVANT, Muriel JOLLY et Florence LAFOUGE pour leur aide dans les expérimentations sur la matière organique.

Yuan ZHANG a réalisé un stage d'Ingénieur de l'ESA d'Angers, un stage de Master 2 «Fonctionnement physique, chimique et biologique de la biosphère continentale» puis initié une thèse au laboratoire. Nous avons travaillé ensemble à concevoir et programmer le modèle COP-Compost. Je la remercie d'avoir réalisé ce travail avec beaucoup de sérieux et d'intérêt. Je garderai le souvenir d'une collaboration agréable et fructueuse, ainsi que d'une collaboratrice très sympathique.

Merci aux secrétaires Françoise FLAMENT, Catherine RICHARD, Marie-Claire LE COCHENNEC, Annie MEURISSE, Fabrice GOFFIN et une spéciale dédicace à Christine LE PENNEC pour le nombre incalculable de commandes « urgentes » qu'elle a fait passer !

Je remercie Laure VIEUBLE et Eric SPINLER qui m'ont donné l'opportunité de dispenser mes premiers cours. J'ai pu prendre plaisir à me documenter lors de leur préparation, j'ai apprécié les échanges avec les étudiants.

J'adresse également mes remerciements à Maha CHALOUB et Elsa COUCHENEY qui ont été les «babysitteurs» occasionnelles de mes composteurs le week-end et une fois encore, à mes Directeurs de thèse, pour leurs étapes de footing et balades à vélo s'arrêtant au chevet des composteurs.

J'adresse un merci amical à l'équipe des doctorants de Grignon : aînés et modèles, Julien MOEYS, Diego COSENTINO, Jérémy DOUBLET, Lionel ALLETO, Elsa COUCHENEY, Sébastien SCHNEIDER, Mercedes MENDEZ, Christophe MONI, Marie ALEXIS, Thomas LERCH ; de ma « classe », Théodore KABORE ; ceux qui soutiendront prochainement, Maha CHALHOUB, Clément PELTRE, Nadler SIMON, Karim DHAOUADI, Flavie MAYRAND et Sohaib ASLAM. Les personnalités de chacun ont contribué à créer une ambiance chaleureuse et studieuse laissant place à l'entraide et aux échanges.

Ces années de travail à Grignon me laisseront de très bons souvenirs, grâce à toutes les personnes déjà citées – mais également grâce au cadre de travail où les échanges furent toujours sympathiques. Je remercie mes collègues de l'équipe SOL et de l'UMR EGC, mais également mes collègues de l'UMR d'Agronomie et de BIOEMCO, pour les pauses café et les repas partagés. Je garderai un bon souvenir des moments fédérateurs et souvent salvateurs passés ensemble dans les transports en

commun entre Grignon, Versailles et Paris. Je remercie l'ensemble des personnes qui m'ont directement ou indirectement soutenue au cours des années passées à Grignon.

Je voudrais adresser ma sincère reconnaissance à tous ceux qui sont venus me soutenir dans ma préparation au concours de Chargé de Recherche INRA qui a suivi ma thèse. Je remercie en particulier Florence BARRET pour l'organisation des oraux blancs et pour ses conseils.

Un très grand merci à « Los Quesos » avec qui j'ai partagé des « brochettes parties » devant la cantine pour le 21 juin, des répétitions conviviales, « serrés-serrés » dans notre petite salle de répétition, nos veillées sous le kiosque de Villiers Saint Frédéric, notre première salle de spectacle à Garancières, notre tournée pluvieuse dans mon pays natal... Merci Florence, Pierre, Diego, Céline, Jérémy, Marie-Pierre, Manu, Sébastien, Caroline, Nadler, Clément, Amélie, Elsa, Brigitte. Que de moments musicaux inoubliables qui me manqueront.

Je remercie également mes amies Claire, Laurianne, Marie et Elise qui ont suivi de près le déroulement de ma thèse, ainsi que ceux qui l'ont suivi d'un peu plus loin. Ils ont tous été très indulgents de mes visites éclairs et ma conversation un peu centrée sur le compost !

*Je termine mes remerciements par mon entourage familial même si ces quelques mots ne pourront être à la hauteur de ce que je dois à ma famille. Merci à mes parents Annick et Yves, sans oublier Roland et Marie, mes grands-parents René, Jacqueline et Julien qui ont tout suivi, capables de reformuler le titre de ma thèse, d'en expliquer les objectifs et l'état d'avancement ! Merci à ma sœur, Naïk, qui m'a fait régulièrement sortir des mes composts pour m'intéresser à l'architecture et l'aménagement urbain, qui a su relooker certains posters présentés à des congrès tout en s'adaptant à la mode « chercheur » ! Merci à David et à ma tante Gaëlle d'être venus à ma soutenance. Je remercie mon mari Badou pour son soutien, sa compréhension et ce que nous partageons. Merci également à Maiwenn qui a attendu patiemment que la dernière ligne du manuscrit soit écrite pour pointer son nez et qui s'est ensuite laissée bercer par des histoires de compost lors de la préparation de la soutenance.
Merci à vous !*

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1.1. <i>Le compostage : des déchets organiques au compost</i>	5
1.2. <i>Les déchets organiques compostés en France</i>	11
1.3. <i>L'évolution de la matière organique au cours du compostage</i>	14
1.4. <i>Les polluants organiques détectés dans les déchets organiques et les composts</i>	17
1.5. <i>Le devenir des polluants organiques au cours du compostage</i>	24
1.6. <i>La modélisation du devenir des polluants organiques au cours du compostage</i>	32
1.7. <i>Objectifs et démarche du travail de thèse</i>	35
1.7. <i>Références</i>	39
Partie I. Dispositif de compostage en pilotes de petit volume – caractérisation expérimentale du devenir de la matière organique au cours du compostage	51
CHAPITRE 2. MINIATURISATION DU PROCEDE DU COMPOSTAGE	53
2.1. <i>Abstract</i>	53
2.2. <i>Introduction</i>	54
2.3. <i>Materials and Methods</i>	55
2.4. <i>Results and Discussion</i>	58
2.5. <i>Conclusions</i>	66
2.6. <i>References</i>	67
Partie II. Caractérisation expérimentale du comportement des polluants organiques au cours du compostage	71
CHAPITRE 3. SORPTION ET MINERALISATION DES POLLUANTS ORGANIQUES AUX DIFFERENTS STADES DU COMPOSTAGE	73
3.1. <i>Abstract</i>	73
3.2. <i>Introduction</i>	74
3.3. <i>Materials and Methods</i>	75
3.4. <i>Results and Discussion</i>	77
3.5. <i>Conclusions</i>	85
3.6. <i>References</i>	86
CHAPITRE 4. EVOLUTION DE LA DISPONIBILITE DES POLLUANTS ORGANIQUES AU COURS DU COMPOSTAGE	89
4.1. <i>Abstract</i>	89
4.2. <i>Introduction</i>	90
4.3. <i>Materials and Methods</i>	90
4.4. <i>Results</i>	93
4.5. <i>Discussion</i>	98
4.6. <i>Conclusions</i>	101
4.7. <i>Supporting information</i>	101
4.8. <i>References</i>	104
Partie III. Modélisation du devenir de la matière organique et du comportement des polluants organiques au cours du compostage	107
CHAPITRE 5 : MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE AU COURS DU COMPOSTAGE..	109
5.1. <i>Abstract</i>	109
5.2. <i>Introduction</i>	110
5.3. <i>Materials and Methods</i>	111
5.4. <i>Results and Discussion</i>	118
5.5. <i>Conclusions</i>	125
5.6. <i>References</i>	126

CHAPITRE 6 : MODELISATION COUPLEE DU DEVENIR DE LA MATIERE ORGANIQUE ET DES POLLUANTS ORGANIQUES AU COURS DU COMPOSTAGE.....	128
6.1. <i>Abstract</i>	128
6.2. <i>Introduction</i>	129
6.3. <i>Description of the COP-Compost model</i>	130
6.4. <i>Equations of the COP-Compost model</i>	133
6.5. <i>Data acquisition for the model calibration</i>	135
6.6. <i>Model calibration and evaluation</i>	137
6.7. <i>Results and Discussion</i>	138
6.8. <i>Conclusions</i>	148
6.9. <i>References</i>	148
6.10. <i>Appendix 1. Equations of the organic C module</i>	151
Conclusion générale et perspectives	153
ANNEXES.....	169

Liste des figures

Figure 1.1. Evolution théorique de la température et des différentes caractéristiques de la microflore et de son activité au cours du compostage.....	5
Figure 1.2. Représentation schématique de l'influence des différents paramètres physico-chimiques du compostage.....	7
Figure 1.3. Evolution de la composition en acides gras phospholipidiques microbiens (PLFA) au cours du compostage (Kato et al., 2005).....	9
Figure 1.4. Evolution des générations de microorganismes psychrotolérants, mésophiles et thermophiles en fonction de leur température de croissance (Ryckeboer et al., 2003b).....	10
Figure 1.5. Abondance relative des bactéries, actinomycètes et champignons au cours du compostage (Ryckeboer et al., 2003b).....	10
Figure 1.6. Répartition de la production de compost en France en fonction de l'origine des déchets et tendance de l'évolution des tonnages (ADEME, 2006).....	12
Figure 1.7. Diminution de la biodégradabilité de la matière organique avec l'augmentation de la durée du compostage (3, 4 et 6 mois) mise en évidence par le suivi de la minéralisation du C au cours d'incubations des composts mélangés avec du sol (Francou et al., 2005).....	15
Figure 1.8. Distribution des pourcentages de dissipation (calculés à partir des concentrations) pour les HAP, en fin de la phase thermophile (A) et en fin de compostage (B) et pour les PCB, en fin de la phase thermophile (C) et en fin de compostage (D).....	26
Figure 1.9. Schéma et description des variables du modèle d'évolution de la matière organique au cours du compostage proposé par Sole-Mauri et al. (2007).....	33
Figure 1.10. Schéma et description des variables du modèle de simulant les processus de sorption-désorption et de biodégradation des pesticides dans le sol proposé par Saffih-Hdadi et al. (2003).....	34
Figure 1.11. Schéma de la démarche générale adoptée pour ce travail de thèse.....	38
Place du chapitre 2 dans l'ensemble du travail de thèse.....	52
Figure 2.1. Schematic of the experimental set-up used for the first phases of composting, including six small-scale reactors.....	55
Figure 2.2. Kinetics of organic C mineralization of the feedstock materials during incubation in soil, expressed in $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ of total organic carbon (TOC). Values are means \pm standard errors of four replicated incubations.....	59
Figure 2.3. Evolution of internal temperature profile ($^{\circ}\text{C}$), percentages of O_2 and CO_2 in the outlet gas flow during the first 41 days of composting in the six composting reactors C1 to C6.....	61
Figure 2.4. Kinetics of organic C mineralization of the initial mixture and of the six composting replicates (C1 to C6) sampled after 13, 41 and 83 days of composting during incubation in soil, expressed in $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ of TOC. Values are means \pm standard errors of four replicated incubations.....	63
Figure 2.5. Average evolution of the total organic matter (TOM) distribution in the Van Soest fractions for the six composting replicates (C1 to C6), expressed in $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ of initial total matter (TOM). The proportion of mineralized OM was calculated from the mass balance during composting (W100, hot water soluble fraction; SOL, soluble fraction in neutral detergent; HEM, hemicellulose-like fraction; CEL, cellulose-like fraction; LIC, lignin-like fraction). Error bars represent standard deviation.....	66
Place des chapitres 3 et 4 dans le travail de thèse.....	72
Figure 3.1. Mineralization of ^{14}C -labeled fluoranthene and NP (A) and LAS and glyphosate (B) during incubation in the three composting replicates C1 to C3 and C4 to C6, respectively. The composts were sampled after 13, 41, and 83 d of composting. Results are expressed as a percentage of applied radioactivity. Composts sampled after 13 d of composting were incubated at $50 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and those sampled after 41 and 83 d at $28 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The symbols represent mean experimental values \pm standard errors calculated from the three replicates. Lines represent the model fit.....	81

Figure 4.1. Mineralization during composting (in % of applied ^{14}C) of ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. Symbols represent experimental values. Vertical dashed line represents the limit between the 0-41 day period (mesophilic, thermophilic and cooling steps) and the 41-83 day period (maturation). Continuous lines represent Gompertz model fitted twice considering successively the experimental values of the two periods.	94
Figure 4.2. Distribution kinetics during composting (in % of recovered ^{14}C) between mineralized, volatilized, leached, water-extractable, solvent-extractable and non-extractable residues, from ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. Bar errors represent confidence interval of analytical replicates (n=3).....	96
Figure 4.3. Kinetics of ^{14}C dissipation during composting (in % of initial extracted ^{14}C) of ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. The dissipation percentages were calculated from the initial (C_i) and (C_e) extracted OPs concentrations as $[(C_i - C_e) / C_i] \times 100$. Symbols represent experimental values. Continuous lines model fit obtained using first-order kinetics.	97
Figure 4.4. Distribution of the percentages of dissipation of fluoranthene, LAS, 4-n-nonylphenol and glyphosate at the end of composting (1) reported in the literature (box) and (2) from this study (black triangles). The dissipation percentages were calculated from the initial and final extracted OPs concentrations. The percentages of ^{14}C -labeled OPs mineralization measured in the present study are also presented (grey diamond).....	98
Figure 4.5. Evolution of temperature profile ($^{\circ}\text{C}$) and percentage of dry matter (DM) losses (in % of initial DM) during the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3. Continuous lines represent temperature profiles and dashed lines DM evolution.	104
Place des chapitres 5 et 6 dans le travail de thèse.....	108
Figure 5.1. General schema of the composting model of organic matter.....	112
Figure 5.2. Van Soest fractionation results on the composting mixtures used for the model calibration and validation(Doublet, 2008; Francou et al., 2008).....	116
Figure 5.3. Calibration of hydrolysis constants K_3 , K_4 and K_5 for HEM, CEL and LIC.....	120
Figure 5.4. Correlations entre the observed ($\text{g C } 100 \text{ g}^{-1}$ initial TOC) and simulated ($\text{g C } 100 \text{ g}^{-1}$ initial TOC) data for model calibration and validation.....	121
Figure 5.5. Example of model calibration using the data set corresponding to the composting mixture P1 (For the figure of SOL, the curve on black represents the total SOL fraction composed of SOL-S and SOL-F).....	122
Figure 5.6. Example of model validation using the data set corresponding to the composting mixture R4.....	125
Figure 6.1. Schematic representation of the COP-Compost model. Total OC is divided into six pools based on biochemical fractionation. Parameters and variables are described in Table 6.1.	130
Figure 6.2. Experimental and simulated evolutions of biochemical fractions, carbon dioxide, microbial biomass, and temperature during composting. The simulations were obtained with the OC module parameterized by Zhang et al. (submitted). The symbols represent the mean \pm standard errors of experimental values of the six composting experiments and the lines the simulations (except for temperature which is experimental data).	139
Figure 6.3. Experimental and simulated evolutions of soluble, sorbed, non-extractable, and mineralized LAS during composting. The simulations were obtained successively with Runs A, B, C, D for compost LAS-3 which presented median quality of fittings. Symbols represent experimental values \pm standard errors and lines simulations.	141
Figure 6.4. Relationships between experimental and simulated values of soluble, sorbed, non-extractable and mineralized OPs for the 4 OPs, with Run B. The dotted line is the 1: 1 line.....	145
Figure 6.5. Experimental and simulated distribution kinetics during composting of ^{14}C between mineralized, soluble, sorbed and NER, from ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, NP applied at the beginning of the composting experiments. Simulations were obtained with the proposed calibration of the model coupling OC and OPs. GLY-2, LAS-2, FLT-2, and NP-1	

represent median quality of simulations. Area plots represent simulations and hatched histograms represent experimental values.	146
Figure 6.6. Relationship between the parameters dr and Fr of the COP-Compost model and experimental data: A) ^{14}C - CO_2 mineralized after 7 days in mature compost incubation, B) the k_2 parameter of equation [11] describing the ^{14}C - CO_2 mineralization of OPs in mature compost incubation and C) the r_2 parameter of equation [10] describing OP dissipation during composting, for the 4 studied OPs. Dotted lines represent linear regression line.....	147
Figure C.1. Synthèse du devenir des polluants organiques au cours du compostage, la structure des molécules est présentée en Annexe 1.	159
Figure C.2. Schéma récapitulatif du modèle COP-Compost et de la calibration proposée.	161
Figure C.3. Proposition d'évolution du modèle COP-Compost pour prendre en compte plusieurs biomasses microbiennes et le devenir des métabolites issus de la dégradation de la molécule-mère des OPs.....	164
Figure C.4. Simulations de l'évolution de la biomasse microbienne, de la spéciation et de la minéralisation du glyphosate, LAS, fluoranthène et NP au cours du compostage de 4 mélanges de déchets organiques contrastés (avec le paramétrage du modèle COP-Compost proposé).	165
Figure C.5. Simulations de l'évolution de la biomasse microbienne, de la spéciation et de la minéralisation du glyphosate cours du compostage de 4 mélanges de déchets organiques contrastés, en considérant un Kd_i ($i=1 - 5$) (fictif) différent pour chaque fraction biochimique... ..	166
Figure C.6. Perspectives d'évolution du modèle COP-Compost vers un modèle COP-Sol simulant le devenir des OPs après apport des composts sur les sols.....	167

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Caractéristiques analytiques de la matière organique fixées par les normes NFU 44-095 et 44-051 devant être respectées par les amendements organiques	14
Tableau 1.2. Synthèse des effets des OPs fréquemment détectés dans les composts (World Health Organization, 1989, 1993, 1998 ; Aldrich et Daniel, 2003 ; Fiches toxicologiques de l'INRS)...	20
Tableau 1.3. Valeurs médianes et nombre d'observations (n) des teneurs en OPs dans différents déchets organiques et composts trouvées dans la littérature.	21
Tableau 1.4. Teneurs en pesticides détectés dans différents déchets organiques et composts trouvées dans la littérature.	22
Tableau 1.5. Seuils et flux en polluants organiques dans les normes NFU 44-095 (AFNOR, 2008) pour les composts de boues et NFU 44-051 (AFNOR, 2006) pour les autres amendements organiques.	23
Tableau 1.6. Seuils en OPs fixés par le document de travail de la future Directive Européenne sur les boues et les composts de boues (European Commission, 2000).	24
Tableau 1.7. Distribution des pourcentages de dissipation des PCDD/F, DEPH, LAS et NP au cours du compostage (calculés à partir des concentrations, sauf pour deux études).	27
Tableau 1.8. Potentiels de minéralisation des ¹⁴ C-OP au cours d'incubation dans des échantillons de compost prélevés à différents stades de compostage trouvés dans la littérature.....	29
Tableau 1.9. Potentiels de minéralisation, de formation de résidus liés et de volatilisation des ¹⁴ C-OP au cours de compostages trouvés dans la littérature.	30
Table 2.1. Chemical and biochemical characteristics of the feedstock materials.	59
Table 2.2. Chemical and biochemical characteristics of the initial mixture and their evolution during composting: mean, standard error and coefficient of variation calculated considering the six replicated composting C1 to C6.....	60
Table 3.1. Dry matter content of compost samples, change in total organic matter and its distribution within the biochemical fractions, and change in total organic carbon, nitrogen and the labile pool of organic C during composting. Experimental values for the initial mixture (d 0) and the average of six composting replicates for composts sampled after 13, 41, and 83 d of composting.	79
Table 3.2. Sorption coefficients (K_d) of fluoranthene, NP, LAS, and glyphosate measured on five replicates of fresh samples of feedstock materials, initial mixture and composts sampled after 13, 41, and 83 d of composting. K_d values for fluoranthene and NP were measured on batches C1 to C3, K_d values for LAS and glyphosate on batches C4 to C6.	80
Table 3.3. Changes in mineralization potential during the 92-d incubation of ¹⁴ C-labeled fluoranthene, NP, LAS and glyphosate, measured on fresh compost samples (sampled after 13, 41, and 83 d of composting). All incubation experiments were performed in triplicate for each sample of batches C1 to C3 for fluoranthene and NP, and batches C4 to C6 for LAS and glyphosate. Values for P_1 , k_1 , and k_2 parameters were obtained by fitting ¹⁴ C-CO ₂ evolution kinetics to the equation: $P(t) = P_1(1 - e^{-k_1 t}) + k_2 t$	82
Table 4.1. Chemical and biochemical characteristics of the initial mixture and their mean evolution during composting of 6 additional, similar and independent composting experiments.	101
Table 4.2. Total mineralization of ¹⁴ C-labeled glyphosate, LAS and 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, and NP-1 to NP-3, respectively. Values of A_i , μ_i and λ_i parameters were obtained by fitting the ¹⁴ C-CO ₂ evolution kinetics to the Gompertz equation ($P(t) = A_i \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{\mu_{m_i} \cdot e}{A_i}(\lambda_i - t) + 1\right]\right\}$) on the 0-41 (i=1) and 41-83 (i=2) days periods. No mineralization of ¹⁴ C-labeled fluoranthene was observed.	102

Table 4.3. Percentages of ¹⁴ C-recovery at each sampling date, calculated as the amount of ¹⁴ C recovered expressed in percentage of initially applied ¹⁴ C.	102
Table 4.4. Total dissipation of ¹⁴ C-labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. Value of k parameter was obtained by fitting the dissipation kinetics of extracted ¹⁴ C-activity to the first-order equation $C(t) = 100e^{-kt}$, where $C(t)$ was the amount of extracted ¹⁴ C at time t and k the first-order rate constant of dissipation. Value of dissipation half-life $T_{1/2}$ was obtained with the following equation: $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	103
Table 5.1. Brief summary of five organic matter models inspiring the proposed composting model in this work.....	111
Table 5.2. Utilisation Petersen's matrix (1965) for composting model.....	112
Table 5.3. Evaluation of the efficiency of modelling in the calibration stage using the eight data set of composting P1, P2, P3, P5, R1, R3, R5 and R6	118
Table 5.4. Values for parameters used in the model	119
Table 5.5. Evaluation of the efficiency of modelling in the validation stage with the data set of composting used for the model calibration	123
Table 5.6. Evaluation of the efficiency of modelling for validation with data set of composting P4, P6, R2 and R4.....	124
Table 6.1. Variables and parameters of the COP-Compost model.....	131
Table 6.2. Parameters values and evaluation statistics of the simulations of Runs A, B, C, and D for the 4 OPs (units are given in Table 6.1).	142
Table 6.3. Statistical evaluation of the efficiency of modeling in the simulations obtained with the model coupling OC and OP modules, and with Run B.....	143

Liste des abréviations

Français

DEHP = Di(2-éthylhexyl)phthalate
FLT = Fluoranthène
HAP = Hydrocarbure aromatique polycyclique
Kd = coefficient de sorption
Kow = coefficient de partage octanol-eau
LAS = Alkylbenzène sulfonate linéaire
NP = Nonyphénols
NPEO = Ethoxylates de nonylphénol
GLY = glyphosate
PCB = Polychlorobiphényle
PCCD = Polychlorodibenzodioxine
PCCF = Polychlorodibenzofurane
PLFA = Acide gras phospholipidique
Sw = Solubilité dans l'eau

OM = Matière organique (organic matter)
OP = Polluant organique (organic pollutant)
TOC = C organique total (total organic C)

MS = Matière sèche
MB = Matière brute

Anglais

DEHP = Di(2-éthylhexyl)phthalate
FLT = Fluoranthene
Kd = Sorption coefficient
Kow = Octanol-water partition coefficient
LAS = Sodium linear alkylbenzene sulfonate
NP = Nonyphenols
GLY = glyphosate
PAH = Polycyclic aromatic hydrocarbon
Sw = Solubilité dans l'eau

DM = Dry matter
WW = Wet weight
OC = Organic carbon

Variables du modèle COP-Compost / Fractions biochimiques

H2O= Fraction soluble à l'eau bouillante
SOL= Fraction soluble dans un détergent neutre
SOL-S = Proportion de C organique de la fraction soluble dans un détergent neutre avec une dégradation lente (compartiment $C_{i=1}$)
SOL-F = Proportion de C organique de la fraction soluble dans un détergent neutre avec une dégradation rapide (compartiment $C_{i=2}$)
HEM= Hémicellulose (compartiment $C_{i=3}$)
CEL = Cellulose (compartiment $C_{i=4}$)
LIC = Lignine (compartiment $C_{i=5}$)
X = Biomasse microbienne
W = OP soluble dans l'eau
S = OP sorbé, extractible avec un solvant
NER = OP non-extractible (résidus liés)

W100/ H2O = organic C soluble in hot water
SOL = soluble fraction in neutral detergent
SOL-S = Proportion of organic C in the soluble fraction in neutral detergent with slow degradation (pool $C_{i=1}$)
SOL-F = Proportion of organic C in the in the soluble fraction in neutral detergent with fast degradation (pool $C_{i=2}$)
HEM = Hemicellulose (pool $C_{i=3}$)
CEL = Cellulose (pool $C_{i=4}$)
LIC = Lignin (pool $C_{i=5}$)
X = Microbial biomass
W = Soluble OP in water
S = Sorbed OP extracted with solvent
NER = Non-extractable residues OP (bound residues)

Paramètres du modèle COP-Compost

K_1 = Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=1}$ (SOL-S)
 K_2 = Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=2}$

K_1 = Hydrolysis constant of pool $C_{i=1}$ (SOL-S)
 K_2 = Hydrolysis constant of pool $C_{i=2}$ (SOL-F)
 K_3 = Hydrolysis constant of pool $C_{i=3}$ (HEM)

(SOL-F)

K_3 = Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=3}$ (HEM)

K_4 = Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=4}$ (CEL)

K_5 = Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=5}$ (LIC)

Y = Rendement d'assimilation du C organique disponible par la biomasse microbienne

μ_{max} = Taux de croissance spécifique maximale de la biomasse microbienne

K_s = Constante de saturation de la cinétique de Monod

T_{min} = Température minimale pour la croissance microbienne

T_{max} = Température maximale pour la croissance microbienne

T_{opt} = Température optimale pour la croissance microbienne

m_B = Taux de mortalité de la biomasse microbienne

Y_{mcs} = Rendement de disponibilité de la biomasse microbienne morte

K_d = Coefficient de sorption du OP

K_{d1} = Coefficient de sorption du compartiment $C_{i=1}$ (SOL-S)

K_{d2} = Coefficient de sorption du compartiment $C_{i=2}$ (SOL-F)

K_{d3} = Coefficient de sorption du compartiment $C_{i=3}$ (HEM)

K_{d4} = Coefficient de sorption du compartiment $C_{i=4}$ (CEL)

K_{d5} = Coefficient de sorption du compartiment $C_{i=5}$ (LIC)

Fr = Taux de formation des résidus non-extractibles

dr = Taux de dégradation du OP

NER_0 = Résidus non-extractibles dans le mélange initial

K_4 = Hydrolysis constant of pool $C_{i=4}$ (CEL)

K_5 = Hydrolysis constant of pool $C_{i=5}$ (LIC)

Y = Assimilation yield of the available OC for microbial biomass

μ_{max} = Maximal specific growth rate for microbial biomass

K_s = Saturation constant for Monod kinetic

T_{min} = Minimum temperature for microbial growth

T_{max} = Maximum temperature for microbial growth

T_{opt} = Optimum temperature for microbial growth

m_B = Death constant for microbial biomass

Y_{mcs} = Availability yield for dead microbial biomass

K_d = Sorption coefficient of organic C

K_{d1} = Sorption coefficient of $C_{i=1}$ (SOL-S)

K_{d2} = Sorption coefficient of $C_{i=2}$ (SOL-F)

K_{d3} = Sorption coefficient of $C_{i=3}$ (HEM)

K_{d4} = Sorption coefficient of $C_{i=4}$ (CEL)

K_{d5} = Sorption coefficient of $C_{i=5}$ (LIC)

Fr = Non-extractable residue formation rate

dr = OP degradation rate

NER_0 = Non-extractable residues in the initial mixture

Résumé

Les composts peuvent être vecteurs de polluants organiques (OPs) car ceux-ci sont potentiellement présents dans les déchets organiques initiaux. De nombreuses études montrent une dissipation des OPs au cours du compostage. Ils sont en effet susceptibles d'être dégradés, volatilisés, entraînés dans les lixiviats, ou stabilisés par des processus de sorption sur la matière organique pouvant évoluer jusqu'à la formation de résidus non-extractibles (résidus liés). Dans ce cas, la disponibilité des OPs est diminuée bien que seule la biodégradation des OPs soit un réel mécanisme d'élimination. La distinction entre les différents mécanismes de dissipation des OPs au cours du compostage, nécessitant l'utilisation de OPs marqués au ^{14}C , a été très peu étudiée.

Cette thèse se propose de caractériser et de modéliser l'évolution de la spéciation des OPs au cours du compostage de déchets organiques afin d'évaluer leur disponibilité dans les composts finaux et d'apporter des éléments d'information indispensables à l'évaluation des risques liés aux pratiques de recyclage des composts sur les sols agricoles. L'utilisation de OPs radio-isotopiquement marqués (^{14}C) a permis de réaliser un bilan complet du devenir des OPs au cours du compostage d'un mélange de déchets verts et de boue de station d'épuration. Quatre OPs représentatifs des groupes fréquemment détectés dans les composts ont été choisis comme molécules modèles : un hydrocarbure aromatique polycyclique (le fluoranthène), deux surfactants (le 4-n-nonylphénol – NP et un alkylbenzène sulfonate linéaire – LAS) et un herbicide (le glyphosate).

Un dispositif de compostage comprenant six mini-pilotes et permettant de composter des déchets organiques de manière réaliste et reproductible, à une taille compatible avec l'utilisation de ^{14}C , a été mis en place.

Six compostages sans addition de ^{14}C -OPs ont d'abord été réalisés. Des échantillons de compost ont été prélevés aux étapes clés du compostage afin de déterminer l'évolution des propriétés de sorption des OPs par la matière organique et les capacités de minéralisation des OPs des microflores grâce à des incubations menées en parallèle avec apport de ^{14}C -OPs. Les résultats ont montré que, i) les phases actives (thermophiles) du compostage sont primordiales pour l'optimisation de la dégradation des molécules présentant une structure simple (glyphosate, LAS et NP), et ii) la durée et le maintien de bonnes conditions pour l'activité microbienne pendant la phase de maturation apparaissent essentiels pour une dégradation optimale des molécules complexes présentant plusieurs cycles aromatiques (fluoranthène). Les capacités de sorption ont diminué au cours du compostage, sauf pour le glyphosate. Aucune relation n'a été trouvée entre les capacités de sorption des OPs et leur potentiel de minéralisation en considérant les quatre OPs étudiés.

Dans un deuxième temps, la réalisation de 12 compostages avec ajout de ^{14}C -OPs en début de procédé a permis de caractériser l'évolution de la spéciation des OPs. La dissipation du LAS a été largement provoquée par sa minéralisation. Pour le NP et le glyphosate, la minéralisation et la formation de résidus liés ont contribué de façon équivalente à la dissipation. La dissipation du fluoranthène a été uniquement due à la formation de résidus liés. Le compostage est apparu comme un moyen efficace pour diminuer la disponibilité directe des OPs et donc le risque de dissémination des OPs dans l'environnement lors de l'apport de composts sur les sols agricoles. Le potentiel de formation de résidus liés est cependant important pour le nonylphénol et le glyphosate et les quantités de OPs potentiellement disponibles après désorption sont intermédiaires pour le glyphosate et élevées pour le fluoranthène.

Un modèle nommé COP-Compost (*C of organic matter and Organic Pollutant evolutions during COMPOSTing*) simulant l'évolution conjointe de la matière organique et des OPs au cours du compostage est proposé. Il est composé de deux modules. Le premier simule l'évolution des populations microbiennes et des transformations biochimiques de la matière organique au cours du compostage. Il a été paramétré et validé sur des jeux de données issues de la littérature. Le second module décrit l'évolution de la spéciation et la minéralisation des OPs au cours du compostage. Il a été calibré grâce aux données expérimentales obtenues dans ce travail de thèse. Le couplage entre les deux modules permet d'améliorer les simulations du comportement des OPs au cours du compostage. Des hypothèses de couplage sont avancées. Une première hypothèse suppose que la sorption des OPs par la matière organique résulte de la somme des capacités de sorption des différentes fractions biochimiques qui la composent ; cette hypothèse n'a pas pu être validée avec le jeu de données acquis au cours de cette thèse. Par contre, les hypothèses selon lesquelles la biodégradation des OPs et la formation de résidus liés sont influencées par l'évolution de la taille de la biomasse microbienne, elle-même dépendante de la décomposition de la matière organique, ont pu être validées.

Abstract

Composts may contain organic pollutants (OPs) because of their presence in feedstock materials. Numerous studies have reported the dissipation of OPs during composting. Indeed, they are susceptible to be degraded, volatilized, lixiviated or stabilized through sorption interactions with waste organic matter, culminating with the formation of non-extractable residues (bound residues). In this case, the availability of OPs is reduced although biodegradation is the only true mechanism of OP elimination. It is necessary to use ^{14}C -labeled OPs in order to make a distinction between these phenomena which have been poorly characterized in the literature.

In this work, we characterized and modeled the evolution of OP speciation during the composting of organic wastes in order to estimate OP availability in final composts and provide information to better assess environmental impacts related to compost use on cultivated soils. The use of ^{14}C -labeled OPs made it possible to assess the evolution of OPs during the composting of a sewage sludge and green waste mixture. Four OPs representing some of the major groups of OPs detected in composts were used: a polycyclic aromatic hydrocarbon (fluoranthene), two surfactants (4-n-nonylphenol, NP, and sodium linear alkylbenzene sulfonate, LAS) and a widely used herbicide (glyphosate).

An experimental set-up including six small-scale composting pilots was built. It was used to simulate the composting process with a good reproducibility, at a size compatible with the use of ^{14}C -OPs.

Six composting experiments were first carried out, without ^{14}C -OPs addition. The compost materials were sampled at different stages of composting in order to assess compost sorption properties, as well as the potential for compost microflora to degrade OPs using incubation experiments with ^{14}C -OPs addition. The results showed that i) the active composting phases should be favored to maximize the biodegradation of simple molecules (such as glyphosate, LAS and NP) and ii) the duration and maintenance of good conditions for microbial activity during maturation are essential for the optimal degradation of complex molecules with fused aromatic cycles (such as fluoranthene). Sorption decreased as compost maturity increased, except for glyphosate. No relationship was found considering the four OPs between sorption and total OP mineralization.

Secondly, 12 composting experiments with ^{14}C -OPs addition on the initial mixture at the beginning of composting were performed in order to assess the evolution of OP speciation during composting. The dissipation of LAS was largely due to mineralization. For NP and glyphosate, both mineralization and formation of non-extractable residues appeared to equally contribute to dissipation. For fluoranthene, the dissipation was only related to non-extractable residues formation. Composting appeared as an effective treatment reducing the direct availability of OPs and thus the related dissemination risks when composts are used on agricultural soils. The extent of non-extractable residue formation was however high for NP and glyphosate and the amounts of potentially available OPs after desorption were moderate for glyphosate and high for fluoranthene.

A model called COP-Compost was developed to simulate the C of organic matter and Organic Pollutant evolutions during COMPOSTing. It included two modules. The first one simulated the evolution of microbial populations and the biochemical transformations of the organic matter during composting. It was parameterized and validated using data found in the literature. The second one described the evolution of the OP speciation and mineralization during composting. It was calibrated using experimental data of the present work. Three coupling hypotheses describing the interactions between the two modules were proposed. The first one stipulated that the overall OP sorption on the organic matter would be the sum of the individual sorption on the different biochemical fractions of organic matter. This hypothesis could not be validated with the experimental data. The second and third hypotheses, specifying that the OP biodegradation and the formation of non-extractable residues would be dependent of the overall microbial activity driven by organic matter decomposition, were validated.

INTRODUCTION GENERALE

Le compostage des déchets organiques d'origine urbaine constitue une filière de valorisation largement établie en Europe et en France. Le gisement d'ordures ménagères recyclées par compostage chaque année dans les états membres de l'Union Européenne est estimé à $32 \cdot 10^6$ tonnes (t) (European Commission, 2005) et l'ensemble des déchets organiques d'origine urbaine traités par compostage représente $5 \cdot 10^6$ t en France (ADEME, 2006). La politique européenne de gestion des déchets (Directive 1999/31/CE concernant la mise en décharge des déchets) ainsi que les engagements pris au niveau français dans le cadre du Grenelle de l'Environnement (2007) soulignent la nécessité de réduire à la fois le tonnage des déchets produits et la part de déchets recyclables enfouis ou incinérés. La valorisation des déchets pas compostage est donc amenée à jouer un rôle important dans les stratégies française et européenne de gestion des déchets.

De plus, l'apport de compost sur les sols agricoles permet d'entretenir leur statut organique, c'est-à-dire la quantité et la qualité de leur matière organique endogène susceptible de conditionner leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les systèmes de cultures intensifs peuvent entraîner la baisse des teneurs en matière organique des sols, une des préoccupations majeures pour les sols qui a encouragé l'Union Européenne à développer une stratégie de protection des sols (Commission of the European Communities, 2006). Cette diminution a pour conséquence la dégradation du pouvoir nutritionnel des sols (baisse du potentiel de minéralisation et de la fourniture d'azote minéral aux plantes, diminution de la capacité d'échange cationique), de leurs propriétés physiques (diminution de la réserve en eau, déstabilisation de la structure et risque d'érosion) et biologiques (perte d'activité faunique et de diversité microbienne) (Loveland et Webb, 2003 ; Ros et al., 2006 ; Clapp et al., 2007). On attribue également une fonction environnementale aux sols, en particulier pour leur capacité à stocker du carbone via l'augmentation de leurs teneurs en matière organique (Rice, 2006). Dans les zones d'élevage, les effluents organiques étaient traditionnellement appliqués sur les sols agricoles. Les composts d'origine urbaines constituent un gisement de matière organique alternatif, notamment lorsque l'élevage a disparu, permettant d'entretenir, voire d'augmenter le stock organique des sols (García-Gil et al., 2004).

Toutefois, les composts peuvent être vecteurs de contaminants chimiques ou biologiques car ceux-ci sont potentiellement présents dans les déchets organiques initiaux (Brändli et al., 2005 ; Pourcher et al., 2005). Les boues de station d'épuration sont par exemple le lieu de convergence de métaux et de polluants organiques (OPs), tels que les détergents, les colorants, les résidus de médicaments, les pesticides, les solvants (Harrison et al., 2006). Les déchets verts des villes et des bords de routes peuvent être potentiellement pollués par voie atmosphérique et par l'application de pesticides (Brändli et al., 2005 ; Kupper et al., 2008). Les biodéchets issus de la fraction fermentescible des ordures ménagères concentrent des résidus de pesticides, des encres d'imprimerie et peuvent être ponctuellement contaminés par des erreurs de tri des particuliers (Standberg et al., 1997). Des teneurs limites en métaux et en certains OPs (polychlorobiphényles, PCB et hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP) ont été fixées au niveau de la législation française pour les

composts de boues (NFU 44-095, AFNOR, 2008) et les autres amendements organiques (NFU 44-051, AFNOR, 2006). Par ailleurs, un projet de directive européenne sur les boues et les composts de boues prévoit d'inclure également des teneurs limites pour les polychlorodibenzo-dioxines et -furanes (PCDD/F), le nonylphénol (NP), les nonylphénol-éthoxylates (NPEO), le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP), les alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS) (European Commission, 2000).

La prise en compte des risques liés à l'utilisation des composts d'un point de vue de la dissémination de polluants est essentielle pour compléter le bilan environnemental des pratiques de recyclage des déchets organiques sur les sols agricoles (Bright et Healey, 2003). L'acquisition de références expérimentales pour l'élaboration d'analyses bénéfiques/ risques est à la base des dispositifs de longue durée d'observation des effets des épandages de composts urbains sur les composantes physiques, chimiques et biologiques d'un agro-système (Houot et al., 2002). En amont, l'évaluation des teneurs en OPs et leur disponibilité dans les composts au moment de l'épandage est nécessaire à ce type d'analyse.

Le traitement biologique par compostage des déchets urbains avant leur épandage réduit les risques environnementaux vis-à-vis des OPs (Michel et al., 1995). Le compostage est un processus contrôlé de dégradation aérobie des déchets organiques au cours duquel de nombreux microorganismes interviennent (Ryckeboer et al., 2003b). En plusieurs étapes successives, les communautés microbiennes dégradent les substrats organiques en constituants plus stables et humifiés (Francou et al., 2005). En début de procédé, la matière organique facilement biodégradable des déchets organiques entraîne une forte croissance de l'activité métabolique générant une élévation de la température et conduisant à une « hygiénisation » des déchets avec une diminution drastique des organismes pathogènes (Lemunier et al., 2005). Lorsque le substrat organique composté devient plus difficilement biodégradable, l'activité métabolique ralentit, entraînant une diminution de la température et la colonisation du compost par de nouvelles populations de microorganismes plus adaptés aux substrats et aux conditions du milieu. Les composts sont donc des sources très riches en microorganismes, incluant des bactéries, des actinomycètes et des champignons lignolytiques, qui peuvent présenter des fonctions intéressantes de dégradation des OPs (Haderlein et al., 2006). En parallèle, les déchets organiques compostés ont un potentiel de sorption des OPs qui dépend de leurs propriétés de surface et de la nature de leur matière organique (Benoit et al., 1996). Le compostage a donc pour effet une diminution de la disponibilité des OPs, souvent utilisée et recherchée lors de l'utilisation du compostage ou des composts pour la bioremédiation des sols pollués (Semple et al., 2001). Cette diminution est le résultat de l'élimination d'une proportion variable des polluants par biodégradation, ainsi que de la stabilisation des OPs par association à la matière organique au cours du compostage.

La stabilisation des OPs est initiée avec les processus de sorption sur la matière organique qui peuvent s'accroître lors de la formation de résidus non-extractibles (résidus liés). Ces résidus restent présents dans le compost après extraction par les techniques usuelles (Barriuso et al., 2008), leur quantification expérimentale nécessitant l'utilisation de OPs radio-marqués au ^{14}C (Michel et al.,

1995). La caractérisation de la disponibilité des OPs au cours du compostage et dans les composts matures peut être étudiée avec des données de spéciation utilisant des techniques d'extraction et la détermination de la part de résidus extractibles / non-extractibles (Benoit et Barriuso, 1997). La stabilisation des OPs sous forme de résidus liés suppose une diminution de la disponibilité des OPs, donc de leur mobilité et de leur potentiel d'exposition, et est associée à une bonne efficacité de réduction des risques à court terme. Cependant, les résidus liés sont susceptibles d'être remobilisés par la suite (Gevao et al., 2000) et doivent être pris en compte dans la prévision des risques à moyen-long terme. Alors que l'évolution des concentrations en OPs au cours du compostage a été fréquemment étudiée, la quantification des proportions de OPs dissipés par minéralisation ou par formation de résidus liés est très peu renseignée dans la littérature.

Devant la grande diversité des déchets organiques recyclés par compostage et des OPs détectés dans les composts, la modélisation est une méthode privilégiée pour mettre en évidence les processus génériques interagissant dans le devenir des OPs. Aucun modèle décrivant le devenir des OPs au cours du compostage n'a été proposé dans la littérature. La prise en compte des mécanismes d'interaction entre les OPs et la matière organique est nécessaire pour décrire la disponibilité des OPs au cours du compostage et dans les composts finaux. La grande majorité des modèles de compostage ont été développés pour simuler la production de chaleur et les pertes de masse au cours du procédé de compostage (Mason, 2006). Peu de modèles ont été proposés pour décrire les transformations de la matière organique et l'évolution de sa dégradabilité (Kaiser, 1996 ; Sole-Mauri et al., 2007). Ces modèles ont pourtant l'avantage de proposer d'une part la description des propriétés biochimiques de la matière organique en cours de compostage, dont l'évolution est susceptible de conditionner la sorption des OPs, et d'autre part, de simuler la dynamique de la biomasse microbienne, susceptible d'influer sur le devenir des OPs. Aucun modèle simulant la dynamique des OPs au cours du compostage n'a été trouvé dans la littérature mais de nombreux modèles à compartiments ont été développés pour modéliser les processus d'évolution des pesticides en prenant explicitement en compte les mécanismes de stabilisation et la formation de résidus liés, nécessaires pour l'évaluation des risques à moyen-long terme associés à l'utilisation de composts en agriculture (Saffih-Hdadi et al., 2003).

Dans ce cadre, le travail de thèse présenté dans ce mémoire vise à apporter des éléments d'information permettant d'évaluer et de modéliser la disponibilité des OPs au cours du compostage et dans les composts matures afin de contribuer à l'évaluation des risques liés au recyclage des composts sur les sols agricoles. Pour cela, 4 molécules cibles ont été choisies. La caractérisation de leurs concentrations et de leur spéciation lors des phases clefs du procédé de compostage et dans les composts matures a été effectuée. L'utilisation de OPs radio-marqués (^{14}C) a permis de réaliser un bilan complet du devenir des ^{14}C -OPs, avec la quantification de la proportion minéralisée, des formes disponibles et des résidus liés formés au cours du compostage. Un modèle à compartiments prenant explicitement en compte les interactions entre la matière organique et les OPs au cours du compostage a été proposé ainsi que son paramétrage sur les données expérimentales obtenues.

L'orientation du procédé de compostage pour une optimisation de la dégradation des OPs a été envisagée au travers de la prise en compte des cinétiques de dégradation observées.

Initiée en octobre 2006, cette thèse a été financée par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et par le Département Environnement et Agronomie de l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique). La partie expérimentale de la thèse a été financée par le CRPE (Centre de Recherche sur la Propreté et l'Energie du groupe VEOLIA Environnement). Elle s'est déroulée dans l'équipe « Sol » de l'unité mixte de recherche INRA-AgroParisTech Environnement et Grandes Cultures à Thiverval-Grignon, sous la direction de Sabine HOUOT et Enrique BARRIUSO.

Ce mémoire comporte un chapitre de synthèse bibliographique (**chapitre n°1**) avec une première partie décrivant le procédé de compostage et les transformations de la matière organique qui ont lieu pendant ce mode de traitement biologique. Il donne également une vue d'ensemble des informations accessibles dans la littérature sur les teneurs en OPs des principaux groupes détectés dans les composts et de leur devenir au cours du compostage. L'état de l'art concernant la modélisation du devenir des OPs au cours du compostage est également présenté. Cette synthèse conduit à la présentation des objectifs spécifiques de cette thèse ainsi qu'à la présentation de la démarche adoptée pour ce travail. Le manuscrit est ensuite composé de 5 chapitres (**chapitres n°2 à n°6**) présentant les manuscrits des publications scientifiques issues de ce travail de thèse. Une conclusion générale et les perspectives sont données à la fin du mémoire.

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

1.1. Le compostage : des déchets organiques au compost

1.1.1. Un procédé de traitement biologique

Le compostage est un procédé contrôlé de décomposition et de transformation de constituants organiques biodégradables sous l'action d'une succession de populations microbiennes évoluant en milieu aérobie. Les produits formés sont essentiellement le dioxyde de carbone (CO_2), de la vapeur d'eau et un produit stabilisé riche en composés humiques : le compost (Haug, 1993).

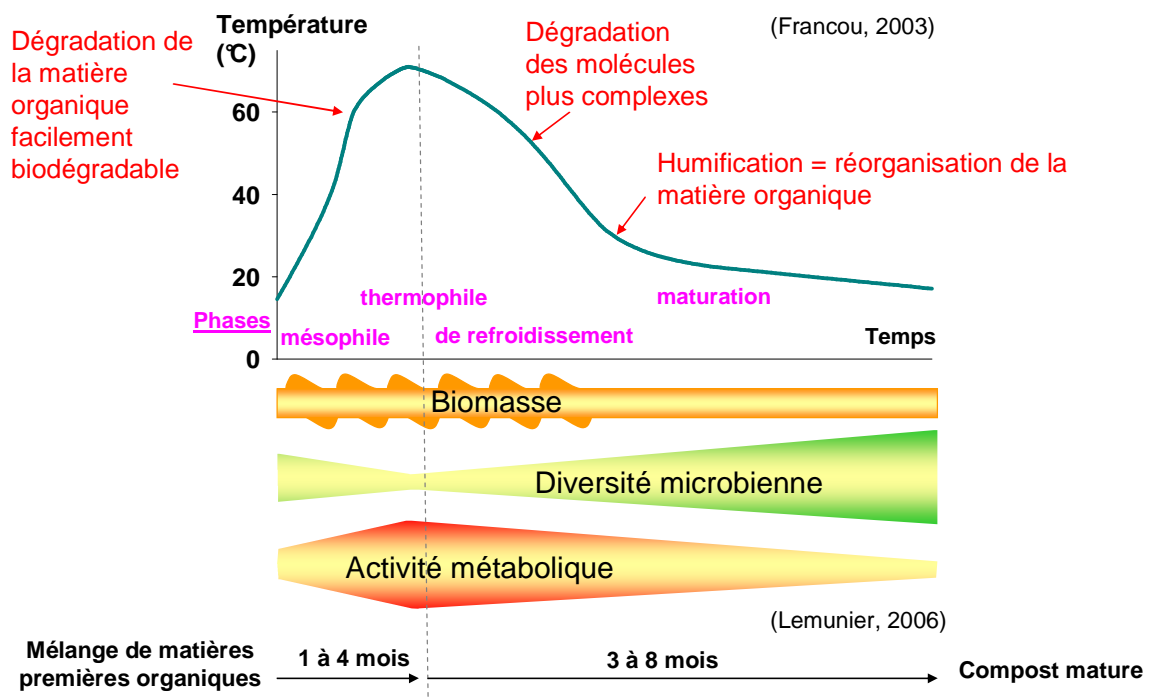


Figure 1.1. Evolution théorique de la température et des différentes caractéristiques de la microflore et de son activité au cours du compostage.

L'évolution de la température au cours du compostage permet de distinguer 4 phases (Fig. 1.1) liées à l'activité des différentes populations microbiennes (Leclerc, 2001 ; Francou, 2003 ; Lemunier, 2006) :

- La **phase mésophile** initialise le procédé : la matière organique facilement biodégradable est rapidement décomposée par les microorganismes qui colonisent le milieu. Cette forte activité microbienne engendre une hausse de la température, un dégagement de dioxyde de carbone (CO₂) et une consommation de dioxygène (O₂) importants.
- La **phase thermophile** suit lorsque les températures se stabilisent au dessus de 50°C. La matière organique est fortement dégradée et une part importante de l'eau est évaporée.
- La **phase de refroidissement** se produit lorsque la diminution de la matière organique facilement biodégradable entraîne un ralentissement de l'activité microbienne. Elle prend fin au retour à la température ambiante. Les micro-organismes dégradent les constituants non dégradés en phase thermophile.
- La **phase de maturation** est la dernière phase qui dure jusqu'à l'utilisation du compost. Les processus d'humification dominant et les composés résistants sont également lentement dégradés.

1.1.2. Les paramètres physico-chimiques du compostage

Les principaux paramètres du compostage sont ceux qui conditionnent le métabolisme microbien : l'oxygénation, l'humidité, la température, la quantité et l'accessibilité des nutriments (Mustin, 1987 ; Haug, 1993) (Fig. 1.2).

La matrice du compost est un réseau de particules solides constitué de vides et d'interstices de tailles variables. Les vides entre les particules sont remplis d'air et / ou d'eau (Inbar et al., 1993). L'aération forcée ou les retournements du compost permettent l'**oxygénation** indispensable au métabolisme des microorganismes. Un espace lacunaire compris entre 30% et 36% du volume de la matrice est considéré comme optimal (Madejón et al., 2002). Lorsque les vides sont remplis d'eau, la diffusion d'O₂ est impossible, les conditions deviennent alors anaérobies entraînant la modification des voies de dégradation de la matière organique (Mustin, 1987). La granulométrie, la porosité, la résistance au tassement et l'humidité du mélange de matières premières sont primordiaux pour assurer une bonne structuration du compost (Eftoda et McCartney, 2004).

L'**humidité** du substrat organique est un paramètre majeur du compostage car l'eau est utilisée par le métabolisme microbien et sa présence conditionne l'espace lacunaire de la matrice (Madejón et al., 2002). L'humidité optimale du compostage se situe entre 50% et 70% du poids humide (Richard et al., 2002) avec des limitations potentielles de l'activité microbienne en dessous de 40% (Haug, 1993). Lorsque la teneur en eau devient trop basse, seuls les champignons restent en activité (Leclerc, 2001). Au cours du compostage, il y a production de vapeur d'eau lors de la dégradation de la matière organique qui s'évapore sous l'action conjuguée de l'aération et des températures élevées conduisant à l'assèchement du compost. Globalement, l'humidité diminue et des pertes de l'ordre de 50% du taux

d'humidité sont observées (Canet et Pomares, 1995). Pour compenser une perte excessive en eau qui limiterait l'activité microbienne, un apport d'eau sur les composts est régulièrement réalisé.

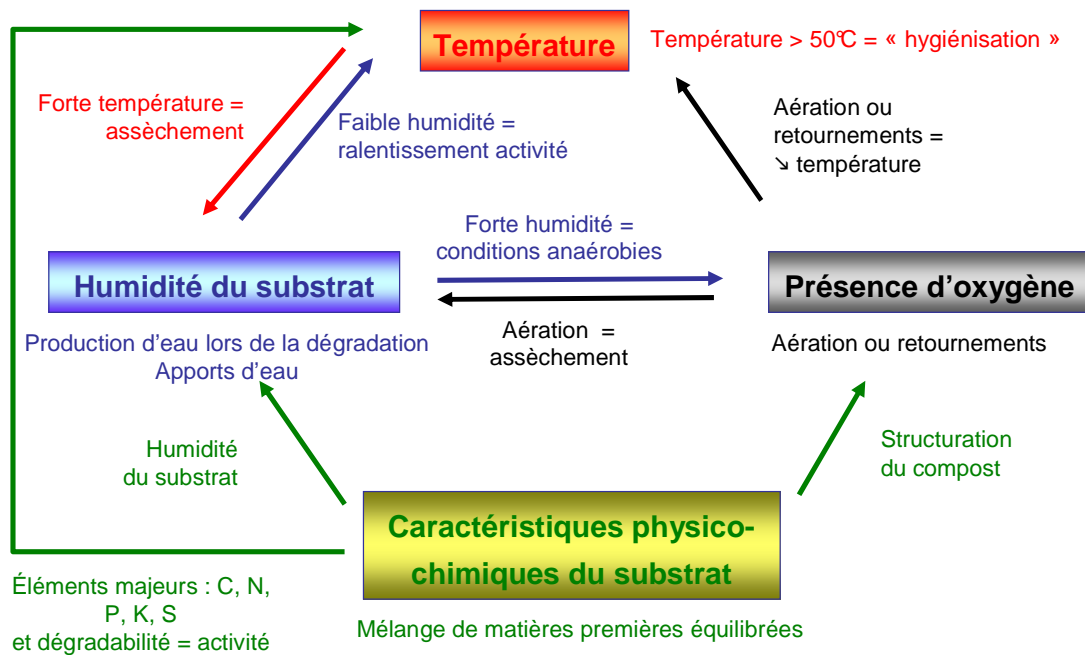


Figure 1.2. Représentation schématique de l'influence des différents paramètres physico-chimiques du compostage

L'évolution de la **température** du compost résulte de la production de chaleur par l'activité des microorganismes qui dépend de la biodégradabilité du substrat et de sa composition en nutriments (Mustin, 1987). Elle est également fonction des pertes de chaleur par échange avec le milieu extérieur (Petiot et de Guardia, 2004). Celles-ci sont d'autant plus faibles que le rapport volume/surface est grand (Leclerc, 20001). Cependant, des températures trop élevées peuvent entraîner un dessèchement excessif du compost et provoquer un ralentissement de l'activité des microorganismes. La montée en température, notamment lors de la phase thermophile, permet un assainissement partiel par destruction des germes pathogènes ou « hygiénisation » (Pourcher et al., 2005)..

Les substrats en compostage sont les uniques **sources de nutriments** pour les microorganismes. Suivant leur composition, les activités microbiennes s'ajustent sur les facteurs limitants. Une composition équilibrée du mélange à composter est particulièrement importante pour les éléments majeurs : C, N, P, K et S (Mustin, 1987). D'une façon générale, les rapports en éléments majeurs, et plus particulièrement le rapport C/N, est utilisé pour définir la qualité d'un substrat. Un C/N trop élevé indique une carence en N par rapport à un excès de C entraînant un ralentissement du processus de compostage, alors qu'un C/N trop faible indique un excès de N susceptible d'entraîner des pertes importantes en N par volatilisation ou par lixiviation des nitrates (Barrington et al., 2002 ; Paredes et al., 2002). Il semble que des C/N compris entre 25 et 35 permettent un compostage optimal (Haug, 1993). Néanmoins, plus que les teneurs totales en C et en N, la structure biochimique des molécules

influence la vitesse de dégradation de la matière organique (Francou et al., 2008). Un composé riche en sucres et en hémicellulose sera facilement biodégradable, alors qu'un composé riche en cellulose et lignine sera plus difficilement biodégradable car il est composé de macromolécules fortement polymérisées et difficiles à décomposer (Morel et al., 1986).

1.1.3. Successions microbiennes au cours du compostage

a. Etude de la microbiologie des composts

La microbiologie du compostage peut être caractérisée par la quantité totale de microorganismes présents (ou biomasse microbienne), la structure et la diversité des communautés microbiennes, ou encore la mesure de l'activité des microorganismes. Des méthodes variées sont utilisées pour décrire ces trois principaux aspects, elles ont été mises au point pour analyser des échantillons de sols et adaptées au cas du compost. Ces trois principaux aspects changent substantiellement au cours du compostage et les composts matures présentent une forte diversité microbienne et une faible activité biologique (Rycheboer et al., 2003a). Lemunier (2006) a proposé un résumé de l'évolution globale de la microflore au cours du compostage (Fig. 1.1).

La biomasse microbienne des composts peut être évaluée par la méthode de dénombrement de microorganismes cultivables sur milieux sélectifs (Rycheboer et al., 2003a). Cette technique présente cependant un biais car les microorganismes cultivables représenteraient seulement 1% à 10% des microorganismes présents dans l'environnement (Rondon et al., 1999). Le C microbien peut également être quantifié par fumigation-extraction. Cette technique consiste à doser, après fumigation au chloroforme, le C organique provenant des cellules microbiennes lysées. Le C microbien est la différence entre le C organique hydrosoluble de l'échantillon fumigé et celui de l'échantillon témoin non fumigé. Cette méthode est peu fiable sur les échantillons contenant des teneurs élevées en C organique car le C hydrosoluble provenant de la lyse des microorganismes peut être très faible par rapport au C hydrosoluble de l'échantillon témoin non fumigé. Lors du compostage de déchets issus de l'agro-industrie, Ntougias et al. (2006) ont cependant trouvé en utilisant cette technique que le compartiment de C microbien variait entre 0.2 et 0.4 g 100 g⁻¹ MS en début de compostage et était proche de 1.2 g 100 g⁻¹ MS dans le compost fini. La biomasse microbienne peut également être évaluée par le dosage des acides gras phospholipidiques microbiens (PLFA). Eiland et al. (2001) font une estimation du C microbien pour un compost de lisier à partir des teneurs en PLFA totaux, proposant un facteur de conversion PLFA – biomasse microbienne pour les sols. Ils trouvent que le C microbien varie entre 0.14 et 0.86 g 100 g⁻¹ de matière organique (moyenne 0.45). Si l'on suppose que le taux de matière organique est de 70 g 100 g⁻¹ MS, le C microbien varie entre 0.09 et 0.60 g C 100 g⁻¹ MS (moyenne 0.32).

Pour évaluer la composition de la communauté microbienne et sa diversité, des profils d'utilisation de substrats carbonés (Carpenter-Boggs et al., 1998) et l'analyse directe des profils en acides gras PLFA (Kato et al., 2005) (Fig. 1.3) peuvent être utilisés. Cette dernière méthode permet en particulier la distinction entre les procaryotes et les eucaryotes, et entre les actinomycètes et les champignons. De nouvelles techniques basées sur l'analyse des acides désoxyribonucléiques (ADN) à partir de

l'amplification de l'ADN ribosomal 16S extractible peuvent également apporter des informations concernant les groupes phylogénétiques spécifiques (Ivors et al., 2000). Les seuils de sensibilité des méthodes d'amplification des ADN extraits limitent cependant la méthode à la détection des populations majoritaires ; en outre, le polymorphisme de l'ADN ribosomal 16S au sein des différentes espèces constitue un écueil à ce type d'approche.

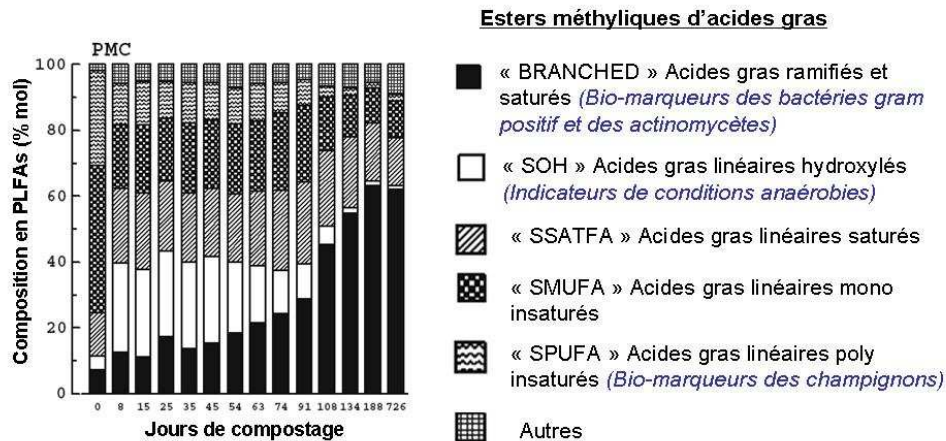


Figure 1.3. Evolution de la composition en acides gras phospholipidiques microbiens (PLFA) au cours du compostage (Kato et al., 2005).

Enfin, l'activité microbienne, troisième aspect de la microbiologie des composts, peut être approchée par l'analyse des quantités d'adénosine triphosphorique (ATP) produites (Tiquia et al., 2002a), la quantification de la consommation d'O₂ (Tremier et al., 2005) ou des gaz émis (CO₂, N₂O, CH₄) (Hassouna et al., 2008), la quantification de la minéralisation de composés organiques marqués ou fluorescents (Noutgias et al., 2006), et l'analyse d'activités enzymatiques spécifiques (Tiquia et al., 2002b).

Il y a donc un grand nombre de méthodes proposées, mais aucune méthode isolée n'est suffisamment informative ; la combinaison des différentes méthodes d'analyse semble être l'approche la plus adéquate pour une caractérisation globale de la microbiologie des composts.

b. Populations microbiennes impliquées dans les différentes phases du compostage

L'inventaire des microorganismes détectés au cours du compostage révèle la très grande diversité microbienne des composts : la présence de 155 espèces de procaryotes, dont 33 actinomycètes, et de 408 espèces fongiques a été rapportée (Ryckeboer et al., 2003b). Les communautés microbiennes détectées au cours du compostage sont différentes des communautés présentes dans les déchets organiques initiaux. Cette composition microbiologique initiale ne semble pas avoir d'influence sur les successions microbiennes au cours du compostage. Les différentes populations microbiennes proliféreraient plutôt en fonction de leur sélection par les conditions environnementales dans

lesquelles se déroulent le compostage (Ishii et Takii, 2003). L'évolution de la température, influencée par la biodégradabilité du mélange initial de substrats organiques et par la conduite du procédé de compostage, est notamment un paramètre majeur déterminant la composition de la microflore (Steger et al., 2007) (Fig. 1.4). La composition chimique des substrats organiques (Eiland et al., 2001) et la disponibilité des nutriments (Ishii et Takii, 2003) influencent également le développement des différentes populations microbiennes. Une grande diversité dans les études menées sur la microbiologie du compostage est donc observée. Cependant, d'une manière générale, l'abondance relative des bactéries, actinomycètes et champignons évolue comme présenté Figure 1.5.

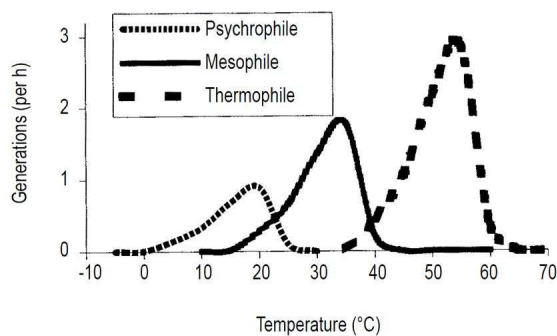


Figure 1.4. Evolution des générations de microorganismes psychrotolérants, mésophiles et thermophiles en fonction de leur température de croissance (Ryckeboer et al., 2003b).

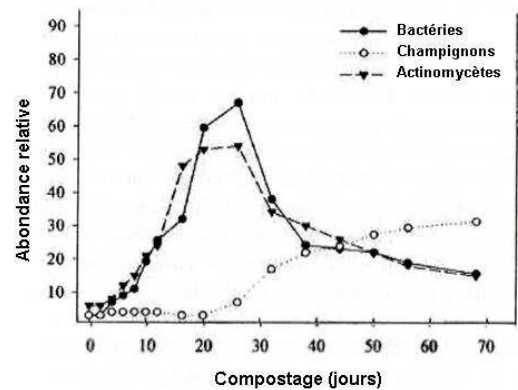


Figure 1.5. Abondance relative des bactéries, actinomycètes et champignons au cours du compostage (Ryckeboer et al., 2003b).

Les populations microbiennes habituellement caractérisées lors des différentes phases de compostage sont résumées ci-dessous :

- La **phase mésophile** initialise le compostage. Elle est caractérisée par des changements rapides dans les conditions du milieu. Les bactéries et les champignons mésophiles qui se développent préférentiellement à des températures situées entre 25°C et 45°C prédominent pendant cette phase (Lemunier, 2006). De part leur développement lent, la colonisation du compost par les actinomycètes est peu efficace (Ryckeboer et al., 2003b).
- Au cours de la **phase thermophile**, la température évolue généralement entre 50°C et 70°C. En comparaison avec la phase mésophile, les processus de dégradation sont accélérés. Les microorganismes mésophiles sont inactivés ou tués en début de phase thermophile alors que le nombre et la diversité des bactéries, des actinomycètes et des champignons thermophiles ou thermorésistants augmentent (Ryckeboer et al., 2003b). Les actinomycètes se développent lorsque la température atteint à 45°C à 55°C, ce qui correspond à leur optimum de croissance (Nakasaki et al., 1985). La température optimale pour les champignons thermophiles se situe entre 40°C et 55°C, avec un maximum autour de 60°C. Cette température est également optimale pour la dégradation de la lignine qui est essentiellement réalisée par les

champignons thermophiles au cours du compostage (Tuomela et al., 2000). En effet, les microorganismes les plus efficaces pour minéraliser la lignine, *i.e.* les champignons de la pourriture blanche, ne survivent pas pendant la phase thermophile et ne peuvent donc pas jouer un rôle significatif dans la dégradation de la lignine (Ryckeboer et al., 2003b). Au-delà de 60°C, les champignons sont tués ou restent présents temporairement sous forme de spores (Nakasaki et al., 1985). Pour les températures supérieures à 60°C, les processus de dégradation sont essentiellement réalisés par les bactéries thermophiles (Herrmann et Shann, 1997), la diversité microbienne chute alors fortement.

- La **phase de refroidissement** est caractérisée par une baisse de la température, entraînant une reprise de croissance de l'ensemble de la microflore (bactéries et champignons) (Herrmann et Shann, 1997). Une forte augmentation de la diversité microbienne a été observée pendant cette phase (Ryckeboer et al., 2003b). Même si les activités microbiennes se diversifient, l'activité microbienne globale ralentit (Lemunier, 2006).
- Lors de la **phase de maturation**, l'abondance des populations microbiennes évolue peu par rapport à celle décrite en fin de phase de refroidissement et l'augmentation de la diversité microbienne initiée pendant la phase de refroidissement s'intensifie (Ryckeboer et al., 2003b). La plupart des champignons, qui sont des dégradeurs dominants de la cellulose et de la lignine, sont isolés pendant cette phase.

1.2. Les déchets organiques compostés en France

En théorie, tout déchet organique issu des activités industrielles, agricoles et urbaines peut être traité biologiquement par compostage. Le gisement de déchets organiques d'origine urbaine et industrielle, théoriquement susceptible d'être concerné par une filière de gestion biologique est estimé à plus de $32 \cdot 10^6$ t par l'ADEME (2006) (sans comptabiliser les effluents des industries agro-alimentaires et les effluents d'élevage produits sur les exploitations agricoles qui ont une problématique d'évacuation particulière). Sur ce gisement potentiel, environ $11 \cdot 10^6$ t sont recyclées, dont plus de $5 \cdot 10^6$ t sont traitées par compostage, produisant environ $2.5 \cdot 10^6$ t de composts. En comptabilisant les composts produits à partir des déchets de l'industrie agro-alimentaire et des déchets agricoles, la production de compost d'origine agro-industriels est estimée à $1.7 \cdot 10^6$ t et celle des composts d'origine urbaine à $2 \cdot 10^6$ t (ADEME, 2006).

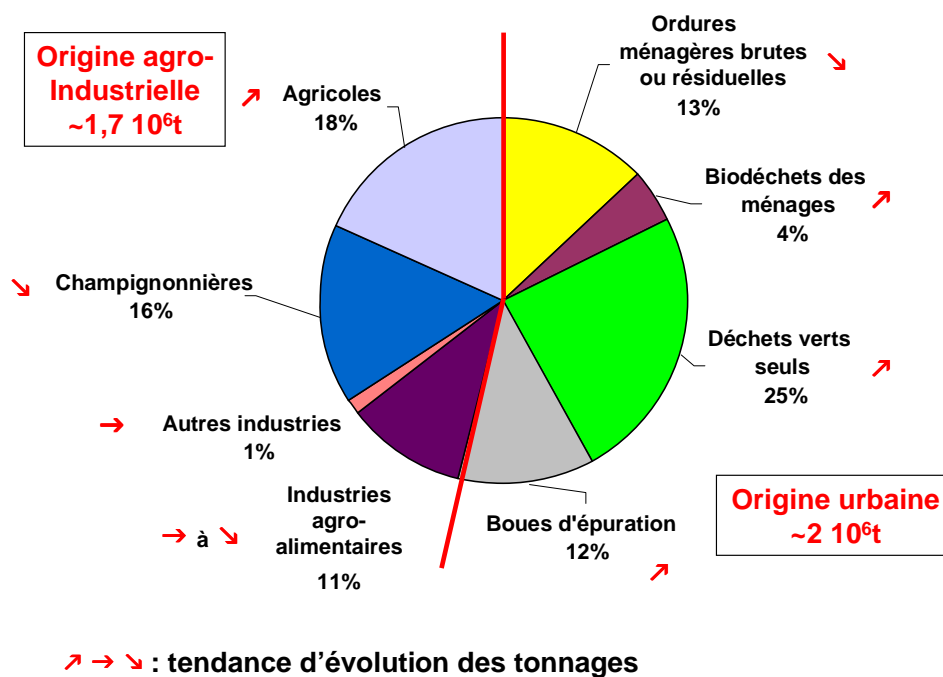


Figure 1.6. Répartition de la production de compost en France en fonction de l'origine des déchets et tendance de l'évolution des tonnages (ADEME, 2006).

Les différents déchets organiques compostés en France sont les suivants (Fig. 1.6.):

- Les **ordures ménagères brutes ou résiduelles** correspondent à l'ensemble des déchets des ménages produits respectivement sans ou avec collecte sélective des papiers, cartons, verres et emballages. La circulaire du 28 juin 2001 relative à la gestion des déchets organiques et le projet de directive européenne sur le traitement biologique des biodéchets (European Commission, 2001) s'orientent vers l'arrêt de la filière de compostage des ordures ménagères brutes. Cette filière est aujourd'hui minoritaire en France par rapport à la filière de compostage des ordures ménagères résiduelles (ADEME, 2006).
- Les **biodéchets** ou **fraction fermentescibles des ordures ménagères** correspondent à la fraction putrescible des ordures ménagères récupérées lors de collectes spécifiques. Le développement de cette filière est lent et concerne encore de faibles tonnages de déchets organiques (ADEME, 2006). La qualité des composts produits par cette filière est dépendante de la qualité du tri réalisé à la source par la population. Ces déchets sont généralement compostés en mélange avec des déchets verts en raison de leur fort taux d'humidité.
- Les **boues de station d'épuration** sont les résidus produits lors du traitement des eaux résiduaires d'origine urbaine, comprenant les eaux usées des ménages et les eaux pluviales (ADEME, 1996). Environ 55% du gisement total des boues d'épuration est épandu directement sur les sols agricoles. Bien que cette pratique soit en recul, elle reste encore actuellement la première voie de recyclage des boues d'épuration (IFEN, 2008). Le

compostage des boues est en très forte croissance et concernerait 18% du gisement (ADEME, 2006 ; IFEN, 2008). En raison de leur très forte humidité, les boues doivent être mélangées à un structurant (déchets verts, palettes de bois, écorces, *etc.*) pour être compostées.

- Les **déchets verts** regroupent essentiellement les déchets végétaux issus des jardins publics ou privés (tontes d'herbe, élagages, feuilles, *etc.*) et des bords des routes. Les déchets verts représentent les plus gros volumes de déchets collectés (ADEME, 2006). Leur compostage a une croissance toujours soutenue. Bien que la totalité du gisement soit potentiellement exploitable, seuls 16% à 25% de ces déchets sont actuellement compostés (ADEME, 2006).
- Les **effluents d'élevage** comprennent les lisiers, fumiers et fientes. Les fumiers sont traditionnellement stockés en tas et peuvent être compostés avant leur utilisation sur les exploitations agricoles. Les lisiers et les fientes sont généralement épandus directement, seuls les volumes excédentaires sont compostés. Les lisiers doivent être compostés en mélange avec des agents structurants.
- Les **déchets organiques issus de l'industrie agro-alimentaire** peuvent comprendre des matières d'origine animale (abattoirs, déchets de transformation), des matières d'origine végétale, des boues biologiques de stations d'épuration industrielles provenant du secteur agro-alimentaire.

La réglementation en matière de recyclage des déchets organiques sur les sols agricoles repose sur une double approche :

- L'approche « **déchet** » comprend des exigences sur la matière épandue, sur les sols récepteurs et sur les pratiques d'épandage. Elle se traduit par l'obligation de réaliser un plan d'épandage qui doit être validé et contrôlé par les administrations.
- L'approche « **produit** » comprend des exigences sur la composition de la matière destinée à être épandue. Cette approche se traduit par une procédure d'homologation du produit, ou le respect de normes rendues d'application obligatoire.

Dans les deux cas, les exigences portent sur l'innocuité (polluants, pathogènes et éventuellement inertes) et sur la valeur agronomique. L'approche « produit » connaît des évolutions récentes par la mise en application obligatoire de la norme NFU 44-095 relative aux composts de boues (AFNOR, 2002) et la révision de la norme NFU 44-051 (AFNOR, 2006) relatives aux amendements organiques (durcissement des critères d'innocuité). Les composts répondant aux critères de qualité des normes NFU 44-095 et 44-051 sont concernés par la réglementation relative aux « produits ». Les critères concernant la matière organique sont exposés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1. Caractéristiques analytiques de la matière organique fixées par les normes NFU 44-095 et 44-051 devant être respectées par les amendements organiques

	Norme NFU 44-095 (AFNOR, 2008) <i>Amendements organiques - Composts contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux</i>		Norme NFU 44-051 (AFNOR, 2006) <i>Amendements organiques - Dénominations, spécifications et marquage</i>	
	Sans engrais	Complémentés avec engrais	Sans engrais	Complémentés avec engrais
MS (% MB)		≥ 50	≥ 30	
MO (% MS)		≥ 30	≥ 15 – 25	
MO (% MB)		≥ 20	(selon le type d'amendement)	-
MO/ N organique		< 40	-	-
C/ N	-	-	> 8	-
(NH ₄ ⁺ + NH ₃ + NO ₃ ⁻)/ N	-	-	> 0.33	-
(N + P ₂ O ₅ + K ₂ O) (% MB)		< 7	< 7	-
(N ou P ₂ O ₅ ou K ₂ O) (% MB)	-	-	-	> 1
N (% MB)	-	< 3	< 3	
P ₂ O ₅ (% MB)	-	< 3	< 3	
K ₂ O (% MB)	-	< 3	< 3	

MS, matière sèche ; MB, matière brute ; MO, matière organique.

1.3. L'évolution de la matière organique au cours du compostage

1.3.1. La perte de matière et la réduction du volume

Le compostage s'accompagne d'une perte importante en matière brute (Leclerc, 2001). Cette réduction est provoquée d'une part par l'évaporation de l'eau sous l'effet de la chaleur ; des pertes de l'ordre de 50% du taux d'humidité sont fréquemment mesurées (Canet et Pomares, 1995). D'autre part, la perte de masse est due à la minéralisation de la matière organique, pouvant atteindre 20% à 60% de la matière organique initiale (Atkinson et al., 1996 ; Francou et al., 2008). La perte en volume peut être de l'ordre de 60% (Inbar et al., 1993). Elle s'explique par la perte en masse à laquelle s'ajoute une réduction de la taille des particules par fragmentation et décomposition des produits initiaux par les microorganismes.

1.3.2. La stabilisation de la matière organique

La stabilisation de la matière organique correspond à la diminution de sa biodégradabilité (Francou, 2003). La méthode de référence pour évaluer la stabilité d'un compost est le suivi de l'activité respiratoire, généralement mesurée par le dégagement de CO₂, lors d'incubations en conditions contrôlées du compost mélangé à du sol. Les quantités de C organique total (TOC) minéralisées au cours de ces incubations diminuent lorsque la durée du compostage augmente, traduisant la stabilisation de la matière organique au cours du compostage (Fig. 1.7). En 70 jours d'incubation, Bernal et al. (1998a) mesurent des pourcentages de minéralisation de 40% à 90% du C organique

initial pour des composts de déchets ménagers échantillonnés en début de compostage, et de 10% à 40% pour les mêmes composts échantillonnés en fin de compostage. La stabilisation de la matière organique dépend de la nature des déchets organiques, de la durée et du procédé de compostage. Francou et al. (2005) montrent que 3 à 4 mois de compostage suffisent à la stabilisation de composts de déchets verts, de biodéchets et de boues d'épuration alors que 6 mois sont nécessaires pour obtenir un compost d'ordures ménagères stabilisé. De plus, un même mélange de déchets initiaux compostés selon des procédés différents peut mettre 3 ou 6 mois pour atteindre le même niveau de stabilité (Francou et al., 2005).

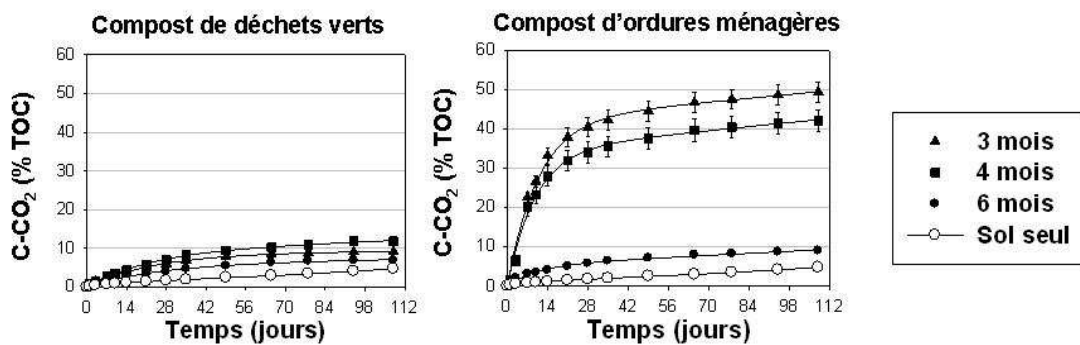


Figure 1.7. Diminution de la biodégradabilité de la matière organique avec l'augmentation de la durée du compostage (3, 4 et 6 mois) mise en évidence par le suivi de la minéralisation du C au cours d'incubations des composts mélangés avec du sol (Francou et al., 2005).

1.3.3. Les transformations de la matière organique

L'évolution de la matière organique au cours du compostage peut être décrite en deux phases (Francou et al., 2005 ; Tremier et al., 2005) :

- Une phase de dégradation intense de la matière organique facilement dégradable. La matière organique est dégradée en C soluble qui est utilisé comme source de C et d'énergie par les microorganismes.
- Une phase de maturation lors de laquelle la matière organique se réorganise sous forme de macromolécules organiques, semblables aux substances humiques, sous l'effet d'une activité microbienne résiduelle.

a. L'évolution des teneurs en C et en N

La teneur en TOC diminue au cours du compostage. La principale raison de cette diminution est la minéralisation des substances organiques par les microorganismes qui utilisent du C pour leur métabolisme. Une dégradation équivalente à 40% du C organique initial est fréquemment mesurée (Bernal et al., 1998b ; Sánchez-Monedero et al., 1999). En parallèle, la teneur en N total augmente généralement au cours du compostage (Bernal et al., 1998b ; Sánchez-Monedero et al., 1999 ; Francou et al., 2008) car les pertes en azote sont moins importantes que celles en carbone du fait de la réorganisation partielle de l'azote minéralisé.. Une partie de l'azote peut cependant être perdue par

volatilisation (Boucher et al., 1999). Il en résulte généralement une diminution du rapport C/N au cours du compostage (Bernal et al., 1998b ; Francou et al., 2008).

b. L'évolution de la composition biochimique de la matière organique

Il existe plusieurs méthodes de fractionnement biochimique de la matière organique mais seule la méthode normalisée XPU 44-162 (AFNOR, 2005) est présentée ici. Cette méthode permet de déterminer successivement la fraction soluble à l'eau chaude (100°C), puis la fraction soluble avec un détergent neutre, les fractions hémicellulose, cellulose et lignine. Cette méthode a été initialement élaborée pour mesurer la digestibilité des fourrages (Van Soest et Wine, 1967), elle est donc destinée à des produits végétaux et non à des produits complexes comme les produits résiduels organiques. Par conséquent, les fractions identifiées ne correspondent pas strictement d'un point de vue biochimique à de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine (Parnaudeau et al., 2004) mais sont considérées comme équivalentes. L'évolution de la taille de ces fractions ou compartiments permet une description pertinente de l'évolution de la matière organique au cours du compostage (Sánchez-Monedero et al., 1999 ; Eklind et Kirchamnn, 2000 ; Jouraiphy et al., 2005 ; Francou et al., 2008). De plus des relations entre la biodégradabilité de ces fractions, évaluée grâce au potentiel de minéralisation du C et de N des composts dans le sol, et la taille de ces fractions biochimiques ont été mises en évidence (Thuriès et al., 2002 ; Gabrielle et al., 2004 ; Annabi et al., 2007 ; Francou et al., 2008). Ainsi, l'évolution de la composition biochimique de la matière organique au cours du compostage se traduit généralement par une diminution des proportions d'hémicellulose et de cellulose, une augmentation en proportion de la fraction soluble au détergent neutre et de la lignine (Jouraiphy et al., 2005 ; Doublet, 2008 ; Francou et al., 2008).

Au cours du compostage, la dégradation des fractions hémicellulose et cellulose est importante, elle peut atteindre entre 60% et 90% des quantités initialement présentes pour l'hémicellulose et entre 50% et 80% pour la cellulose (Sánchez-Monedero et al., 1999 ; Jouraiphy et al., 2005 ; Doublet, 2008 ; Francou et al., 2008). La lignine est un composé plus réfractaire à la biodégradation, sa quantité tend à diminuer au cours du compostage avec des taux de dégradation variant de 15% à 50% (Sánchez-Monedero et al., 1999 ; Jouraiphy et al., 2005 ; Doublet, 2008 ; Francou et al., 2008). La dégradation de la matière organique labile se traduit par une diminution de la fraction soluble à l'eau chaude de plus de 50% des quantités initiales (Paredes et al., 2000 ; Doublet, 2008). Les polysaccharides, les protéines, peptides et sucres aminés extraits dans cette fraction correspondent à une source de C et d'azote facilement disponible (Said-Pullicino et al., 2007). La dégradation progressive des fractions hémicellulose et cellulose en composés simples peut alimenter à nouveau la fraction soluble, expliquant sa diminution relativement faible au cours du compostage (Sánchez-Monedero et al., 1999 ; Said-Pullicino et al., 2007). Les transferts entre compartiments peuvent également expliquer l'augmentation de la proportion de matière organique solubilisée par le détergent neutre (Francou et al., 2008). Cette fraction pourrait également devenir moins biodégradable au cours du compostage, à mesure que sa teneur en composés récalcitrants, comme les substances humiques solubles et les constituants solubles d'origine microbienne, augmente (Francou et al., 2008).

c. L'humification de la matière organique

L'humification de la matière organique se déroule majoritairement en phase de maturation (Zbytniewski et Buszewski, 2005), se traduisant par une réorganisation et une condensation sous forme de macromolécules des constituants organiques non minéralisés. Cette humification est difficile à mettre en évidence avec le suivi des fractions biochimiques seules, car elles évoluent peu pendant la maturation (Sánchez-Monedero et al., 1999 ; Zbytniewski et Buszewski, 2005 ; Francou et al., 2008) et les substances humiques formées sont co-extraites dans les différentes fractions biochimiques (Eklind et Kirchmann, 2000).

Une méthode classiquement utilisée pour caractériser l'humification de la matière organique au cours du compostage est celle utilisée pour l'étude des sols, c'est-à-dire, l'extraction des acides humiques, acides fulviques et humines. Ce fractionnement est basé sur des caractéristiques de solubilité des composés organiques en fonction du pH (Stevenson, 1994). Au cours du compostage, une diminution de la teneur en acide fulvique et une augmentation de la teneur en acide humique sont généralement observées (Francou et al., 2005 ; Jouraiphy et al., 2005). Cette méthode de fractionnement est cependant controversée : les fractions séparées n'ont pas de propriétés biochimiques définies, et les acides humiques et humines peuvent contenir à la fois des composés jeunes, peu polymérisés, faciles à dégrader ou au contraire des composés vieillis très condensés, résistant à la biodégradation (Zbytniewski et Buszewski, 2005). De plus, l'absence de consensus sur les modalités d'extraction entraîne des différences importantes dans les protocoles d'extraction (Inbar et al, 1990).

Le récent développement d'analyses spectrales de la matière organique (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, résonance magnétique nucléaire, pyrolyse) permet de caractériser la nature chimique, l'aromaticité et le degré de condensation des substances humiques (Jouraiphy et al., 2005 ; Francou et al., 2008). Au cours du compostage, les phénomènes d'humification de la matière organique sont globalement associés à une augmentation de l'aromaticité et du degré de condensation de la matière organique ainsi qu'à une diminution de l'abondance des composés aliphatiques ou des polysaccharides (Jouraiphy et al., 2005 ; Smidt et Meissl, 2007 ; Francou et al., 2008).

1.4. Les polluants organiques détectés dans les déchets organiques et les composts

1.4.1. Les teneurs en polluants organiques dans les déchets organiques et les composts

a. Propriétés des polluants organiques

Les polluants organiques sont des substances organiques communément définies à partir de quatre propriétés (protocole internationale d'Aarhus ratifié le 24 juin 1998) : i) la toxicité, ii) la persistance dans l'environnement, iii) le potentiel de bioaccumulation dans les tissus vivants et l'augmentation des concentrations le long de la chaîne alimentaire, iv) le transport sur de longues distances, loin du lieu d'émission. La prise de conscience de la généralisation des problèmes de contamination par des

polluants organiques s'est traduite par l'établissement de « listes prioritaires » des substances dangereuses à surveiller. C'est par exemple la « liste noire » de la Directive de l'Union Européenne n°76/464/CEE de 1976 qui regroupe 132 OPs et qui vise à limiter les rejets et les émissions de ces polluants. Cette liste a été traduite en droit français dans la circulaire n°90-55 du 18 mai 1990. Parmi les 132 OPs de cette liste, on trouve des composés tels les polychlorodibenzo-dioxines et -furanes (PCDD/Fs), les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ainsi que 40 pesticides. Par ailleurs, de nouvelles classes de composés toxiques ou persistants s'ajoutent périodiquement pour le suivi de la qualité de l'environnement, c'est le cas par exemple des retardateurs de flamme polybromés (BRF) (Jansson et al., 1987). Cependant, en plus de la seule considération de la toxicité aiguë, les effets carcinogènes, les potentiels de perturbation du système hormonal, de la reproduction, ou encore du système nerveux commencent à être pris en compte (Brändli, 2006). C'est le cas par exemple des polluants dits « émergents », tels les nonylphénols, les phtalates et les résidus de médicaments, dont la pollution diffuse dans l'environnement peut poser des problèmes de santé publique sur le long terme.

b. Principaux polluants organiques détectés dans les déchets organiques et les composts

Les déchets organiques soumis à des procédés de compostage et les composts finaux peuvent être contaminés par des OPs suivant plusieurs voies de contamination : l'air (déposition atmosphérique), l'eau (rejet des substances dans les eaux usées et sorption de ces substances sur les boues de station d'épuration pendant le traitement des eaux), ou par application directe (application de pesticides sur des couverts végétaux devenant des déchets verts, administration de médicaments vétérinaires au bétail). Bien que certains composés considérés comme OPs soient présents dans l'environnement à l'état naturel, leur origine est principalement anthropique (Schauer et al., 2003). Les principaux OPs détectés dans les composts sont présentés ici, une synthèse de leurs effets étant proposée dans le Tableau 1.2 :

- Les **polychlorobiphényles (PCB)** sont formés par la substitution de 1 à 10 atomes de chlore sur la structure biphényle. Ils sont caractérisés par une faible volatilité, une haute stabilité thermique et une forte résistance à l'oxydation. Il s'agit des produits de synthèse de fabrication industrielle qui ont commencé à être utilisés dans les années 1930 dans les encres d'imprimerie, dans les peintures, en tant qu'isolants dans les transformateurs électriques (Borja et al., 2005). Bien que leur production industrielle ait été arrêtée dans les années 1980, ils sont toujours détectés dans l'environnement et l'élimination des anciens résidus demeure un problème non entièrement résolu (Barriuso et al., 1996).
- Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** constituent un groupe de composés comportant plusieurs noyaux benzéniques fusionnés entre eux. Ces composés peuvent être émis naturellement (feux de forêt, éruptions volcaniques) mais la principale source d'émission provient des activités humaines (combustion à haute température, produits pétroliers, combustion des carburants des véhicules et de chauffage).

- Les **polychlorodibenzo-dioxines** (PCDD) et **polychlorodibenzo-furanes** (PCDF) sont deux groupes de composés possédant trois cycles aromatiques, oxygénés et chlorés. Ces composés ont en commun la propriété d'être très stables chimiquement, très peu solubles dans l'eau, fortement lipophiles, entraînant leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire (Lemière et al., 2008). Ils ne sont pas intentionnellement produits mais peuvent se former lors de phénomènes thermiques à partir de produits organiques chlorés (incinération de déchets, agglomération de minerai, aciérie électrique, industrie papetière).
- Les **retardateurs de flamme bromés** (BFR) forment un groupe varié de composés organiques bromés utilisés pour prévenir la combustion et/ou retarder la propagation des flammes dans une large gamme de produits industriels ou de consommation (appareils électriques et électroniques, véhicules, éclairage et câblage, textiles, matériaux d'isolation). Ils se caractérisent par un fort potentiel de bioaccumulation (de Wit, 2002).
- Les **alkylbenzènes sulfonates linéaires** (LAS) sont des surfactants anioniques caractérisés par des propriétés à la fois hydrophiles et hydrophobes. Leur structure comprend un noyau benzénique portant un groupement sulfonate (partie hydrophile) et une chaîne aliphatique (partie hydrophobe). Les LAS sont les surfactants anioniques les plus utilisés au monde dans les détergents et les produits de nettoyage. Ils sont également utilisés comme émulsifiants et entrent notamment dans la composition des engrais et des pesticides (Jensen, 1999).
- Les **nonylphénols éthoxylates** (NPE) et leur produit de dégradation, le **nonylphénol** (NP), sont des surfactants anioniques comportant des propriétés hydrophiles et hydrophobes. Leur structure comprend un noyau benzénique portant un groupement phénol (partie hydrophile) et une chaîne aliphatique (partie hydrophobe). Ils entrent dans la composition des détergents, cosmétiques, émulsifiants, lubrifiants et pesticides (Soares et al., 2008).
- Les **phtalates** sont des composés constitués d'un noyau benzénique portant deux groupements carboxylates dont la taille de la chaîne alkyle peut varier. Le plus couramment utilisé d'entre eux est le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP). Ils sont utilisés comme additifs assouplissants dans les matières plastiques (en particulier dans le polychlorure de vinyle, PVC). Ils peuvent également entrer dans la composition des peintures, colles et encres.
- Les **pesticides** regroupent les composés qui sont utilisés pour contrôler le développement d'organismes nuisibles pour les cultures comme les insectes (insecticides), les champignons (fongicides) ou les plantes adventices (herbicides). Ils sont également utilisés en milieu urbain. Plus de 2000 substances actives sont connues et plus de 600 sont couramment utilisées (Tomlin, 1997).

Par ailleurs, de nombreux autres OPs ont déjà été détectés dans les déchets organiques et les composts. Les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels (hormones, résidus de médicaments, cosmétiques) et les résidus de médicaments vétérinaires en sont quelques exemples (Harrison et al., 2006 ; Kinney et al., 2006).

Tableau 1.2. Synthèse des effets des OPs fréquemment détectés dans les composts (World Health Organization, 1989, 1993, 1998 ; Aldrich et Daniel, 2003 ; Fiches toxicologiques de l'INRS).

Polluant organique	Toxicité aigüe	Toxicité chronique	Cancérogène	Perturbateur endocrinien
PCB	Forte	Irritation des voix respiratoires Effet sur le sang, le foie et le système gastro-intestinal. Effet sur la reproduction.	Oui	Supposé
HAP	Modérée	Effet sur le foie, le sang	Oui pour certains HAP (ex. benzo(a)pyrène)	Non
PCDD/F	Forte	Effet sur le système immunitaire, le système nerveux et la reproduction	Oui	Supposé
Retardateurs de flamme bromés	Modérée	Effet sur le foie, la rate, les ganglions lymphatiques, l'estomac, la thyroïde	Non	Oui (fonction thyroïdienne)
LAS	Faible	Effet sur le rein, le foie, le système gastro-intestinal	Non	Non
Nonylphénols	Modérée	Effet sur le foie, le rein	Effet promoteur supposé	Oui (fonction de reproduction)
Phtalates	Faible	Effet sur le foie, le rein, les testicules	Supposé	Supposé (fonction de reproduction)

PCB, polychlorobiphényles ; HAP, hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PCDD/F, polychlorodibenzo-dioxines et -furanés ; LAS, alkylbenzènes sulfonates linéaires.

c. Teneurs en polluants organiques dans les déchets organiques et les composts

Les Tableaux 1.3 et 1.4 présentent des exemples de teneurs en OPs et en pesticides trouvées dans la littérature pour certains déchets organiques et composts. Les teneurs en HAP, PCB et PCDD/F sont assez bien renseignées dans tous les types de substrats organiques. Les boues de station d'épuration et les feuilles sont les déchets organiques présentant les teneurs les plus élevées pour ces OPs. On observe un abattement des teneurs dans les composts finaux par rapport aux teneurs en OPs des déchets organiques initiaux. Concernant les polluants « émergents », les teneurs dans les boues de station d'épuration et les composts de boues commencent à être référencées, mais aucune étude n'a été trouvée pour les déchets verts, les ordures ménagères et les composts réalisés à partir de ces déchets organiques. Les déchets verts sont cependant susceptibles de présenter des teneurs élevées en surfactants (NP et LAS) car ces substances sont fréquemment utilisées dans la composition des produits phytosanitaires. Bien que leur toxicité soit moindre que celle des HAP, PCB et PCDD/F, les niveaux de détection des phtalates, NP et LAS dans les déchets organiques sont beaucoup plus élevés (de l'ordre du mg kg^{-1} MS) et demeurent élevés dans les composts finaux. L'étude des teneurs en pesticides dans les substrats organiques est difficile en raison de la grande diversité des produits phytosanitaires et les niveaux de détections sont très variables. D'une façon générale, les herbicides et les insecticides sont plus fréquemment détectés que les fongicides. Le 2,3,4-T, le 2,4-D, l'atrazine, le glyphosate et son métabolite l'acide aminométhyl phosphonique (AMPA) et le métolachor sont les herbicides dont les niveaux de détections sont les plus élevés. Parmi les insecticides détectés, le carbaryl et le chlordane présentent les plus fortes concentrations.

Tableau 1.3. Valeurs médianes et nombre d'observations (n) des teneurs en OPs dans différents déchets organiques et composts trouvées dans la littérature.

Substrat Organique	∑ 16 HAP		∑ 6 PCB		∑ 17 PCDD/F		DEHP		Nonylphénol		LAS		Retardateurs de Flamme		Références
	µg/ kg MS		µg/ kg MS		ng - I- TEQ/ kg MS		µg/ kg MS		µg/ kg MS		µg/ kg MS		µg/ kg MS		
Ecorces	421	(n=18)	5	(n=20)	0.8	(n=4)									Brändli et al., 2005
Tontes			9	(n=39)	0.8	(n=36)									Brändli et al., 2005
Branches			10	(n=12)	0.5	(n=12)									Brändli et al., 2005
Déchets verts	1803	(n=31)	16	(n=41)	2.5	(n=9)									Brändli et al., 2005
Feuilles	4710	(n=13)	37	(n=29)	3.4	(n=28)									Brändli et al., 2005
Ordures ménagères	635	(n=69)	15	(n=82)	2.2	(n=9)									Brändli et al., 2005
Biodéchets			15 ^b	(n=8)	0.4	(n=9)									Brändli et al., 2005
Boues d'épuration	41390	(n=14)	71	(n=14)											Stevens et al., 2003
												10 ^{a,c}	(n=20)	Litz, 2002	
												130 ^{a,d}	(n=50)	Nylund et al., 1992	
											3335000 ^a	(n=1)		Carlsen et al., 2002	
											16500 ^a	(n=1)		Carlsen et al., 2002	
							67300	(n=15)							Fromme et al., 2002
							8000 ^a	(n=1)							Petrović et Barceló, 2000
	11792 ^a	(n=31)					2700 ^a	(n=20)							Bright et Healey, 2003
	1500 ^e	(n=107)	30 ^b	(n=87)	12.0 ^f	(n=52)			356000	(n=109)					Abad et al., 2005
									21400	(n=5)	24850	(n=10)			Kinney et al., 2006
	6688	(n=12)	88 ^b	(n=11)											Berset et Holzer, 1999
									181000	(n=8)					Bago et al., 2005
			46 ^a	(n=1)					62482 ^a	(n=1)	238162 ^a	(n=1)			Gibson et al., 2005
					40.4	(n=14)									Stevens et al., 2001
											710500	(n=8)			La Guardia et al., 2001
Composts de déchets verts	1715	(n=23)	31	(n=55)	8.5	(n=61)	84	(n=28)							Brändli et al., 2005
Composts de boues d'épuration	1150 ^e	(n=28)	18 ^b	(n=28)	15.0 ^f	(n=27)			89000	(n=30)					Abad et al., 2005
									14200	(n=3)					La Guardia et al., 2001
									1640 ^a	(n=1)	5710 ^a	(n=1)	33400	(n=3)	Pakou et al., 2009
Composts d'ordures ménagères	1915	(n=78)	40	(n=124)	9.6	(n=124)	1300	(n=51)							Brändli et al., 2005

^amoyenne ou valeur unique ; ^b∑ 7 PCB ; ^cPeBDE ; Penta-bromodiphényléthers ; ^dPBDE, Poly-bromodiphényléthers ; ^e∑ 9 HAP ; ^f∑ 15 PCDD/F

HAP, hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PCB, polychlorobiphényles ; PCDD/F, polychlorodibenzo-dioxines et -furanes ; LAS, alkylbenzènes sulfonates linéaires.

Tableau 1.4. Teneurs en pesticides détectés dans différents déchets organiques et composts trouvées dans la littérature.

Substrats organiques		Déchets Verts	Boues	Biodéchets	Composts de déchets verts	Composts de boues	Composts de biodéchets
Références ^a		[2] ; [4]	[1] ; [2] ; [5]	[4]	[2] ; [4]	[2] ; [3]	[4]
µg kg ⁻¹ DM							
Herbicides	2,3,4-T	788			1150	ND ^b	
	2,4-D	1040	120		268	6665	
	aminotriazole	ND					
	alachlor	749			304		
	atrazine	4610			3030		
	dichlobénil	14					
	diuron	1		1	13	ND	ND
	glyphosate				ND	métabolite AMPA : 1023	
	MCPA					16.1 - 18.5	
	métolachlor	1060			972		
	oxadiazon	ND		ND	ND	10.5 - 11.5	1
	terbutryn	1					ND
	trifluralin	142			156	ND	
Insecticides	aldrin	ND	0.13-12 ; 54		ND	0.13	
	alpha-BHC	2			ND		
	gamma-BHC	4			1		
	carbaryl	22500			11000		
	chlordane	526	240 ; 2800		400	240	
	alpha-chlordane	8			6		
	gamma-chlordane	6			5		
	chlorpyrifos	10			8		
	4,4'-DDD	64	7 ; 360		4 ; 51	7	
	4,4'-DDE	14 ; 52	2 ; 310		1 ; 81	2	
	4,4'-DDT	47	8 ; 120		16	8	
	diazinon	991			587		
	dieldrin	9 ; 10	2.9 - 3.3 ; 280		8 ; 12	3	
	endosulfan i	ND	0.00		ND	2	
	endosulfan ii	5	2.1 - 3.4		ND	2	
	endosulfan sulfate	ND	7		ND	7	
	endrin	ND	2 ; 14		ND	2	
	endrin ketone	ND			ND		
	endrin aldehyde		6			6	
	heptachlor	9	0.2		ND		
	heptachlor epoxide	22	1 ; 120		15	1	
	konofos	11			5	0	
	lindane	495	1 ; 95		314	8	
	malathion	313			169		
	methoxychlor	9 ; 314	21 - 98		6 ; 507	8	
	paclobutrazol	2			1		ND
	parathion	235			104		
	permethrin		55.3 (moyenne, n=24) ^c				
	primicarb	2		6	ND		ND
	toxapane	ND	170		ND	170	
	vamidothion						

Tableau 1.4. Teneurs en pesticides détectés dans différents déchets organiques et composts trouvées dans la littérature (suite).

Substrats organiques		Déchets Verts	Boues	Biodéchets	Composts de déchets verts	Composts de boues	Composts de biodéchets
Références		[2] ; [4]	[1] ; [2] ; [5]	[4]	[2] ; [4]	[2] ; [3]	[4]
µg kg ⁻¹ DM							
Fongicides	azoxystrobin	ND		13	ND		ND
	carbendazim	20	6.8 (moyenne, n=24)	21			ND
	cyproconazole	1		2	1		1
	difénoconazole	1		2	2		3
	dodemorph	2		8	ND		ND
	fenbuconazole	ND		1	ND		ND
	flusilazole	ND		1	ND		ND
	imazalil	ND		4	ND		ND
	myclobutanil	1		1	1		ND
	pyrifénox	1		5	ND		ND
	propiconazole	1		1	2		4
	spiroxamine	2		4	ND		ND
	tébuconazole	1		3	1		5

^a[1] ADEME, 1995 ; [2] Büyüksönmez et al., 2000 ; [3] Fodor, 2006 ; [4] Kupper et al., 2008 ; [5] Plagellat et al., 2004

^bND, non détecté

^cn, nombre d'observations

Autres pesticides recherchés et non détectés :

Herbicides : 2,4-DB, 2,4,5-T, butraline, carbétamide, clopyralid, dalapon, dicamba, difludénacil, dinosép, diméthénamide, diquat, glufosinate-ammonium, isoxaben, MCCP, mecoprop, oryzalin, paraquat, pendiméthaline, propham, silvex, sulfosate, terbuthylazine-2-hydroxy, triclopyr

Insecticides : beta-BHC, delta-BHC, carbofuran, carbosulfan, dicofol

Fongicides : dinocap, dichloropropène, fénarimol, formaldéhyde, fosétyl-AI, fenpropidin, fenpropimorph, iprodion, mancozèbe, manèbe, propanocarb, thiabendazole, thirame, triadimefon, triadiméno

1.4.2. La réglementation concernant les polluants organiques dans les composts

En France, les normes d'application obligatoire NFU 44-095, relative aux composts de boues (AFNOR, 2002), et NFU 44-051 (AFNOR, 2006), relative aux amendements organiques, garantissent une certaine innocuité des composts en fixant des teneurs maximales en polluants organiques HAP et PCB (Tab. 1.5) ; des teneurs limites pour 9 éléments traces métalliques, en inertes et en impuretés sont également réglementées.

Tableau 1.5. Seuils et flux en polluants organiques dans les normes NFU 44-095 (AFNOR, 2008) pour les composts de boues et NFU 44-051 (AFNOR, 2006) pour les autres amendements organiques.

		Flux limites annuels moyens sur 10 ans g ha ⁻¹ an ⁻¹	Teneurs limites mg kg ⁻¹ MS
HAP	Fluoranthène	6	4
	Benzo(b)fluoranthène	4	2.5
	Benzo(a)pyrène	2	1.5
Pour la norme NFU 44-095 seulement :			
PCB	Somme de 7 PCB (28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180)	1.2	0.8

HAP, hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PCB, polychlorobiphényles

Tableau 1.6. Seuils en OPs fixés par le document de travail de la future Directive Européenne sur les boues et les composts de boues (European Commission, 2000).

	Teneurs limites mg kg ⁻¹ MS
AOX (somme des composés organiques halogénés)	500
LAS	2600
DEHP	100
NPE (nonylphénol et les éthoxylates de nonylphénol à 1 ou 2 groupements éthoxy)	50
Somme de 9 HAP (acénaphthène + phénanthrène + fluorène, fluoranthène + pyrène + benzo(b+j+k)fluoranthène + benzo(a)pyrène + benzo(ghi)perylène + indeno(1, 2, 3-c, d)pyrène)	6
Somme de 7 PCB (28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180)	0.8
PCDD/F	100 ng TE ^a kg ⁻¹ MS

^aTE, équivalent toxique

LAS, alkylbenzènes sulfonates linéaires ; DEHP, di(2-éthylhexyl)phtalate ; HAP, hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PCB, polychlorobiphényles ; PCDD/F, polychlorodibenzo-dioxines et -furanes

Au niveau européen, le document de travail de la future Directive Européenne sur les boues et les composts de boues (European Commission, 2000) prévoit d'élargir les OPs réglementés à certains polluants « émergents » (tensioactifs, plastifiants) mais également aux composés organiques halogénés et PCDD/F (Tab 1.6).

Par contre, aucun seuil réglementaire en OPs n'est prévu dans le document de travail de la future Directive Européenne sur les biodéchets et composts de biodéchets (European Commission, 2001).

1.5. Le devenir des polluants organiques au cours du compostage

Au cours du compostage, les OPs sont susceptibles d'être transformés en métabolites, minéralisés, volatilisés, lixiviés et sorbés sur la matière organique (Michel et al., 1995), en fonction de l'évolution des propriétés de la matière organique (Benoit et al., 1996), de l'activité microbienne (Haderlein et al., 2006) et des propriétés spécifiques des OPs (Hartlieb et al., 2003). La sorption des OPs sur la matière organique peut potentiellement réduire la disponibilité des OPs vis-à-vis des microorganismes dégradants (Whauchope et al., 2002). Cette diminution de la disponibilité peut s'accroître lors de la formation de résidus non extractibles (résidus liés) qui restent présents dans le compost après extraction par les techniques usuelles (Barriuso et al., 2008). La différenciation des trois processus de minéralisation, volatilisation et formation de résidus liés n'est pas possible avec des techniques classiques d'analyse (chromatographie, par exemple), cela nécessite l'utilisation de polluants radio-marqués au ¹⁴C. Dans de nombreuses études n'utilisant pas de ¹⁴C-OPs, le terme de « dégradation » est employé pour faire référence à la diminution des quantités des OPs extraites au cours du compostage. Le terme de « dissipation » est préféré ici : il fait référence à la fois à la volatilisation, la

minéralisation, la lixiviation et la formation de résidus liés alors que le terme de « dégradation » fait référence aux transformations chimiques, physiques ou biologiques des OPs en métabolites.

1.5.1. La dissipation des polluants organiques au cours du compostage

Des références récentes apparaissent dans la littérature sur la dissipation des OPs au cours du compostage (sans utilisation de ^{14}C). Les études portant sur l'évolution des HAP, PCB, PCDD/F, phtalates, LAS et NP au cours du compostage (avec des substrats organiques seulement, *i.e.* sans sol) ont été recherchées et analysées pour cette synthèse bibliographique. Ces données portent sur tous les types de composts, sur des expériences de compostage conduites en pilotes ou en plates-formes, sur l'évolution réelle des OPs ou celle de déchets organiques artificiellement contaminés. Les études ne présentant pas de façon suffisamment claire les conditions de compostage, celles pour lesquelles le compostage n'a pas réussi (*e.g.* une température ne dépassant pas 45°C pendant la phase thermophile, conditions anaérobies) et celles pour lesquelles les données sont reportées dans des graphiques sans commentaires détaillés dans le texte ne sont pas considérées. Cette sélection réduit les 25 références initialement trouvées à 16. Dans ces études, la dissipation des OPs peut être exprimée sur la base de l'évolution de la concentration en OP, faisant référence à la différence entre la concentration initiale et finale en OP. Il faut souligner que dans ce cas, lorsque la dégradation de la matière organique est plus rapide que la dissipation du OP, la concentration en OP augmente au cours du compostage, le pourcentage de dissipation est alors négatif. Dans quelques études, le pourcentage de dissipation des OPs fait référence à la différence entre les quantités initiale et finale en OP (la diminution de la masse de matière organique au cours du compostage est prise en compte). Enfin, en considérant l'évolution de la température reportée dans chaque étude, le pourcentage de dissipation des OPs est attribué à la phase thermophile ou à la totalité du compostage.

Dans la plupart des cas, la dissipation des HAP est observée (Fig. 1.8, A et B). La dissipation médiane est seulement négative pour le benzo[k]fluoranthène à la fin du compostage (-2%) et varie de 10% pour le chrysène, à 100% pour l'acénaphthène et le dibenzo[a,h]anthracène. Les pourcentages de dissipation sont généralement plus élevés lorsque l'on considère la totalité du compostage plutôt que la seule phase thermophile. Moins de références portent sur le devenir des PCDD/F et PCB au cours du compostage. Pour ces OPs, les concentrations augmentent fréquemment au cours du compostage car la matière organique est dégradée plus rapidement (Fig. 1.8, C et D, Tab. 1.7). Pour le LAS, la valeur médiane de dissipation au cours du compostage est de 85% à la fin de la phase thermophile. La dissipation est de 87% pour le NP, 62% pour le DEHP et 46% pour le DEHP à la fin du compostage (Tab. 1.7).

Dans la plupart des cas, les concentrations en OPs diminuent au cours du compostage, l'intensité de la dissipation variant avec la nature des OPs. Cependant, la distinction entre les différents processus de minéralisation, volatilisation et formation de résidus liés nécessite l'utilisation de ^{14}C . De plus, il serait intéressant de disposer de plus d'information sur l'influence des paramètres de compostage, comme la température, sur le devenir des OPs.

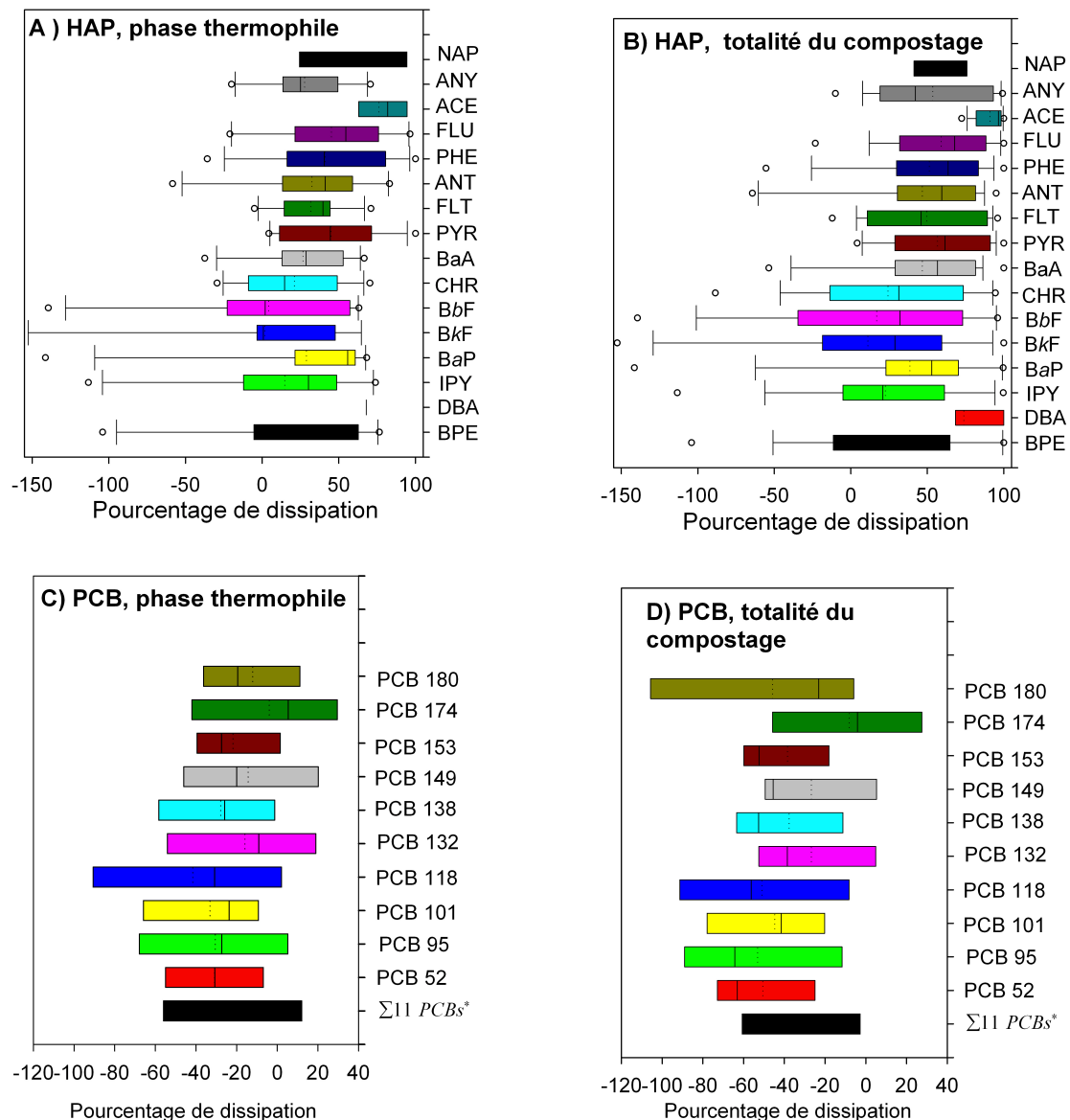


Figure 1.8. Distribution des pourcentages de dissipation (calculés à partir des concentrations) pour les HAP, en fin de la phase thermophile (A) et en fin de compostage (B) et pour les PCB, en fin de la phase thermophile (C) et en fin de compostage (D).

Les 2 extrémités des boîtes correspondent aux 25^{ème} et 75^{ème} percentiles, et les barres verticales à droite et à gauche correspondent aux 10^{ème} et 90^{ème} percentiles. Le trait plein dans les boîtes correspond à la médiane, le trait pointillé à la moyenne. Les points correspondent à des valeurs extrêmes.

Tableau 1.7. Distribution des pourcentages de dissipation des PCDD/F, DEHP, LAS et NP au cours du compostage (calculés à partir des concentrations, sauf pour deux études).

Polluant organique	Phase thermophile					Totalité du compostage					Références	
	Durée du compostage	Nombre d'échantillons	Nombre de détections	Dissipation des OP en concentration		Durée du compostage	Nombre d'échantillons	Nombre de détections	Dissipation des OP en concentration			
				médiane (minimum; maximum)	Moyenne (ou valeur unique)				médiane (minimum; maximum)	Moyenne (ou valeur unique)		
	jour ⁻¹			%	%	jour ⁻¹			%	%		
PCDD/ PCDF	TCDD	56-77	2	2	-40 (-125; 45)	-40					<i>Hackett et al., 1999</i> <i>Krauss et al., 1994</i>	
	OCDD	77	1	1		-451						
	PCDD	77	1	1		-438						
	TCDF	77	1	1		-71						
	OCDF	77	1	1		-50						
	PCDF	77	1	1		-48						
Phtalates	DEHP	49	1	1		31	85-180	5	5	62 (18; 94)	58	<i>Amir et al., 2005a</i> <i>Gibson et al., 2007</i> <i>Martinen et al., 2004</i> <i>Moeller and Reeh, 2003</i>
	DEHP	25	7 ^a	7 ^a	96 ^a (69 ^a ; 99 ^a)	89 ^a	85	2 ^a	2 ^a	46 ^a (34 ^a ; 58 ^a)	46 ^a	
LAS	LAS	30-60	5	5	85 (77; 91)	85						<i>Pakou et al., 2009</i>
Nonyl- phénols	NPE	98	1	1		96						<i>Jones et Westmoreland, 1998</i> <i>Gibson et al., 2007</i>
	NP	49	1	1		24	143	1	1		87	

^aDissipation des OP calculée à partir des quantités.

PCDD/F, polychlorodibenzo-dioxines et -furanés ; DEHP, di(2-éthylhexyl)phtalate ; LAS, alkylbenzènes sulfonates linéaires ; NP, 4-n-nonylphénol ; NPE, éthoxylates de nonylphénol.

1.5.2. La minéralisation des polluants organiques au cours du compostage

La détection des quantités de CO₂ dégagées par la minéralisation des OPs par rapport aux quantités dégagées par la minéralisation la matière organique au cours du compostage nécessite l'utilisation de radio-isotopes. Le marquage des OPs au ¹⁴C permet de suivre l'évolution de leur minéralisation à de très faibles teneurs, en piégeant le ¹⁴C-CO₂ dégagé dans de la soude et en dosant la concentration de radioactivité par scintillation en milieu liquide. Peu d'études portent sur les potentiels de minéralisation des OPs au cours du compostage et celles qui ont été trouvées concernent uniquement certains HAP et pesticides. Elles mettent en jeu deux méthodes : la première est l'incubation de ¹⁴C-OPs et de composts prélevés à différents stades de compostage, la seconde est la contamination artificielle de déchets organiques initiaux avec des ¹⁴C-OPs et la réalisation du compostage des déchets organiques.

Les potentiels de minéralisation des HAP (anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[a,h]anthracène) sont supérieurs lors d'incubations de composts prélevés en phase de maturation que lors d'incubations de composts prélevés aux autres phases du compostage (Tab. 1.8). Les champignons de la pourriture blanche isolés dans les composts pendant les phases de refroidissement et de maturation (Tuomela et al., 2000) sont connus pour détenir l'équipement

enzymatique nécessaire à la dégradation d'une large gamme de OPs, incluant les HAP (Hammel, 1995). Selon Haderlein et al. (2006), des bactéries seraient plutôt responsables de la minéralisation des HAP au cours du compostage. Seuls le phénanthrène présente des potentiels de minéralisation très hétérogènes, variant de 2% à 73% du ^{14}C initial, en fonction du type de compost et de sa phase de prélèvement. Par ailleurs, les températures thermophiles semblent limiter la dégradation des HAP par rapport aux températures mésophiles. En phase de maturation, les potentiels de minéralisation maximum de l'anthracène s'élève à 50% du ^{14}C initial, 74% pour le fluoranthène, plus de 60% pour le pyrène, 45% pour le benzo[a]anthracène, 29% pour le benzo[a]pyrène, et 13% pour le dibenzo[a,h]anthracène. Concernant les pesticides ou leurs métabolites étudiés (2,4-D, 2,4-dichlorophénol, 2-chlorophénol), les potentiels de minéralisation observés lors d'incubation dans des composts sont assez faibles (52%, 20% et 20% du ^{14}C initial, respectivement).

Lors des expériences de compostage avec suivi de la minéralisation des ^{14}C -OPs ajoutés en début de compostage, les potentiels de minéralisation du pyrène et du 2,4-D sont identiques aux potentiels trouvés par incubation (Tab. 1.9). Pour les autres pesticides étudiés (diazinon, pendiméthalin, simazine, atrazine, carbaryl) les potentiels de minéralisation sont globalement faibles (< 15% du ^{14}C initial).

Ces études révèlent une réelle capacité d'épuration de certains OPs comme les HAP lors du traitement des déchets organiques par compostage. La biodégradation des OPs semblent principalement réalisée par co-métabolisme, ce qui signifie que les microorganismes ne retirent aucun bénéfice (source d'énergie ou de matière) du métabolisme des OPs. Les réactions de dégradation des OPs sont catalysées par des enzymes synthétisées par les microorganismes en présence d'un substrat permettant leur croissance, comme la matière organique subissant le compostage (Barker et al., 2002 ; Kocameci et Çeçen, 2009). La composition du substrat organique est donc susceptible d'influencer le développement de populations microbiennes adaptées à sa dégradation et dont l'équipement enzymatique influence à son tour les potentialités de dégradation des OPs. Aucune référence mettant en évidence le développement de communautés microbiennes utilisant les OPs comme seule source de C et d'énergie (métabolisme spécifique) au cours du compostage n'a été trouvée dans la littérature.

Par ailleurs, aucune donnée ne semble disponible concernant les potentiels de minéralisation des OPs « émergents » au cours du compostage. Ces OPs présentent pourtant de très forts potentiels de dissipation qu'il serait intéressant de caractériser.

Tableau 1.8. Potentiels de minéralisation des ^{14}C -OP au cours d'incubation dans des échantillons de compost prélevés à différents stades de compostage trouvés dans la littérature.

Polluant organique	Type de compost	Phase du compostage choisie pour le prélèvement du compost incubé	Température d'incubation	Durée	Minéralisation du ^{14}C -OP	Réf	
			°C	jours	% ^{14}C initial		
HAP	ordures ménagères	thermophile	5 semaines à 50°C, 1 semaine de transition, 4 semaines à 22°C	70	12 ± 4^a	[1]	
		maturation	22	70	50 ± 15^a		
	déchets verts	thermophile		22	111	17	[2]
				60	111	1.5	
		de refroidissement		22	111	8	
				60	111	1.5	
	biodéchets	thermophile		12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	9	[3]
				28	42	73	
		maturation		28	32	64	
				28	32	64	
		boue et déchets verts	thermophile		12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	60
					28	42	68
		maturation		28	32	71	
				28	32	71	
	ordures ménagères	thermophile		12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	2	
				28	42	2	
	maturation		28	32	50		
			28	32	50		
	fluoranthène	déchets verts	non précisé	22 et 60	91	< 4	[2]
	fluoranthène	biodéchets	thermophile		12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	0
				28	42	5	
maturation			28	140	63		
			28	140	63		
boue et déchets verts		thermophile		12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	0	
				28	42	2	
maturation			28	140	68		
			28	140	68		
ordures ménagères	thermophile		12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	0		
			28	42	0		
maturation		28	140	74			
		28	140	74			
pyrène	déchets verts	mésophile	ambiante	> 90	> 50 ^b	[4]	
		thermophile	ambiante	> 90	> 50 ^b		
			55	> 90	~ 0 ^b		
		maturation	ambiante	> 90	> 60 ^b		
benzo[a]-anthracène		thermophile	5 semaines à 50°C, 1 semaine de transition, 4 semaines à 22°C	70	4 ± 2^a	[1]	
		maturation	22	70	45 ± 17^a		
benzo[a]-pyrène	biodéchets	thermophile	12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	0	[3]	
		maturation	28	140	4		
	boue et déchets verts	thermophile	12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	0		
		maturation	28	140	4		
	ordures ménagères	thermophile	12 jours à 60°C, 30 jours à 28°C	42	1		
		maturation	28	140	29		
benzo[a]-pyrène		thermophile	5 semaines à 50°C, 1 semaine de transition, 4 semaines à 22°C	70	0.4 ± 0.1^a	[1]	
		maturation	22	70	13 ± 7^a		
dibenzo[a,h]-anthracène		thermophile	5 semaines à 50°C, 1 semaine de transition, 4 semaines à 22°C	70	0.4 ± 0.5^a	[1]	
		maturation	22	70	13 ± 7^a		

Tableau 1.8. (suite) Potentiels de minéralisation des ¹⁴C-OP au cours d'incubation dans des échantillons de compost prélevés à différents stades de compostage trouvés dans la littérature.

	Polluant organique	Type de compost	Phase du compostage choisie pour le prélèvement du compost incubé	Température d'incubation	Durée	Minéralisation du ¹⁴ C-OP	Réf
				°C			
Pesticides	2,4-D	Paille	maturation	28	21	52	[5]
	2,4-Dichlorophénol			20			
	2-Chlorophénol			20			

[1] Martens, 1982 ; [2] Carlstrom et Tuovinen, 2003 ; [3] Vergié-Leviel, 2001 ; [4] Haderlein et al., 2006 ; [5] Benoit et Barriuso, 1997

^amoyenne ± écart-type calculés sur 6 composts différents ; ^blecture graphique

Tableau 1.9. Potentiels de minéralisation, de formation de résidus liés et de volatilisation des ¹⁴C-OP au cours de compostages trouvés dans la littérature.

	Polluant organique	Déchets organiques compostés	Gestion de la température	Durée	Minéralisation du ¹⁴ C-OP	Formation de résidus liés	Volatilisation	Références
				jours	% ¹⁴ C initial			
HAP	phénanthrène	boue (+ palettes)	accompagnement ^a	18	1	16		[1]
	pyrène	biodéchets (+ déchets verts)	accompagnement ^a	370	60	24		[2]
Pesticides	2,4-D	déchets verts	profil imposé	50	48	20	0	[3]
			stable à 55°C	50	18		0	
	diazinon	déchets verts	profil imposé	54	11	32	3	[4]
	pendiméthalin	déchets verts	non précisé	50	13	65		[5]
	simazine	biodéchets (+ déchets verts)	accompagnement ^a	200	8	64		[2]
	atrazine	déchets verts	stable à 37°C	160	4			[6]
	carbaryl	boue (et palettes)	accompagnement ^a	18	4	86		[1]

^ales parois extérieures du pilotes sont chauffées en fonction de la température interne du compost

[1] Racke et Frink, 1989 ; [2] Hartlieb et al., 2003; [3] ; Michel et al., 1995 ; [4] Michel et al., 1997 ; [5] Michel et al., 1996 ; [6] Rao et al., 1995

1.5.3. La formation des résidus liés au cours du compostage

La formation de résidus liés est également très peu étudiée au cours du compostage. Deux études ont été trouvées concernant les HAP, montrant un faible potentiel de formation de résidus liés pour ce groupe de OPs (Tab. 1.9). Pour les pesticides, les potentiels de formation des résidus liés sont très variables, de 20% du ¹⁴C initial pour le 2,4-D à 86% pour le carbaryl.

La formation de résidus liés a été beaucoup plus étudiée dans les sols, et certains mécanismes mettant en jeu la matière organique du sol peuvent être transposés dans le cadre du compostage. Les résidus liés peuvent tout d'abord être formés par stabilisation physique des OPs. Il s'agit d'un piégeage des OPs dans la nano-porosité des composés humiques de la matière organique d'où les molécules peuvent difficilement échapper par diffusion moléculaire, ce qui réduit ou supprime leur mobilité (Calvet et al., 2005). Les résidus liés peuvent également se former par stabilisation chimique faisant intervenir des liaisons qui s'établissent à la suite de réactions de conjugaison avec la matière organique (Kästner et al., 1999 ; Calvet et al., 2005). Comme la stabilisation physique, la stabilisation chimique est précédée par la sorption qui amène les molécules au contact des surfaces adsorbantes

de la matière organique. Par ailleurs, de nombreux résultats expérimentaux montrent l'existence d'une relation directe entre l'activité microbienne et le taux de formation des résidus liés (Benoit et Barriuso, 1997 ; Kästner et al., 1999 ; Vessigaud et al., 2007 ; Barriuso et al., 2008). Bien que les mécanismes ne soient pas totalement compris, plusieurs hypothèses ont été proposées. Les ^{14}C -OPs (Barriuso et al., 2008) ou le ^{14}C - CO_2 issu de la minéralisation des ^{14}C -OPs (Kästner et al., 1999) pourraient être incorporés à la biomasse microbienne en phase de croissance. La présence d'une activité microbienne importante favorise la diffusion d'enzymes extracellulaires dans le milieu susceptibles de catalyser les réactions chimiques d'oxydation entre la matière organique et les ^{14}C -OPs (Gevao et al., 2000). De plus, les microorganismes dégradent les ^{14}C -OPs en métabolites qui peuvent être plus réactifs que les molécules mères (notamment pour les HAP), présentant un fort potentiel pour former des résidus liés (Kästner et al., 1999) et des propriétés moléculaires plus favorable à la diffusion dans la nano-porosité (Vessigaud et al., 2007).

Plusieurs facteurs agissent sur les mécanismes impliqués dans la stabilisation des OPs sous forme de résidus liés. En premier lieu, la nature du OP a une forte influence, certains groupes chimiques ont été identifiés comme très réactifs (aniline, phénol) (Kästner et al., 1999 ; Calvet et al., 2005). La nature de la matière organique influence également le potentiel de formation des résidus liés. Pour certains OPs, la matière organique non humifiée montre plus d'affinité pour la formation de résidus liés que la matière organique humifiée (Barriuso et al., 2008). Le potentiel de formation de résidus liés serait donc plus important en début de compostage qu'en fin de procédé. Enfin, un dernier facteur agissant sur la formation des résidus liés serait la nature de la microflore présente. Vessigaud et al. (2007) montrent qu'en présence d'une microflore dégradante non spécifique dans les sols, la formation de résidus liés est beaucoup plus importante qu'en présence d'une microflore dégradante spécifique. La première aboutirait à des dégradations partielles et l'accumulation de métabolites formant des résidus liés alors que la seconde serait plus efficace pour assurer la minéralisation complète des OPs.

1.5.4. La sorption des polluants organiques sur la matière organique au cours du compostage

Benoit et al. (1996) ont montré que la sorption de certains pesticides sur un compost mature était plus importante que sur des déchets organiques initiaux. Il a été proposé que la lignine, présente en plus forte proportion dans le compost mature par rapport aux déchets organiques initiaux, soit responsable de cette plus forte capacité de sorption. Elle semble en effet avoir des propriétés de sorption supérieures à la cellulose (Xing et al., 1994). Dans une autre étude, Vergé-Leviel (2001) a comparé les propriétés de sorption de trois HAP et deux pesticides sur des composts prélevés en phase thermophile ou en phase de maturation. Des variations des propriétés de sorption au cours du compostage ont été mises en évidence sans relation claire avec les caractéristiques des OPs, le type de compost et le degré de maturité. L'évolution des propriétés de sorption des OPs au cours du compostage, et les effets potentiels de cette sorption sur la disponibilité des OPs vis-à-vis des microflores dégradantes restent peu étudiés dans la littérature.

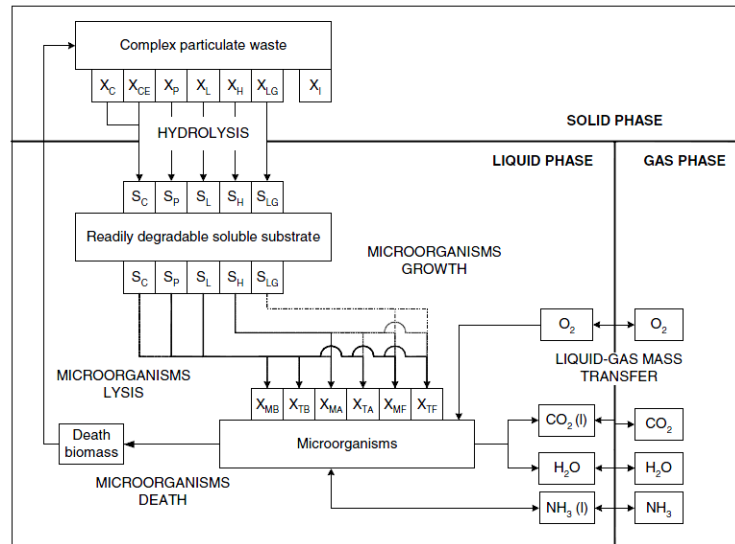
1.6. La modélisation du devenir des polluants organiques au cours du compostage

Aucun modèle simulant l'évolution conjointe des OPs et de la matière organique au cours du compostage n'a été trouvé dans la littérature. Cependant, de nombreux modèles simulant le procédé de compostage (bilan de masse et d'énergie, par exemple) ont été proposés. Par ailleurs, certaines représentations des phénomènes de sorption-désorption et de biodégradation des pesticides dans les sols peuvent être transposées au procédé de compostage.

1.6.1. Les modèles de compostage

Dans un article de synthèse sur les modèles mathématiques simulant le procédé de compostage, Mason (2006) souligne que la plupart des modèles de compostage ont été développés afin de simuler l'évolution de la matière sèche, la consommation d'O₂ ou la production de CO₂, ainsi que la génération et les pertes de chaleurs (*i.e.* l'évolution de la température) au cours du procédé. Bien qu'un grand nombre de modèles aient été proposés, aucun n'a pas été largement accepté et utilisé comme référence (Sole-Mauri et al., 2007). Ceci peut en partie être expliqué par la complexité des processus et des interactions entre ces processus se déroulant au cours du compostage qui obligent les concepteurs des modèles à faire des hypothèses pour la simplification de ce système complexe. En effet, beaucoup de ces modèles simulent les processus biologiques en faisant intervenir des expressions empiriques ce qui limite leur utilisation aux conditions dans lesquelles ils ont été paramétrés. D'autres font intervenir des cinétiques du 1^{er} ordre pour simuler la biodégradation de la matière organique négligeant la composante biologique du compostage (taille ou dynamique des populations microbiennes impliquées), ainsi que les interactions entre la nature du substrat en décomposition et la croissance microbienne. Certains modèles ont ensuite cherché à décrire le compostage de manière plus mécaniste, en intégrant les composantes physico-chimiques et biologiques du compostage. Des cinétiques de type Monod ont été introduites en considérant d'abord une seule population microbienne se développant sur un substrat « moyen » (Mason, 2006). Une amélioration essentielle a été introduite par Kaiser (1996) qui propose de diviser la biomasse microbienne en plusieurs populations présentant différentes capacités de dégradation en fonction de la composition du substrat organique en décomposition. Les évolutions des différentes populations microbiennes, de la qualité et du degré d'humification de la matière organique au cours du compostage sont représentées dans ce modèle. Récemment, un modèle construit sur les mêmes bases a été proposé par Sole-Mauri et al. (2007). Il simule l'évolution de six populations microbiennes (bactéries, actinomycètes et champignons thermophiles et mésophiles), chacune spécialisée dans la décomposition d'une des fractions du substrat organique (glucides, protéines, lipides, hémicellulose, cellulose, lignine) (Fig. 1.9). Les transferts de chaleur et de matière entre les phases liquide, solide et gazeuse sont pris en compte. La décomposition de la matière organique est représentée par une phase d'hydrolyse du substrat organique (cinétique de Contois) et une phase de croissance microbienne à partir des produits de l'hydrolyse (cinétique de Monod). Cette représentation intéressante de la biodégradation est également adoptée dans le modèle ADM1 (Batstone, 2006) simulant l'évolution de la matière organique au cours de la digestion anaérobie de substrats

organiques qui intègre une première phase d'hydrolyse du substrat (cinétique du 1^{er} ordre) et une seconde phase lors de laquelle le substrat subit de nombreuses transformations biologiques (cinétique de Monod). Le modèle de Sole-Mauri et al., (2007) propose une représentation mécaniste du compostage à l'échelle des communautés microbiennes et intègre la description des transformations de la matière organique mais il est très complexe et n'a pas été paramétré sur des données expérimentales.



<i>i</i>	Symbol	Units	Description	Generalised formula
1	X_C	kg	Carbohydrates	$C_6H_{12}O_6$
2	X_P	kg	Proteins	$C_{16}H_{24}O_3N_4$
3	X_L	kg	Lipids	$C_{23}H_{44}O_3$
4	X_H	kg	Hemicellulose	$C_{10}H_{18}O_9$
5	X_{CE}	kg	Cellulose	$(C_6H_{12}O_5)_n$
6	X_{LG}	kg	Lignin	$C_{20}H_{30}O_6$
7	X_I	kg	Inert organic material	–
8	X_{MB}	kg	Mesophilic bacteria ^a	$C_2H_7O_2N$
9	X_{TB}	kg	Thermophilic bacteria ^a	$C_2H_7O_2N$
10	X_{MA}	kg	Mesophilic actinomycetes ^a	$C_2H_7O_2N$
11	X_{TA}	kg	Thermophilic actinomycetes ^a	$C_2H_7O_2N$
12	X_{MF}	kg	Mesophilic fungi ^a	$C_{10}H_{17}O_2N$
13	X_{TF}	kg	Thermophilic fungi ^a	$C_{10}H_{17}O_2N$
14	X_{DB}	kg	Decayed biomass	$C_2H_7O_2N$
15	S_C	kg	Carbohydrates and cellulose hydrolysis products	$C_6H_{12}O_6$
16	S_P	kg	Proteins hydrolysis products	$C_{16}H_{24}O_3N_4$
17	S_L	kg	Lipids hydrolysis products	$C_{23}H_{44}O_3$
18	S_H	kg	Hemicellulose hydrolysis products	$C_{10}H_{18}O_9$
19	S_{LG}	kg	Lignin hydrolysis products	$C_{20}H_{30}O_6$
20	S_{O_2}	kg	Dissolved oxygen	O_2
21	S_{CO_2}	kg	Dissolved carbon dioxide	CO_2
22	$S_{NH_3-NH_4}$	kg	Total dissolved ammonium	NH_3
23	W	kg	Water	H_2O
24	n_{O_2}	kmol	Oxygen gas ^b	O_2
25	n_{CO_2}	kmol	Carbon dioxide gas ^b	CO_2
26	n_{NH_3}	kmol	Ammonia gas ^b	NH_3
27	n_{H_2O}	kmol	Water vapour ^b	H_2O
28	n_{N_2}	kmol	Nitrogen gas ^b	N_2
29	θ	K	Gas phase temperature	–
30	T	K	Solid-liquid phase temperature	–

Generalised formulae from Haug (1993) and Henze et al. (2000).

^a Considered heterotrophs.

^b Considered ideal gases.

Figure 1.9. Schéma et description des variables du modèle d'évolution de la matière organique au cours du compostage proposé par Sole-Mauri et al. (2007).

1.6.2. La modélisation des processus d'évolution des polluants organiques

Parmi les nombreux modèles décrivant les processus de sorption-désorption et la biodégradation des pesticides dans les sols, certains méritent d'être considérés car ils proposent une approche qui peut être adaptée pour simuler le devenir des OPs au cours du compostage. Shelton et Doherty (1997) ont

par exemple proposé un modèle à quatre compartiments, incluant un compartiment pour les pesticides (ou OPs) solubles, pour les OPs sorbés à la surface du sol et disponibles, pour les OPs sorbés et non disponibles ainsi qu'un compartiment de biomasse microbienne se développant selon une cinétique de Monod à partir des OPs solubles. Les phénomènes de sorption-désorption entre les trois compartiments de OPs sont décrits par des cinétiques du 1^{er} ordre. Saffih-Hdadi et al. (2003) ont introduit des évolutions intéressantes à ce modèle en incluant la simulation du devenir des métabolites et le choix du métabolisme de dégradation des OPs (co-métabolisme et/ou métabolisme spécifique) (Fig. 1.10). La biodégradation des OPs par co-métabolisme suppose que la biomasse totale du sol dégrade le OP présent dans la phase soluble de la même façon que les autres composés organiques du sol. Dans le cadre du métabolisme spécifique, seule une partie de la biomasse totale contribue à la biodégradation du OP et la croissance de cette population microbienne dépend de la quantité de OP soluble selon une cinétique de type Monod. Dans ce modèle, la distinction entre les OPs solubles, sorbés-disponibles et sorbés-non-disponibles a été reprise, en considérant que le compartiment de sorbés-non-disponibles correspondait à un compartiment de résidus liés.

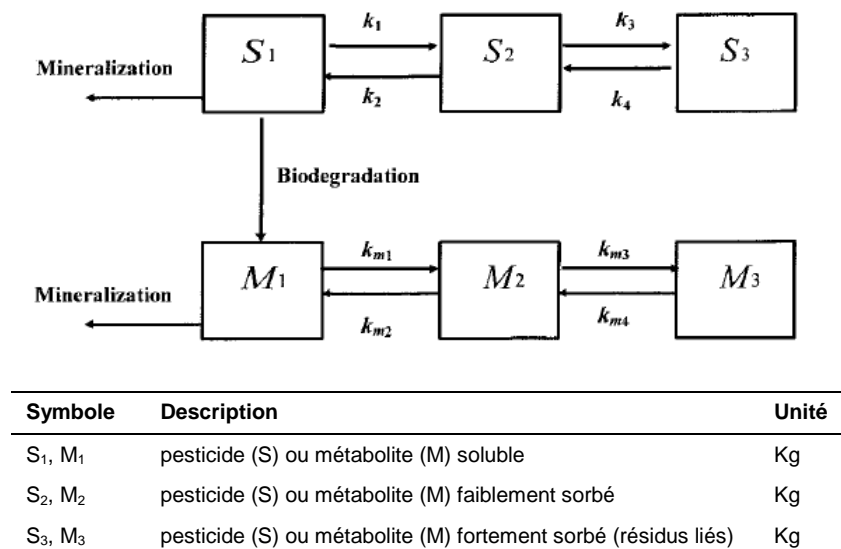


Figure 1.10. Schéma et description des variables du modèle de simulation des processus de sorption-désorption et de biodégradation des pesticides dans le sol proposé par Saffih-Hdadi et al. (2003).

1.7. Objectifs et démarche du travail de thèse

Le compostage entraîne une évolution des propriétés biochimiques de la matière organique des déchets, par la dégradation des composés organiques en fonction de leur labilité et par la réorganisation de composés organiques produisant des substances humiques. Les interactions entre les OPs et les matières organiques en évolution varient donc en fonction de l'avancement du procédé de compostage. En particulier, la sorption des OPs sur la matière organique est susceptible de diminuer la disponibilité des OPs, limitant ainsi leur biodégradation et favorisant des phénomènes de stabilisation responsables de l'augmentation de la persistance des OPs. Très peu d'information est disponible dans la littérature à ce sujet. En parallèle, le compostage induit le développement d'une succession de populations microbiennes. Des études menées sur certains OPs prioritaires, comme les HAP, ont mis en évidence des capacités de dégradation de cette microflore très contrastées entre les différentes phases du compostage. Ces études soulignent l'intérêt de ce type de résultats qui pourrait être mis en valeur pour améliorer les procédés de compostage en favorisant les phases où la dégradation des OPs ciblés est optimale. Cette réduction de la charge polluante des composts va dans le sens de l'amélioration de leur qualité et de la réduction des risques associés à leur utilisation en agriculture.

La présence des OPs dans les déchets organiques et les composts est bien renseignée dans la littérature pour les polluants identifiés comme prioritaires depuis une vingtaine d'années. Les teneurs en polluants émergents commencent à être étudiées. La relative abondance des données montre la prise de conscience des effets potentiels des OPs sur l'environnement et la santé humaine. Les pesticides restent peu recherchés car leur grande diversité limite la faisabilité des analyses. Le glyphosate pourtant très largement utilisé n'a pas été étudié dans les composts. Sa présence dans les composts peut provenir de la contamination des boues de station d'épuration ou des déchets verts.

L'évolution des concentrations des OPs au cours du compostage a été étudiée pour les OPs prioritaires et quelques références commencent à apparaître pour des polluants émergents. La dissipation observée pour ces derniers OPs est souvent très importante, cependant aucune information n'est disponible pour évaluer l'importance relative des différents mécanismes responsables de cette dissipation. Il n'y a pas d'information sur la part correspondant à la minéralisation ou à la volatilisation des OPs et à leur stabilisation sous forme de résidus liés. La caractérisation de la disponibilité des OPs au cours du compostage et la détermination de la part de résidus extractibles / non-extractibles est très peu référencée.

Les démarches de modélisation permettant de décrire le devenir des OPs au cours du compostage sont inexistantes dans la littérature. Toutefois, certains modèles proposent une approche intéressante de simulation des transformations biochimiques de la matière organique au cours du compostage. En parallèle, de nombreux modèles décrivent les processus d'évolution des pesticides, mettant en jeu des mécanismes similaires à ceux déterminant le devenir des OPs au cours du compostage.

Basé sur l'ensemble de ces considérations, l'objectif de ce travail de thèse était de caractériser et de modéliser l'évolution de la spéciation de OPs au cours du compostage de déchets organiques afin

d'évaluer la disponibilité des OPs au cours du compostage et dans les composts au moment de leur épandage. Il a été choisi d'utiliser des OPs radio-isotopiquement marqués (^{14}C) afin de pouvoir réaliser un bilan complet du devenir des OPs au cours du compostage. Ce travail s'est déroulé en trois grandes étapes, répondant chacune à un objectif spécifique :

- I. **Concevoir un dispositif de compostage miniaturisé compatible avec l'utilisation de ^{14}C permettant une simulation du compostage d'une manière réaliste et reproductible.**
- II. **Caractériser expérimentalement l'évolution de ^{14}C -OPs au cours du compostage.**
- III. **Proposer et paramétrer un modèle numérique décrivant les mécanismes de l'évolution conjointe de la matière organique et des OPs au cours du compostage.**

Quatre OPs représentatifs des groupes fréquemment détectés dans les composts ont été retenus comme OPs modèles (Annexe 1) :

- Le **fluoranthène**, un HAP et OP persistant, toxique et cancérigène, listé comme prioritaire par l'agence de protection de l'environnement américaine US-EPA et l'Union Européenne.
- Le **4-n-nonylphénol (NP)**, un OP « émergent » entrant dans la composition de détergents, émulsifiants et pesticides, dont l'accumulation dans l'environnement en fait un perturbateur endocrinien prioritaire.
- Un **alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS)**, OP « émergent » entrant dans la composition de détergents, émulsifiants et pesticides, dont les effets semblent assez peu toxiques, mais qui est fréquemment détecté à des concentrations très élevées dans l'environnement.
- Le **glyphosate**, un herbicide à large spectre d'action très largement utilisé, dont la fréquence de détection dans l'environnement à des niveaux élevés de concentration, augmente.

Le choix des matières organiques étudiées s'est orienté vers les déchets dont le recyclage par compostage est actuellement en plein essor en France : les **déchets verts** et les **boues de station d'épuration**, couramment compostés en mélange.

La démarche générale adoptée pour ce travail de thèse est synthétisée dans la Figure 1.11.

La **Partie I** est composée du **chapitre n°2** présentant le dispositif de compostage miniaturisé développé dans ce travail de thèse. La simulation expérimentale du compostage à petite échelle pose des problèmes car la masse de matière organique biodégradable mise en jeu est faible pour permettre l'inertie thermique nécessaire à l'établissement de conditions thermophiles et ensuite le maintien de l'activité microbienne sur une longue période. Après conception et développement d'une batterie de composteurs, six compostages ont été réalisés, sans addition de ^{14}C -OPs en début de procédé afin de tester le déroulement du compostage ainsi que les transformations de la matière organique. Ils constituaient 6 répétitions car le même mélange de déchets organiques a été utilisé et le même procédé de compostage a été appliqué. Le dispositif de compostage s'est avéré fonctionnel avec une taille et des contraintes de contrôle compatibles avec l'utilisation de ^{14}C -OPs. Il a été utilisé pour réaliser les compostages de la partie expérimentale (Partie II).

La **Partie II**, est composée de deux chapitres correspondant à deux étapes :

- Dans un premier temps (**chapitre n°3**), les composts des 6 compostages réalisés sans addition de ^{14}C -OPs en début de procédé ont été prélevés aux étapes clés du compostage (phases thermophile, début et fin de maturation). Ces échantillons ont été utilisés pour déterminer l'évolution des propriétés de sorption des OPs sur de la matière organique. Ils ont servi aussi pour la caractérisation des capacités de minéralisation des OPs des microflores spécifiques à chaque étape clés du compostage grâce à des incubations menées en parallèle avec ajout de ^{14}C -OPs. Ces expériences ont apporté des informations sur le stade de compostage principalement impliqué dans la minéralisation de chaque OP et de déterminer si la minéralisation était potentiellement limitée par les processus de sorption. Les résultats ont permis de proposer des conseils pour la gestion du procédé de compostage afin d'optimiser la minéralisation des OPs.
- Dans un deuxième temps (**chapitre n°4**), la réalisation de 12 compostages avec ajout de ^{14}C -OPs sur le mélange de déchets organiques en début de compostage a permis de suivre le devenir des ^{14}C -OPs au cours du compostage et de caractériser l'évolution de leur spéciation. Les compostages avec ajout de ^{14}C -OPs ont été réalisés avec le même mélange de déchets organiques et le même procédé de compostage que ceux utilisés précédemment. Trois répétitions de compostage ont été réalisées pour chaque ^{14}C -OP étudié. Les résultats ont permis d'identifier et de quantifier les phénomènes de dissipation mis en jeu pour chaque OP. Les résultats obtenus constituent une contribution à l'évaluation des risques associés à l'utilisation des composts au travers de la caractérisation de la disponibilité des OPs.

Ces résultats expérimentaux ont montré qu'au cours du compostage, les processus de sorption, de biodégradation et de formation des résidus liés se déroulent simultanément, influençant le devenir des OPs. La modélisation numérique simulant l'évolution conjointe de la matière organique et des OPs devrait permettre la description de manière générique des mécanismes couplés responsables du devenir des OPs.

La **Partie III** consacrée à la construction et au paramétrage d'un modèle appelé « COP-Compost » a été réalisée en trois étapes présentées dans deux chapitres de ce mémoire de thèse :

- Dans la première étape (**chapitre n°5**), un module simulant la dynamique du C de la matière organique des déchets compostés, à l'échelle des communautés microbiennes a été proposé. Il a ensuite été calibré et validé sur un jeu de données obtenu en dehors du travail de thèse.
- Dans la seconde étape (**chapitre n°6**), un module simulant l'évolution des OPs au cours du compostage a été proposé et calibré sur les données acquises dans ce travail de thèse.
- Dans la troisième étape (**chapitre n°6**), des hypothèses de couplage représentant les interactions entre les modules « matière organique » et « OPs » ont été formulées. Ces hypothèses ont été testées en comparant les données simulées et celles obtenues au cours de ce travail de thèse. Une représentation des phénomènes est proposée ainsi qu'un paramétrage du modèle pour les OPs étudiés.

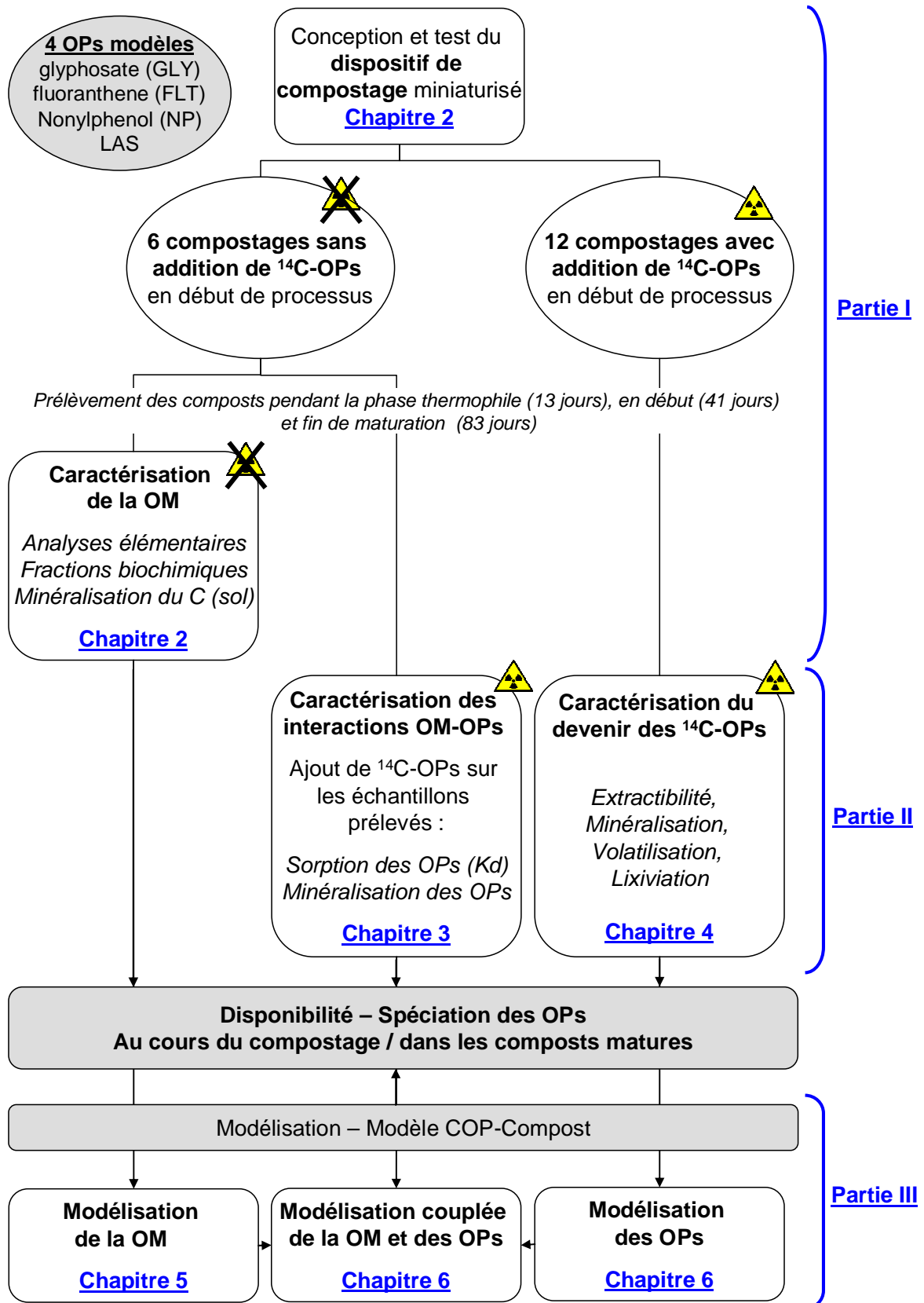


Figure 1.11. Schéma de la démarche générale adoptée pour ce travail de thèse

1.7. Références

- Abad, E., Martinez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., Rivera, J., 2005. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, 61, 1358-1369.
- ADEME, 1995. Les micro-polluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. ADEME, Angers, pp. 228
- ADEME, 1996. La valeur azotée des boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. ADEME, Angers, pp. 335.
- ADEME, 2006. Gestion des déchets organiques en France, le point sur les filières de gestion biologique avec retour au sol. ADEME, Angers, pp. 22.
- AFNOR, 2002. Norme française NFU 44-095. Amendements organiques et supports de culture – Composts contenant des matières d'intérêt agronomiques, issues du traitement des eaux. AFNOR, Paris, France.
- AFNOR, 2005. Norme française NFU 44-162. Amendements organiques et supports de culture – Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique. AFNOR, Paris, France.
- AFNOR, 2006. Norme française NFU 44-051. Amendements organiques et supports de culture – Dénomination, spécifications et marquage. AFNOR, Paris, France.
- Aldrich, A., Daniel, O., 2003. Literature based ecotoxicological risk assessment. Final report of Module 5a of the Project Organic pollutants in compost and digestate in Switzerland. EPFL-ENAC-ISTE-ECOTOX- Agroscope FAL Reckenholz. pp. 37. http://www.db-acw.admin.ch/pubs/wa_pv_03_pub_1397_e.pdf, dernier accès : Février 2010.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Jouraiphy, A., El Gharous, M., Revel, J.C., 2005a. Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges. *Process Biochemistry*, 40, 2183-2190.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Revel, J.C., 2005b. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge. *Chemosphere*, 58, 449-458.
- Annabi, M., Houot, S., Francou, C., Poitrenaud, M., Bissonnais, Y.I., 2007. Soil aggregate stability improvement with urban composts of different maturities. *Soil Science Society of America Journal*, 71, 413-423.
- Atkinson, C.F., Jones, D.D., Gauthier, J.J., 1996. Biodegradabilities and microbial activities during composting of municipal solid waste in bench-scale reactors. *Compost Science & Utilization*, 4, 14-23.
- Bagó, B., Martín, Y., Mejía, G., Broto-Puig, F., Diaz-Ferrero, J., Agut, M., Comellas, L., 2005. Di-(2-ethylhexyl)phthalate in sewage sludge and post-treated sludge: Quantitative determination by HRGC-MS and mass spectral characterization. *Chemosphere*, 59, 1191-1195.

- Barker, A.V., Bryson, G.M., 2002. Bioremediation of heavy metals and organic toxicants by composting. *ScientificWorldJournal*, 2, 407-20.
- Batstone, D.J., 2006. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: rational criteria for model use. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, 57-71.
- Barrington, S., Choiniere, D., Trigui, M., Knight, W., 2002. Effect of carbon source on compost nitrogen and carbon losses. *Bioresource Technology*, 83, 189-194.
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols – Transformations et dissipation. *Etude et gestion des sols*, 3, 279-295.
- Barriuso, E., Benoit, P., Dubus, I.G., 2008. Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: Magnitude, controlling factors and reversibility. *Environmental Science & Technology*, 42, 1845-1854.
- Beauchamp, C.J., Charest, M.H., Gosselin, A., 2002. Examination of environmental quality of raw and composting de-inking paper sludge. *Chemosphere*, 46, 887-895.
- Benoit, P., Barriuso, E., 1997. Fate of C-14-ring-labeled 2,4-D, 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol during straw composting. *Biology and Fertility of Soils*, 25, 53-59.
- Bernal, M.P., Paredes, C., Sanchez-Monedero, M.A., Cegarra, J., 1998a. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresource Technology*, 63, 91-99.
- Bernal, M.P., Sanchez-Monedero, M.A., Paredes, C., Roig, A., 1998b. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 69, 175-189.
- Berset, J.D., Holzer, R., 1999. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 852, 545-558.
- Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., Gallardo, S., 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry*, 40, 1999-2013.
- Boucher, V.D., Revel, J.C., Guiresse, M., Kaemmerer, M., Bailly, J.R., 1999. Reducing ammonia losses by adding FeCl₃ during composting of sewage sludge. *Water Air and Soil Pollution*, 112, 229-239.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Furrer, R., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J., 2005. Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - A review of field studies. *Journal of Environmental Quality*, 34, 735-760.
- Brändli, R.B., 2006. Organic pollutants in Swiss compost and digestate. Phd Dissertation, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, pp. 265.

- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Mayer, J., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J., 2007. Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environmental Pollution*, 148, 520-528.
- Bright, D.A., Healey, N., 2003. Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia. *Environmental Pollution*, 126, 39-49.
- Büyüksönmez, F., Rynk, R., Hess, T.F., Bechinski, E., 2000. Occurrence, degradation and fate of pesticides during composting Part II: Occurrence and fate of pesticides in compost and composting systems. *Compost Science & Utilization*, 8, 61-81.
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans le sol – conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole, pp. 641.
- Canet, R., Pomares, F., 1995. Changes in physical, chemical and physicochemical parameters during the composting of municipal solid-wastes in 2 plants in Valencia. *Bioresource Technology*, 51, 259-264.
- Carlsen, L., Metzon, M.B., Kjelsmark, J., 2002. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment. *Science of the Total Environment*, 290, 225-230.
- Carlstrom, C.J., Tuovinen, O.H., 2003. Mineralization of phenanthrene and fluoranthene in yardwaste compost. *Environmental Pollution*, 124, 81-91.
- Carpenter-Boggs, L., Kennedy, A.C., Reganold, J.P., 1998. Use of phospholipid fatty acids and carbon source utilization patterns to track microbial community succession in developing compost. *Applied and Environmental Microbiology*, 64, 4062-4064.
- Clapp, C.E., Hayes, M.H.B., Ciavatta, C., 2007. Organic wastes in soils: Biogeochemical and environmental aspects. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 1239-1243.
- Commission of the European Communities, 2006. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the protection of soil. URL http://ec.europa.eu/environment/soil/pdf/com_2006_0232_en.pdf, dernier accès : Février 2010.
- Doublet, J., 2008. Influence du co-substrat carboné sur la nature des matières organiques et les formes d'azote des composts de boue ; conséquences sur la disponibilité de cet azote. Thèse de doctorat. AgroParisTech, Paris, France, pp. 279.
- Eftoda, G., McCartney, D., 2004. Determining the critical bulking agent requirement for municipal biosolids composting. *Compost Science & Utilization*, 12, 208-218.
- Eiland, F., Klamer, M., Lind, A.M., Leth, M., Baath, E., 2001. Influence of initial C/N ratio on chemical and microbial composition during long term composting of straw. *Microbial Ecology*, 41, 272-280.
- Eklind, Y., Kirchmann, H., 2000. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments. I: carbon turnover. *Bioresource Technology*, 74, 115-124.

- European Commission, 2005. Waste generated and treated in Europe 1995-2003. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp.131.
- European Commission, 2000. Working document – Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. 3rd draft, pp. 73.
- European Commission, 2001. Working document – Biological treatment of biowaste, 2nd draft, pp. 22.
- Fodor, S., 2006. Les résidus de pesticides dans le compost de déchets verts urbain : une nouvelle source d'inquiétude ? Master spécialisé Juturna, ADEME, pp. 24.
- Francou, C., 2003. Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains: Influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents. Thèse de Doctorat de l'INA-PG, UMR INRA-INAPG Environnement et Grandes Cultures, pp. 388.
- Francou, U., Poitrenaud, M., Houot, S., 2005. Stabilization of organic matter during composting: Influence of process and feedstocks. *Compost Science & Utilization*, 13, 72-83.
- Francou, C., Linères, M., Derenne, S., Villio-Poitrenaud, M.L., Houot, S., 2008. Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. *Bioresource Technology*, 99, 8926-8934.
- Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J., Wenzel, A., 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, 36, 1429-1438.
- Gabrielle, B., Da-Silveira, J., Houot, S., Francou, C., 2004. Simulating urban waste compost effects on carbon and nitrogen dynamics using a biochemical index. *Journal of Environmental Quality*, 33, 2333-2342.
- García-Gil, J.C., Ceppi, S.B., Velasco, M.I., Polo, A., Senesi, N., 2004. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*, 121, 135-142.
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 108, 3-14.
- Gibson, R., Wang, M.J., Padgett, E., Beck, A.J., 2005. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere*, 61, 1336-1344.
- Gibson, R.W., Wang, M.J., Padgett, E., Lopez-Real, J.M., Beck, A.J., 2007. Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere*, 68, 1352-1358.
- Hackett, G.A.R., Easton, C.A., Duff, S.J.B., 1999. Composting of pulp and paper mill fly ash with wastewater treatment sludge. *Bioresource Technology*, 70, 217-224.

- Haderlein, A., Legros, R., Ramsay, B.A., 2006. Pyrene mineralization capacity increases with compost maturity. *Biodegradation*, 17, 293-302.
- Hafidi, M., Amir, S., Jouraiphy, A., Winterton, P., El Gharous, M., Merlina, G., Revel, J.C., 2008. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of activated sewage sludge with green waste. *Bioresource Technology*, 99, 8819-8823.
- Hammel, K.E., 1995. Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by ligninolytic fungi. *Environmental Health Perspectives*, 103, 41-43.
- Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M., Hay, A., 2006. Organic chemicals in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, 367, 481-497.
- Hartlieb, N., Erturic, T., Schaeffer, A., Klein, W., 2003. Mineralization, metabolism and formation of non-extractable residues of C-14-labelled organic contaminants during pilot-scale composting of municipal biowaste. *Environmental Pollution*, 126, 83-91.
- Hassouna, M., Espagnol, S., Robin, P., Paillat, J.M., Levasseur, P., Li, Y., 2008. Monitoring NH₃, N₂O, CO₂ and CH₄ emissions during pig solid manure storage - Effect of turning. *Compost Science & Utilization*, 16, 267-274.
- Haug, R.T., 1993. *The practical handbook of compost engineering*, Lewis Publishers (Eds.), Boca Raton, USA, pp. 717.
- Herrmann, R.F., Shann, J.F., 1997. Microbial community changes during the composting of municipal solid waste. *Microbial Ecology*, 33, 78-85.
- Houot, S., Clergeot, D., Michelin, J., Francou, C., Bourgeois, S., Caria, G. et al. 2002. Agronomic value and environmental impacts of urban composts used in agriculture. In: *Microbiology of composting*, Eds H. Insam, N. Riddech & S. Klammer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 457-472.
- Hua, L., Wu, W.X., Liu, Y.X., Chen, Y.X., McBride, M.B., 2008. Effect of composting on polycyclic aromatic hydrocarbons removal in sewage sludge. *Water Air and Soil Pollution*, 193, 259-267.
- IFEN, 2008. Les quantités de déchets produits et éliminés en France en 2004. IFEN (Eds.), pp. 45.
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y., 1990. Humic substances formed during the composting of organic-matter. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1316-1323.
- Inbar, Y., Hadar, Y., Chen, Y., 1993. Recycling of cattle manure - the composting process and characterization of maturity. *Journal of Environmental Quality*, 22, 857-863.
- Ishii, K., Takii, S., 2003. Comparison of microbial communities in four different composting processes as evaluated by denaturing gradient gel electrophoresis analysis. *Journal of Applied Microbiology*, 95, 109-119.
- Ivors, K.L., Collopy, P.D., Beyer, D.M., Kang, S., 2000. Identification of bacteria in mushroom compost using ribosomal RNA sequence. *Compost Science & Utilization*, 8, 247-253.

- Jansson, B., Asplund, L., Olsson, M., 1987. Brominated flame retardants -- Ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere*, 16, 2343-2349.
- Jensen, J., 1999. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *Science of the Total Environment*, 226, 93-111.
- Jones, F.W., Westmoreland, D.J., 1998. Degradation of nonylphenol ethoxylates during the composting of sludges from wool scour effluents. *Environmental Science & Technology*, 32, 2623-2627.
- Jouraihy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J.-C., Hafidi, M., 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 101-108.
- Kaiser, J., 1996. Modelling composting as a microbial ecosystem: A simulation approach. *Ecological Modelling*, 91, 25-37.
- Kästner, M., Streibich, S., Beyrer, M., Richnow, H.H., Fritsche, W., 1999. Formation of bound residues during microbial degradation of [C-14]anthracene in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 1834-1842.
- Kato, K., Miura, N., Tabuchi, H., Nioh, I., 2005. Evaluation of maturity of poultry manure compost by phospholipid fatty acids analysis. *Biology and Fertility of Soils*, 41, 399-410.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., Werner, S.L., Cahill, J.D., Jorgensen, G.R., 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental Science & Technology*, 40, 7207-7215.
- Kocamemi, B.A., Çeçen, F., 2005. Cometabolic degradation of TCE in enriched nitrifying batch systems. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 260-265.
- Krauss, T., Krauss, P., Hagenmaier, H., 1994. Formation of PCDD PCDF during composting. *Chemosphere*, 28, 155-158.
- Kupper, T., Bucheli, T.D., Brändli, R.C., Ortelli, D., Edder, P., 2008. Dissipation of pesticides during composting and anaerobic digestion of source-separated organic waste at full-scale plants. *Bioresource Technology*, 99, 7988-7994.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., Mainor, T.M., 2001. Alkylphenol ethoxylate degradation products in land-applied sewage sludge (biosolids). *Environmental Science & Technology*, 35, 4798-4804.
- Lazzari, L., Sperti, L., Bertin, P., Pavoni, B., 2000. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. *Chemosphere*, 41, 427-435.
- Leclerc, B., 2001. Guide des matières organiques. Institut Technique Agriculture Biologique, tomes 1 et 2, pp. 238 et pp. 91.

- Lemière, B., Seguin, J.J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A., 2008. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et dans les nappes. Document du BRGM 300. Editions BRGM, pp. 114.
- Lemunier, M., Francou, C., Rousseaux, S., Houot, S., Dantigny, P., Piveteau, P., Guzzo, J., 2005. Long-term survival of pathogenic and sanitation indicator bacteria in experimental biowaste composts. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 5779-5786.
- Lemunier, M., 2006. Evaluation de la survie de bactéries pathogènes en composts au cours du compostage et du stockage : rôle de la fraction biotique du compost. Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, pp. 153.
- Litz, N., 2002. Some investigations into the behavior of pentabromodiphenyl ether (PeBDE) in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 165, 692-696.
- Loveland, P., Webb, J., 2003. Is there a critical level of organic matter in the agricultural soils of temperate regions: a review. *Soil & Tillage Research*, 70, 1-18.
- Madejón, E., Diaz, M.J., Lopez, R., Cabrera, F., 2002. New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. *Bioresource Technology*, 85, 73-78.
- Martens, R., 1982. Concentrations and microbial mineralization of 4 to 6 ring polycyclic aromatic-hydrocarbons in composted municipal waste. *Chemosphere*, 11, 761-770.
- Mason, I.G., 2006. Mathematical modelling of the composting process: A review. *Waste Management*, 26, 3-21.
- Michel, F.C., Reddy, C.A., Forney, L.J., 1995. Microbial-degradation and humification of the lawn care pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid during the composting of yard trimmings. *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 2566-2571.
- Michel, F.C., Graeber, D., Forney, L.J., Reddy, C.A., 1996. The fate of lawn care pesticides during composting. *Biocycle*, 37, 64-66.
- Michel, F.C., Reddy, C.A., Forney, L.J., 1997. Fate of carbon-14 diazinon during the composting of yard trimmings. *Journal of Environmental Quality*, 26, 200-205.
- Moeller, J., Reeh, U., 2003. Degradation of DEHP, PAHs and LAS in source separated MSW and sewage sludge during composting. *Compost Science & Utilization*, 11, 370-378.
- Morel, J.L., Guckert, A., Nicolardot, B., Benistant, D., Catroux, G., Germon, J.C., 1986. Etude de l'évolution des caractéristiques physicochimiques et de la stabilité biologique des ordures ménagères au cours du compostage. *Agronomie*, 6, 693 –701.
- Mustin, M., 1987. Le compost. Gestion de la matière organique. Dubusc François, Paris, pp. 954.
- Nakasaki, K., Sasaki, M., Shoda, M., Kubota, H., 1985. Effect of seeding during thermophilic composting of sewage-sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 49, 724-726.

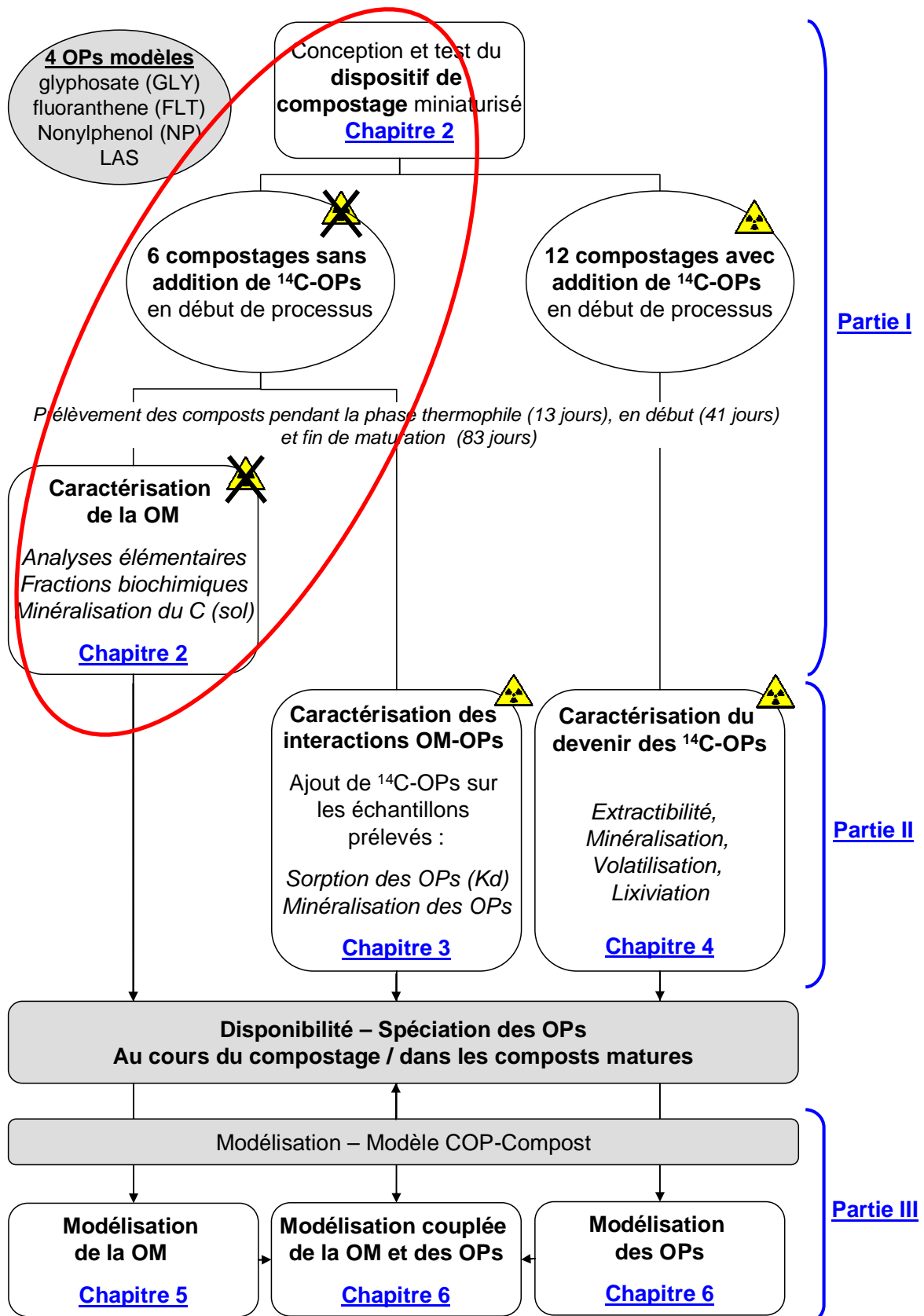
- Ntougias, S., Ehaliotis, C., Papadopoulou, K.K., Zervakis, G., 2006. Application of respiration and FDA hydrolysis measurements for estimating microbial activity during composting processes. *Biology and Fertility of Soils*, 42, 330-337.
- Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzen, K., Sellstrom, U., 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage-sludge. *Chemosphere*, 24, 1721-1730.
- Oleszczuk, P., 2006. Influence of different bulking agents on the disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during sewage sludge composting. *Water Air and Soil Pollution*, 175, 15-32.
- Oleszczuk, P., 2007. Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content. *Chemosphere*, 67, 582-591.
- Pakou, C., Kornaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2009. On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. *Bioresource Technology*, 100, 1634-1642.
- Paredes, C., Bernal, M.P., Cegarra, J., Roig, A., 2002. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. *Bioresource Technology*, 85, 1-8.
- Parnaudeau, V., Nicolardot, B., Pages, J., 2004. Relevance of organic matter fractions as predictors of wastewater sludge mineralization in soil. *Journal of Environmental Quality*, 33, 1885-1894.
- Petiot, C., de Guardia, A., 2004. Composting in a laboratory reactor: a review. *Compost Science & Utilization*, 12, 69-79.
- Petrović, M., Barceló, D., 2000. Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72, 4560-4567.
- Plagellat, C., Kupper, T., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2004. Biocides in sewage sludge: Quantitative determination in some Swiss wastewater treatment plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73, 794-801.
- Pourcher, A.M., Morand, P., Picard-Bonnaud, F., Billaudel, S., Monpoeho, S., Federighi, M., Ferré, V., Moguedet, G., 2005. Decrease of enteric micro-organisms from rural sewage sludge during their composting in straw mixture. *Journal of Applied Microbiology*, 99, 528-539.
- Racke, K.D., Frink, C.R., 1989. Fate of organic contaminants during sewage sludge composting. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 42, 526-33.
- Rao, N., Grethlein, H.E., Reddy, C.A., 1995. Mineralization of atrazine during composting with untreated and pretreated lignocellulosic substrates. *Compost Science & Utilization*, 3, 38-46.
- Rice, C.W., 2006. Introduction to special section on greenhouse gases and carbon sequestration in agriculture and forestry. *Journal of Environmental Quality*, 35, 1338-1340.
- Richard, T.L., Hamelers, H.V.M., Veeken, A., Silva, T., 2002. Moisture relationships in composting processes. *Compost Science & Utilization*, 10, 286-302.

- Ryckeboer, J., Mergaert, J., Coosemans, J., Deprins, K., Swings, J., 2003a. Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. *Journal of Applied Microbiology*, 94, 127-137.
- Ryckeboer, J., Mergaert, J., Vaes, K., Klammer, S., De Clercq, D., Coosemans, J., Insam, H., Swings, J., 2003b. A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes. *Annals of Microbiology*, 53, 349-410.
- Rondon, M.R., Goodman, R.M., Handelsman, J., 1999. The Earth's bounty: assessing and accessing soil microbial diversity. *Trends in Biotechnology*, 17, 403-409.
- Ros, M., Klammer, S., Knapp, B., Aichberger, K., Insam, H., 2006. Long-term effects of compost amendment of soil on functional and structural diversity and microbial activity. *Soil Use and Management*, 22, 209-218.
- Saffih-Hdadi, K., Bruckler, L., Barriuso, E., 2003. Modeling of sorption and biodegradation of parathion and its metabolite paraoxon in soil. *Journal of Environmental Quality*, 32, 2207-2215.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology*, 98, 1822-1831.
- Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cegarra, J., Bernal, M.P., 1999. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. *Bioresource Technology*, 70, 193-201.
- Schauer, C., Niessner, R., Poschl, U., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Environmental Science & Technology*, 37, 2861-2868.
- Semple, K.T., Reid, B.J., Fermor, T.R., 2001. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental Pollution*, 112, 269-283.
- Shelton, D.R., Doherty, M.A., 1997. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 1078-1084.
- Smidt, E., Meissl, K., 2007. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Management*, 27, 268-276.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N., 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34, 1033-1049.
- Sole-Mauri, F., Illa, J., Magri, A., Prenafeta-Boldu, F.X., Flotats, X., 2007. An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresource Technology*, 98, 3278-3293.
- Steger, K., Jarvis, A., Vasara, T., Romantschuk, M., Sundh, I., 2007. Effects of differing temperature management on development of Actinobacteria populations during composting. *Research in Microbiology*, 158, 617-624.

- Stevens, J., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2001. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere*, 44, 1455-1462.
- Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C., 2003. PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in UK sewage sludge: Survey results and implications. *Environmental Science & Technology*, 37, 462-467.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons. pp. 496.
- Strandberg, B., Wagman, N., Bergqvist, P.A., Haglund, P., Rappe, C., 1997. Semipermeable membrane devices as passive samplers to determine organochlorine pollutants in compost. *Environmental Science & Technology*, 31, 2960-2965.
- Thuriès, L., Pansu, M., Larre-Larrouy, M.C., Feller, C., 2002. Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in a sandy soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 34, 239-250.
- Tiquia, S.M., Wan, J.H.C., Tam, N.F.Y., 2002a. Dynamics of yard trimmings composting as determined by dehydrogenase activity, ATP content, arginine ammonification, and nitrification potential. *Process Biochemistry*, 37, 1057-1065.
- Tiquia, S.M., Wan, J.H.C., Tam, N.F.Y., 2002b. Microbial population dynamics and enzyme activities during composting. *Compost Science & Utilization*, 10, 150-161.
- Tomlin, C.D.S., 1997. *The pesticides manual*. 11th edition. Franham, UK, British Crop Protection Council, pp. 1606.
- Tremier, A., de Guardia, A., Massiani, C., Paul, E., Martel, J.L., 2005. A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for a mixture of sludge and bulking agent to be co-composted. *Bioresource Technology*, 96, 169-180.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M., 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, 72, 169-183.
- Van Soest, P.J., Wine, R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, 50, 50-55.
- Vergé-Leviel, C., 2001. *Les micropolluants organiques dans les composts d'origine urbaine : étude de leur devenir au cours du compostage pour l'évaluation des risques de contamination des sols après épandage des composts*. Thèse de doctorat. Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris, pp. 144.
- Vessigaud, S., Perrin-Ganier, C., Belkessam, L., Denys, S., Schiavon, M., 2007. Direct link between fluoranthene biodegradation and the mobility and sequestration of its residues during aging. *Journal of Environmental Quality*, 36, 1412-1419.

- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B., 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58, 419-445.
- de Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46, 583-624.
- World Health Organization, 1989. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans, Environmental health criteria (EHC 88). <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc88.htm>, dernier accès : Février 2010.
- World Health Organization, 1993. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, Environmental health criteria (EHC 140, second editions). <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc140.htm>, dernier accès : Février 2010.
- World Health Organization, 1998. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental health criteria (EHC 202). <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>, dernier accès : Février 2010.
- Xing, B.S., McGill, W.B., Dudas, M.J., Maham, Y., Hepler, L., 1994. Sorption of phenol by selected biopolymers - isotherms, energetics, and polarity. *Environmental Science & Technology*, 28, 466-473.
- Zbytniewski, R., Buszewski, B., 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource Technology*, 96, 471-478.

**PARTIE I. DISPOSITIF DE COMPOSTAGE EN PILOTES DE
PETIT VOLUME – CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU
DEVENIR DE LA MATIERE ORGANIQUE AU COURS DU
COMPOSTAGE**



Place du chapitre 2 dans l'ensemble du travail de thèse

Chapitre 2. Miniaturisation du procédé du compostage

Composting at a small laboratory-scale: feasibility and reproducibility

G. Lashermes^a, E. Barriuso^a, M. Le Villio-Poitrenaud^b, S. Houot^{a,*}

^aINRA-AgroParisTech, UMR1091 Environnement et Grandes Cultures, F-78850 Thiverval-Grignon, France

^bVEOLIA Environment – Research and Development, F-78520 Limay, France

*Corresponding author

Manuscrit soumis à Waste Management (décembre 2009)

2.1. Abstract

Experimental simulation of composting at small-scale allows developing specific studies on the behavior of organic contaminants using radiolabeled chemicals to precise their dissipation pathways during composting and their availability in final compost. For this purpose, an experimental device including six 4-l composting reactors has been designed. The feasibility and reproducibility of the composting of sewage sludge with green waste was examined. The quality of composting process was validated by temperature monitoring, the evolution of total organic matter (TOM), and the characterization of organic biochemical fractions during composting. These results were compared to the compost obtained with large pilot and on-site studies. A good reproducibility was found for the six replicates, with coefficients of variation of all parameters lower than 19%, except for the hemicellulose-like fractions. Self-heating exceeded 69°C in all cases, ensuring the existence of a thermophilic phase. The average loss of TOM was 46% of the initial content. In the final compost, compared to the initial mixture, the hot water soluble organic matter decreased by 62%, the hemicellulose-like, the cellulose-like and the lignin-like fractions by 68%, 50%, 12%, respectively. The lignin fraction appeared to be less degraded in our pilots than in full-scale studies probably because of the shorter thermophilic phase, essential for lignin degradation. The lack of screening that sorts lignin-rich coarse fractions may accentuate this observation.

Key words: Sludge – compost – biochemical fractionation – pilot – in-vessel composting reactor

2.2. Introduction

Composting is one of the main biological treatments used for the management of organic waste. It will continue to play an important role in the forthcoming European strategies for waste management (Kupper et al., 2008) because it is a way of valorization of biodegradable waste according to the Directive on Landfills 99/31/CE. In addition, compost application on cropped soils may contribute to C sink (Marmo et al., 2004) and it may help restore soil properties related to soil organic matter (OM) content such as aggregate stability, microbial activity, water availability, and soil fertility (Loveland and Webb, 2003; Annabi et al., 2007; Clapp et al., 2007). However, compost can be a vector for chemical and biological contaminants (Brändli et al., 2005; Pourcher et al., 2005). Thus, the wide spread recycling of organic waste through composting depends on guaranteeing compost quality with low concentrations of these contaminants.

Past studies have been focusing on better understanding as well as optimizing the composting process and research is still on going, especially for composting new organic waste (Hu et al., 2009). Numerous composting experiments have been carried out at a large pilot scale (100-300 l) rather than on-site studies since less expensive and easier to handle with (Petiot and de Guardia, 2004). However, in the case of organic and biological contaminants, very often radiolabeled chemicals or microorganisms are used, and they require working under small-scale laboratory conditions. Composting experiments at a liter volume have already been set up (Michel et al., 1995; Vinnerås et al., 2003), but little attempt has been made to compare the transformation of OM with larger scale composting. The simulation of composting at a small scale is not obvious (Miller, 1996) since the mass of the biodegradable OM put into the reactors may be not large enough to ensure a thermal inertia leading to thermophilic conditions and then to maintain microbial activity over a long period. This thermophilic phase is the critical criteria to ensure that the composting process is well conducted.

Thus, there is a need for more knowledge about the feasibility and reproducibility of the composting process at small-scale, as a preliminary step for further research on the fate of labeled contaminants during composting. In this study, we aimed at building a small-scale reactor system that could make it possible the establishment of thermophilic conditions, the succession of microbial population as nutrient availability, temperature and moisture change, and compost stabilization as well as biochemical evolution comparable to large pilot or on-site experiments. A mixture of sewage sludge and green waste was composted in these small-scale composting reactors. We investigated the feasibility and reproducibility with 6 replicates through the monitoring of composting parameters and the characterization of the produced composts.

2.3. Materials and Methods

Composting reactor system

The small-scale composting system included six 4-l glass reactors functioning in parallel during the first phases of composting (mesophilic, thermophilic and cooling phases) (Fig. 2.1, Annexe 1) and six 21-l glass cells for the maturation phase.

During the first phases of composting, each 4-l reactor was made of a glass jar with a steel perforated screen installed about 5 cm above the reactor bottom. The organic mixture was placed above this screen in a basket (0.5 mm mesh opening) easily removable for sampling purposes. Leachates were pumped out the bottom part when present. The reactor was surrounded by a plastic pipe in which water from a thermostated bath circulated, serving as a double wall to regulate the wall temperature of the reactor and compensate heat losses. The reactor was also wrapped with glass wool for insulation.

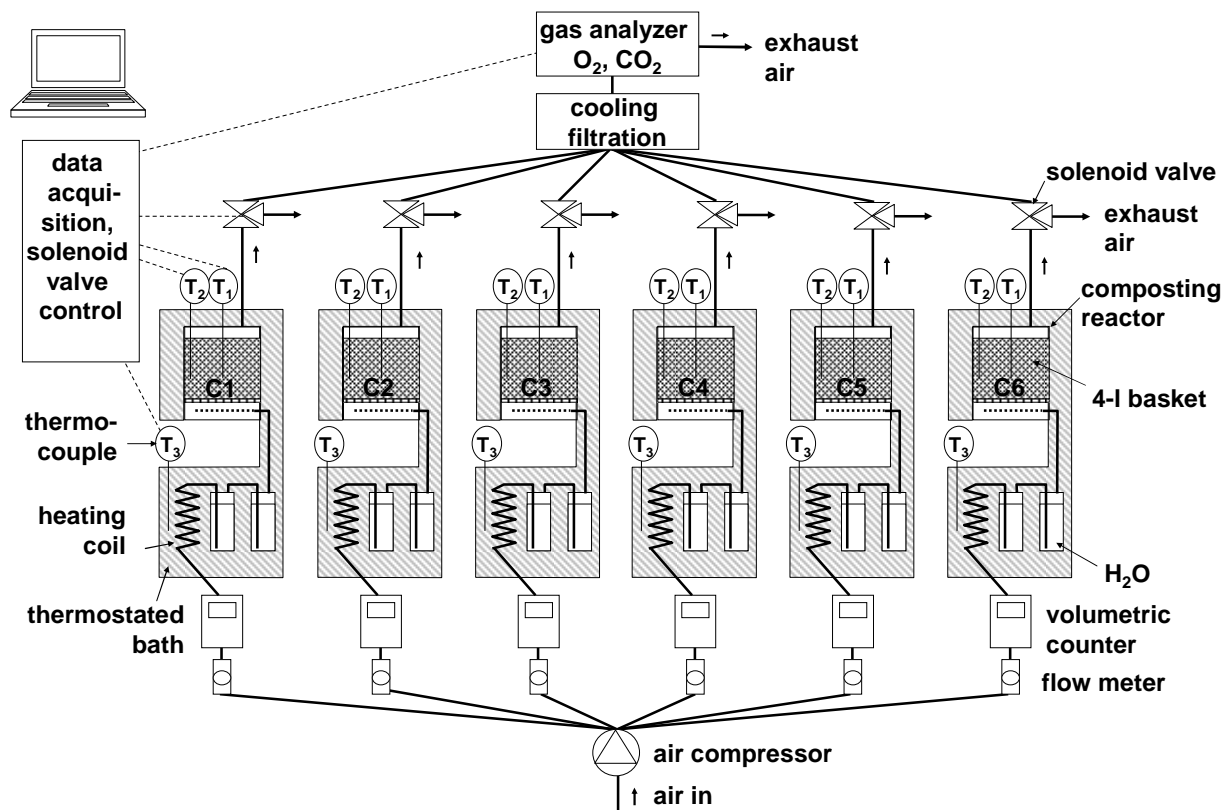


Figure 2.1. Schematic of the experimental set-up used for the first phases of composting, including six small-scale reactors.

Compressed air was used to provide aeration through an opening in the bottom section of the glass jars and was distributed to the reactor through a perforated plastic pipe. The air flow rate was manually adjusted and measured using a volumetric gas counter. The moisture losses due to heat production and aeration were compensated by heating and humidifying the air supply by passing it through a heating coil submerged in the water bath, then through 2 successive bottles, filled with water at the

temperature of the thermostated bath. Two temperature sensors were inserted into the compost, one in the middle (T_1 , Fig. 2.1) and one close to the reactor wall (T_2). A third sensor was placed in the thermostated bath (T_3). Temperature values were recorded every 5 min using a computer data acquisition system. The O_2 and CO_2 contents in the exhaust gas of the reactors were analyzed (COSMA, Cristal 300) for 20 min every 3 hours. Exhaust gas was cooled and filtered before analysis. Solenoid valves, automatically controlled with a computer, ensured the successive delivery of the outlet gas of the 6 reactors to the gas analyzer.

For the maturation phase, the organic material contained in each reactor was transferred to a 21-l hermetically-closed glass cell. The reactors used for the maturation required less instrumentation since the microbial activity, thus the oxygen demand were less important and the temperature usually remained steady. A vial filled with 100 ml of 1 M NaOH was placed into the glass cells to trap the CO_2 produced during the maturation phase.

Composting mixture

An aerobically digested sewage sludge was mixed with branches, grass clippings, privet hedge trimmings, and leaves to represent 20%, 25%, 15%, 20%, and 20% of the total dry mass (DM) of the initial mixture, respectively. These organic materials were chosen to stand for typical feedstock that could end up at composting plants handling sewage sludge and green waste (Brändli et al., 2005; Doublet, 2008). The initial mixture composition was tested in preliminary experiments. The branches were cut to a length of 4 cm, and the leaves as well as the privet trimmings were roughly ground to centimetric size.

Composting procedure

The equivalent of 287 g dry weight of the initial mixture was put into each of the 6 reactors (called C1 to C6) for 41 days then moved to the maturation cells for 42 additional days (total of 83 days of composting). The initial moisture content was brought up to 66% of wet weight by water spraying. At the beginning of composting, the biodegradation of OM by indigenous microorganisms, mesophilic then thermophilic leads to compost self-heating and temperature increase (Haug, 1993). During the first 6 days, in order to observe a natural self-heating and to avoid false heating of the compost, external heating by the reactor double wall was triggered by the monitored internal temperature profile, keeping the temperature of the wall 1 to 2°C below the internal temperature. The wall temperature was then modulated to follow typical temperature profile observed during composting: days 7-8, external heating was progressively raised if necessary to reach 60°C; days 9-11, external heating was kept constant to ensure an internal temperature between 60 and 65°C in order to maintain the thermophilic phase; days 12-41, external heating was gradually reduced to 28°C; days 42-83, composts were moved to the maturation cells and placed in a thermostatic room at $28 \pm 1^\circ\text{C}$. The aeration rates used were half way between the optimal aeration rate of $120 \text{ l h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ DM}$, proposed by Yamada and Kawase (2006) during the composting of sewage sludge with sawdust and the optimal range of 8.5 to

16.6 l h⁻¹ kg⁻¹ DM, proposed by de Guardia et al. (2008) during the composting of sewage sludge with wood chips. In this experiment, during the first 8 days, the airflow was set to 47 l h⁻¹ kg⁻¹ DM of initial composting mixture then was reduced to 29 l h⁻¹ kg⁻¹ DM of initial composting mixture during the 9-41 day period since the microbial activity and thus the O₂ demand were decreasing. During maturation, the cells were opened every 3 days to renew the atmosphere and replace the NaOH traps.

The composting mixtures were sampled three times: at the end of the thermophilic phase (day 13), at the beginning of the maturation phase (day 41) and at the end of the maturation phase (day 83). The entire mixtures were emptied and stirred to ensure homogenization before sampling. On days 13 and 41, distilled water was sprayed onto the compost after sampling to keep the moisture content at 55-70% of wet weight. Leachates were removed on days 13 and 41 and their soluble C contents were analyzed by infrared absorption of C-CO₂ produced after combustion at 680°C (Shimazu TOC, A SI 5000).

Organic matter characterization during composting

The evolution of mass was measured during composting. Initial mixtures were weighed before introduction into the reactors and all 6 composts were weighed before stirring and after sampling, on each sampling date. The mass losses related to sampling were taken into account in the overall mass balance of composting.

All compost samples, feedstock, and initial mixture were dried at 40°C and finely ground to a 1-mm particle size before analysis. Total organic matter (TOM) was determined by loss on ignition at 480°C. Total organic carbon (TOC) and N were determined by elementary microanalysis after combustion on a CHN analyzer (Carlo Erba NA 1500, Italy).

The hot water soluble fraction (W100) was extracted with distilled water at 100°C for 30 min. An additional soluble fraction (SOL) was extracted with a neutral detergent for 1 h (Van Soest and Wine, 1967). The hemicellulose-like (HEM), cellulose-like (CEL) and lignin-like (LIC) fractions were sequentially obtained following the French standard XPU 44-162 (AFNOR, 2005) with a crude fiber extractor (Fibertec 1020, Foss). All fractionations were done on 1 g DM samples using glass crucibles with coarse porosity (40-100 µm). The biochemical fractions are expressed as g 100 g⁻¹ of TOM.

Soil-compost incubations

The biodegradability of feedstock, initial mixture and composts was measured through the organic C mineralized during incubation of soil-organic substrate mixtures under controlled laboratory conditions. The methodology used undergoes standardization in France (AFNOR, in preparation) and made it possible to compare the biodegradability and thus stability of organic samples, in conditions considered as optimal for microflora and in a reference soil. The incubations were performed in 4 replicates, in hermetically closed jars placed at 28 ± 1°C in the dark. The incubated mixtures were made with the equivalent of 25 g of dry soil. The soil came from a field experiment located in

Feucherolles (Parisian Basin) designed to evaluate urban compost environmental impacts (Houot et al., 2002). The soil was a Glossic Luvisol (WRB-FAO classification) with silt loam texture (% dry matter): 76 of silt, 17 of clay, and 0.9 of organic C. All organic samples, dried at 40°C and ground to a 1-mm particle size, were added based on the same amount of organic C (equivalent to 50 mg of TOC added). Mineral N was added at the beginning of the incubations to prevent limited OM decomposition by low mineral N availability. The water content of the mixtures was adjusted to 240 g kg⁻¹ DM with Milli-Q water (Millipore, USA), soil water content equivalent to field capacity, and maintained during the incubation period by adding water when necessary. The mineralized CO₂ was trapped in 10 ml of 0.5 M NaOH replaced after 1, 3, 7, 14, 21, 28, 49, 70, 91 days of incubation. The trapped C-CO₂ was analyzed by continuous flow colorimetric analyzes (Colorimetric Skalar Analyzer, the Netherlands). The kinetics of total mineralized C was calculated by summing the C-CO₂ respired between two sampling dates. Control incubations of soil without organic sample input were carried out to determine native soil organic C mineralization. Consequently, the mineralization of the organic substrates was calculated as the difference between C-CO₂ produced in soil with and without the organic substrate input.

2.4. Results and Discussion

Feedstock materials and initial mixture characterization

The sewage sludge and grass clippings presented the lowest DM content, the largest total N value, as well as the lowest C:N ratio whereas the opposite was observed for branches and privet trimmings (Table 2.1). Mixed leaves showed intermediate characteristics. The C:N ratio of the initial mixture was 15.7, related to the large N supply of sewage sludge and grass clippings. It was lower than the 25 to 35 recommended optimum C:N ratio (Haug, 1993). However, other studies have already used such initial C:N ratio (Bueno et al., 2008; Ponsa et al., 2009).

For sewage sludge and mixed leaves, OM was mainly in the W100 fraction (33 and 32% of TOM, respectively) and in the SOL fraction (34 and 23% of TOM, respectively) while grass clippings were mainly composed of HEM fraction (36% of TOM). The proportion of LIC fraction (24% of TOM) was the highest in branches that also contained a large amount of CEL fraction (38% of TOM). For privet trimmings, OM was mostly in the CEL (30% of TOM) and W100 (25% of TOM) fractions. For the initial mixture, the CEL and W100 fractions were also the largest while the remaining OM was equally distributed within the SOL, HEM, and LIC fractions.

Among the 5 different types of feedstock, grass clippings were the most easily degradable: after 7 days of incubation, 36% of TOC was mineralized while about 30% of TOC was mineralized in the cases of mixed leaves and sewage sludge, and less than 20% of TOC was mineralized for privet trimmings and little branches (Fig. 2.2). After 91 days of incubation, mineralization potentials were not statistically different (ANOVA, P>0.05) for all feedstock materials and varied between 50 and 59% of TOC mineralized. For the initial mixture, 52% of TOC was mineralized after 91 days of incubation.

Table 2.1. Chemical and biochemical characteristics of the feedstock materials.

Organic sample	% wet weight	% dry weight			C:N	% of TOM				
		DM	TOM	TOC		N	W100	SOL	HEM	CEL
Branches	92	96.5	51.0	0.6	86.0	11	8	19	38	24
Sewage sludge	22	68.1	38.1	6.1	6.2	33	34	12	7	14
Grass clippings	24	85.7	45.1	4.3	10.4	22	13	36	23	6
Mixed leaves	43	86.5	44.6	2.3	19.3	32	23	16	14	15
Privet trimmings	58	94.7	48.0	0.8	61.0	25	10	20	30	14

DM, dry matter; TOM, total organic matter; TOC, total organic carbon; N, total N; W100, water soluble fraction at 100°C; SOL, soluble fraction in neutral detergent; HEM, hemicellulose-like fraction; CEL, cellulose-like fraction; LIC, lignin-like fraction.

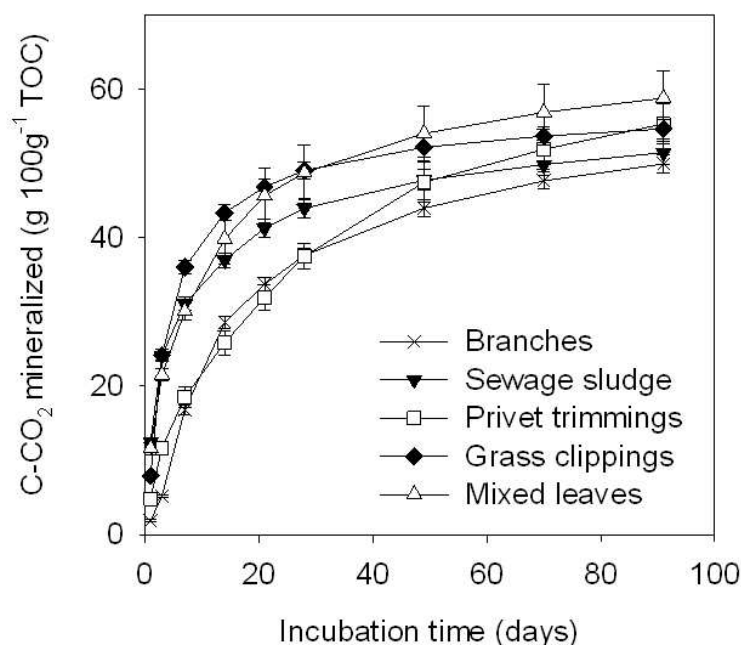


Figure 2.2. Kinetics of organic C mineralization of the feedstock materials during incubation in soil, expressed in $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ of total organic carbon (TOC). Values are means \pm standard errors of four replicated incubations.

Composting process

Concentration in CO_2 and O_2 in the exhaust gas

The O_2 concentration in the outlet gas of composting slightly diminished over the first 2 weeks and remained constant afterwards, providing evidence that composting was carried out under aerobic conditions (Fig. 2.3). Moreover, the composts were turned twice during composting which also ensured aerobic conditions throughout the entire composted mixtures. The CO_2 concentration increased in the outlet gas to reach a peak during the first week then it decreased progressively during

the second week before going up again after sampling on day 13 when the compost was homogenized and humidified. Both the slight decrease in O₂ and the increase in CO₂ concentrations in the reactor exhaust gas observed during the first 2 weeks were the main evidence of the activation of endogenous microbial populations (Körner et al., 2003). Moreover the dynamics of O₂ and CO₂ concentrations in the exhaust gas were very reproducible among the 6 experiments. The microbial activities could not be detected from the CO₂ and O₂ analyses afterwards, most likely because of the important dilution by aeration. Nevertheless, OM degradation continued during the 13-41 day period as illustrated by the evolution of the total DM per reactor which decreased on average from 185 ± 14 to 173 ± 20 g per reactor between these two dates (Table 2.2) and thus attested of microbial activity. During the maturation phase, organic C mineralization remained constant and was similar in all composts (results not shown), confirming that the microbial activity continued in the maturation cells until the end of the process.

Table 2.2. Chemical and biochemical characteristics of the initial mixture and their evolution during composting: mean, standard error and coefficient of variation calculated considering the six replicated composting C1 to C6.

	Initial mixture	Compost sample								
	0 day	13 days			41 days			83 days		
		mean	± sd ^a	CV (%) ^b	mean	± sd	CV (%)	mean	± sd	CV (%)
DM (% wet weight)	37	51 ± 18	36	55 ± 14	25	59 ± 7	11			
TOM (% dry weight)	87.8	82.6 ± 1.2	2	81.6 ± 1.4	2	78.5 ± 1.3	2			
TOC (% dry weight)	45.5	45.5 ± 0.7	1	46.4 ± 1.5	3	43.7 ± 1.0	2			
N (% dry weight)	2.9	3.2 ± 0.2	8	2.9 ± 0.5	17	3.6 ± 0.3	9			
C:N	15.7	14.4 ± 1.3	9	16.8 ± 4.5	27	12.2 ± 1.5	12			
W100 (% of TOM)	25	16 ± 1	6	14 ± 2	13	17 ± 1	6			
SOL (% of TOM)	17	20 ± 3	17	21 ± 2	10	22 ± 4	17			
HEM (% of TOM)	18	12 ± 4	31	11 ± 2	17	11 ± 3	29			
CEL (% of TOM)	23	28 ± 2	7	29 ± 3	10	21 ± 4	19			
LIC (% of TOM)	17	24 ± 1	4	26 ± 1	5	29 ± 3	12			
Total DM per reactor (g)	287	198 ± 26	13	185 ± 14	8	173 ± 20	11			

^aStandard deviation

^bCoefficient of variation

DM, dry matter; TOM, total organic matter; TOC, total organic carbon; N, total; W100, water soluble fraction at 100°C; SOL, soluble fraction in neutral detergent; HEM, hemicellulose-like fraction; CEL, cellulose-like fraction; LIC, lignin-like fraction.

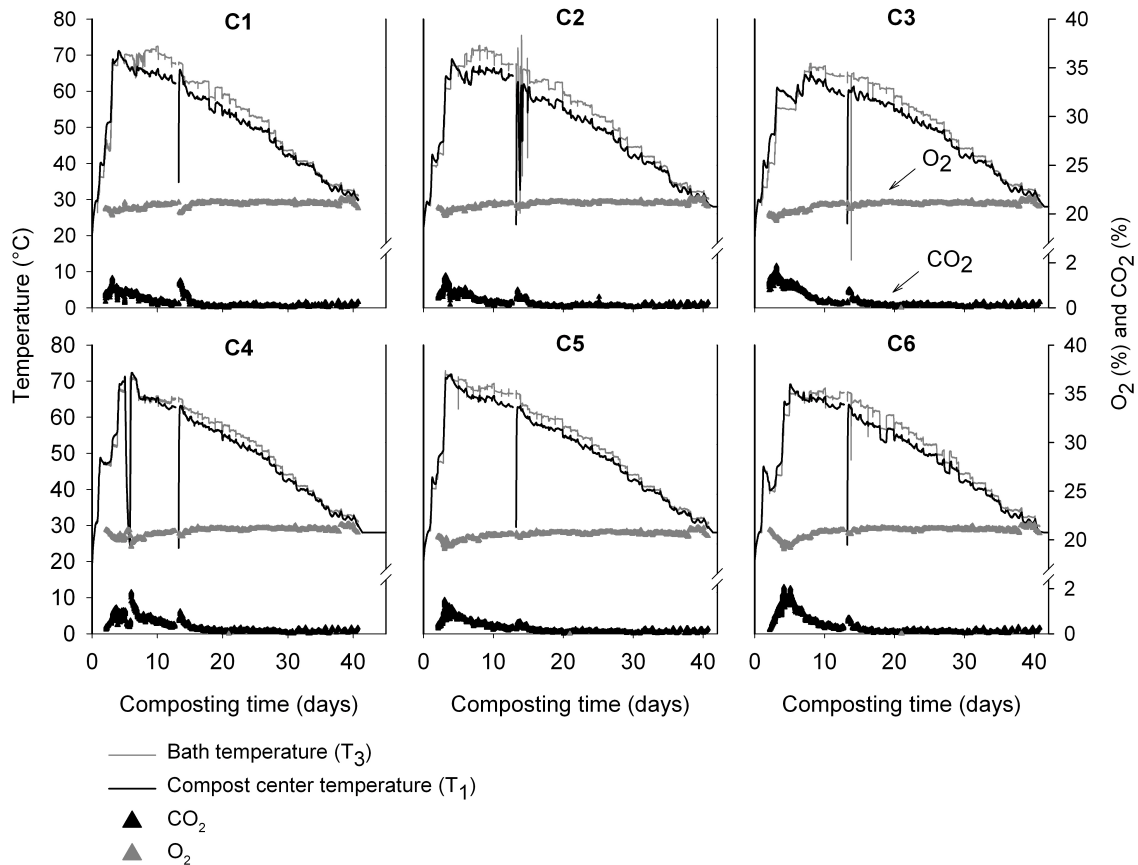


Figure 2.3. Evolution of internal temperature profile ($^{\circ}\text{C}$), per centages of O_2 and CO_2 in the outlet gas flow during the first 41 days of composting in the six composting reactors C1 to C6.

Temperature profiles

The temperature of the composting mixture began to rise soon after the beginning of composting and thermophilic conditions were attained within 2 to 4 days in all experiments (Fig. 2.3). The highest temperatures reached by self-heating of the organic mixtures exceeded 69°C in all reactors, evidencing an increase in biological activity and that thermophilic phase was achieved. The composition of the initial mixture is one of the important ways to control the process (Haug, 1993), in particular *via* its content in nutrients and their accessibility for microorganism growth. In this experiment, the intense microbial activity at the beginning of the process indicated that the initial mixture provided a balanced nutrients supply to feed microorganisms and easily decomposable organic substrates. In a sewage sludge and green waste mixture composted in full-scale experiment, a similar rise in temperature (72°C within 4 days) was observed by Jouraiphy et al. (2005).

The slow and gradual decline in temperature in on-site experiments contrasts with the rapid decrease in temperature profiles generally recorded at small-scale composting. According to Petiot and de Guardia (2004), temperature rapidly drops down in small-size reactors because of the limited quantity of OM in the reactor and high heat losses occurring through the external surface. Because

temperature is an important parameter that affects composting efficiency, once the thermophilic conditions were established, we set the temperature to a given profile in order to approach temperature dynamics in on-site composting. The temperature profile extended the thermophilic stage and guided the dynamics of microbial populations from thermophilic to mesophilic then maturation microorganisms.

Moisture content

Moisture content conditions the composting process. We tried to limit the decrease in moisture content due to the combination of high temperature levels during the thermophilic phase and aeration, by applying water at each sampling date and by humidifying inlet air. The initial moisture content (66% of wet weight) was nevertheless reduced in all experiments to reach a mean moisture content of $41 \pm 7\%$ of wet weight, thus remaining within the optimal moisture conditions over 40% suggested by Haug (1993). Most moisture contents measured at each sampling date were above this level (Table 2.2). The composting efficiency may have been temporarily limited by low moisture content in a few cases, for example during the cooling phase of experiments C1 and C3 or at the end of experiment C3. However, optimal moisture contents were reestablished in all cases after water addition.

Aeration rate

The influence of the aeration rate on the composting process is under debate in the literature. A high aeration rate can dry and cool the composted substrates whereas insufficient aeration leads to anaerobic conditions. A wide range of aeration rates leads to successful composting (Yamada and Kawase, 2006; de Guardia et al., 2008). The aeration rate used in this study (days 1-7, $47 \text{ l h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ DM}$ of initial composting mixture dry weight, and days 8-41, $29 \text{ l h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ DM}$) established aerobic conditions but it may have been too high. If a lower aeration rate had been applied, a weaker drying effect would probably have been observed and CO_2 and O_2 changes in concentration in the exhaust gas (because of microbial activity) would probably have been recorded over a longer period.

Chemical evolution during composting

Dry matter losses were measured in all composting replicates and the final DM content per reactor had a coefficient of variation of 11% which attested of the reproducibility of the experiments (Clark et al., 1977). The DM losses mainly occurred during the first 13 days, with a mean decrease in the initial DM content of $31 \pm 9\%$ (Table 2.2). The mean decrease in DM reached $40 \pm 7\%$ over the entire composting process. This value was similar to other sewage sludge composting on a full-scale composting site over 110 days (Sanchez-Monedero et al., 1999). Similar patterns were observed for TOM, with a loss of $46 \pm 6\%$ in the initial TOM during the overall composting process, while the mineral mass remained steady during composting, between 34 and 40 g per reactor. Total organic carbon loss of $42 \pm 6\%$ of initial TOC at the end of the composting was similar to TOC loss (39%)

observed by Doublet (2008) during the composting of sewage sludge and fresh green waste in 170-l pilot reactors and over an identical period. A normal increase in N content was observed in all runs, due to lower N loss by volatilization compared to TOC loss via mineralization occurring during composting. The decrease in TOC concentration and the increase in N content led to the decrease in the C:N ratio during composting, from 15.7 to a mean of 12.2 ± 1.5 for the 6 replicates. The final C:N ratio had a coefficient of variation of 12% which showed that the chemical evolution among the 6 replicated composting experiments was reproducible. Losses of C within the leachates accounted for 0.1 to 1.6% of the initial TOC and were considered as negligible.

Organic matter stabilization during composting

Microbial degradation of the most easily biodegradable organic compounds led to OM stabilization which was assessed during soil incubation of the compost sampled at different stages of the process. The potential organic C mineralization after 91 days of incubation in soil decreased regularly, the highest values being observed with the initial mixtures (52% of TOC) then progressively decreasing in the composts sampled after 13, 41 and 83 days ($36 \pm 3\%$, $35 \pm 6\%$ and $22 \pm 2\%$ of TOC, respectively; Fig. 2.4).

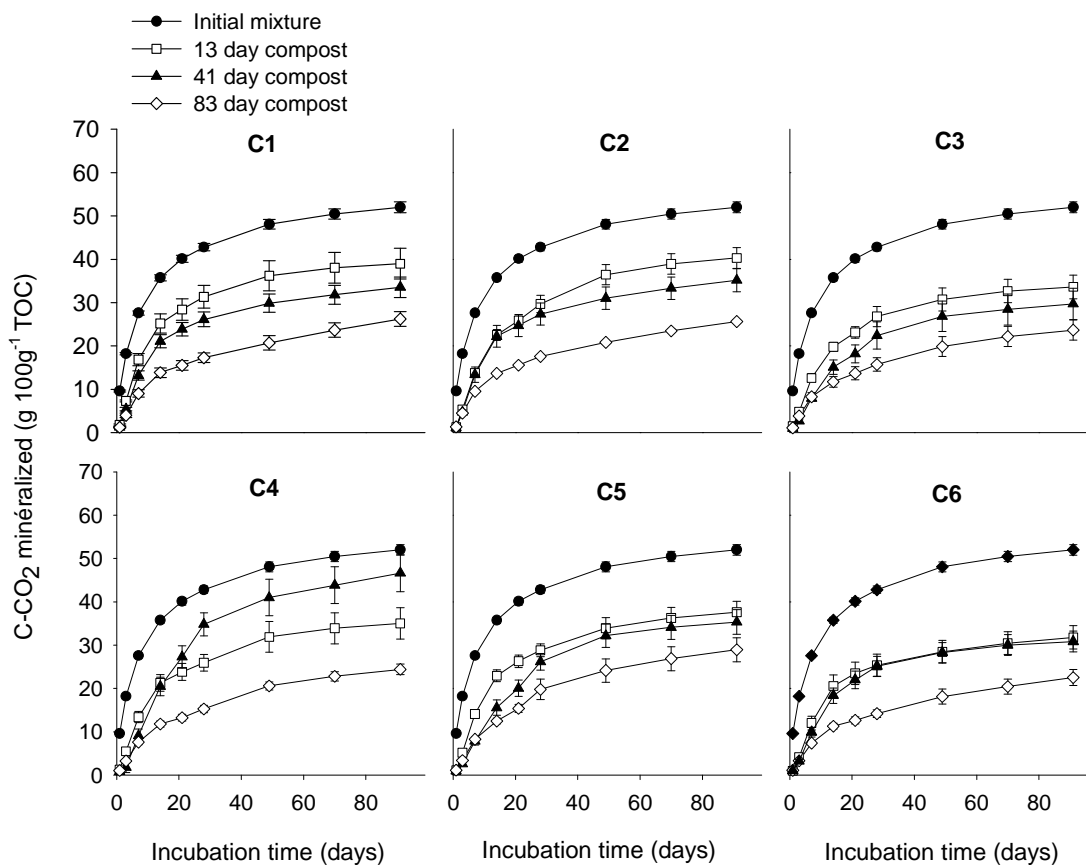


Figure 2.4. Kinetics of organic C mineralization of the initial mixture and of the six composting replicates (C1 to C6) sampled after 13, 41 and 83 days of composting during incubation in soil, expressed in $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ of TOC. Values are means \pm standard errors of four replicated incubations.

The OM stabilization reached in the small-scale pilot for an 83-day composting procedure was in agreement with other experiments with similar composting duration (Bernal et al., 1998; Doublet; 2008). For an industrial sewage sludge and green waste mixture, Francou et al. (2005) showed that compost OM reached stabilization similar to this case with an equivalent process (enforced aeration). The OM stabilization in the small-scale pilot was thus comparable to the one observed in pilots with larger volume or in industrial plants.

Organic matter transformation during composting

The 6 composting replicates showed a similar evolution in the distribution of OM among biochemical fractions, all the coefficient of variation ranging from 6%–19%, except for the evolution of the HEM fraction which was poorly reproducible (Table 2.2). The LIC fraction expressed on the basis of TOM continually rose during composting. The CEL, HEM, as well as the W100 fractions diminished while a slight increase in the SOL fraction occurred. Figure 2.5 shows the mean evolution of the different biochemical fractions expressed in percent of initial TOM. The average losses were 62 ± 5 , 31 ± 17 , 68 ± 7 , 50 ± 11 , $12 \pm 13\%$ of the initial TOM in the biochemical fraction for the W100, SOL, HEM, CEL, and LIC fractions, respectively. The W100 fractions contributed the most to TOM loss (33%), followed by the HEM fractions (26%) and the CEL fractions (25%) and were mainly responsible for the OM stabilization. The SOL and the LIC fractions contributed less than 11 and 4% of the overall TOM loss, respectively. The W100 and HEM fractions rapidly decreased during the first weeks, then remained stable, whereas the decrease in the CEL fraction was slight at the beginning of composting then increased after the 41st day. The SOL fraction first decreased before remaining constant during the later phases of composting, in agreement with Doublet (2008) and Francou et al. (2008). The polysaccharides as well as the proteins, peptides, and amino-sugars extracted in the water soluble fraction corresponded to readily available C and N sources for the microbial biomass (Said-Pullicino et al., 2007) and were degraded first. According to Eiland et al. (2001), xylans and other hemicelluloses components are more easily degraded than cellulose components, and the capacity to degrade hemicelluloses is more widespread amongst microorganisms. The lag phase in the degradation of the CEL fraction has already been observed in various studies (Eiland et al., 2001; Jouraiphy et al., 2005; Doublet, 2008) and is probably explained by the presence of a C source more easily metabolized in the earlier stages of composting (Eiland et al., 2001) and by inhibition of the activity of the microorganisms involved by high temperature (Jouraiphy et al., 2005). The progressive degradation of the HEM and CEL fractions in simple compounds may feed *de novo* the water soluble fraction balancing its decrease by mineralization and explaining the observed relative stability of the fraction (Sanchez-Monedero et al., 1999; Said-Pullicino et al., 2007). This explanation has also been suggested by Francou et al. (2008) concerning the entire Van Soest soluble fraction (including both W100 and SOL). In addition, they mentioned the simultaneous increase in soluble humic substances and the release of soluble constituents of microbial origin that are less biodegradable than soluble constituents from vegetable residues. The LIC fraction tended to slightly decrease or remained stable, evidence of the resistance of this fraction to biodegradation. However, some authors have reported

degradation of the LIC fraction during composting. According to a review by Tuomela et al. (2000), thermophilic microfungi are the most important lignin degraders in a composting environment with an optimal activity around 50 °C. The effect of temperature on lignin degradation has been studied, showing that the duration of the thermophilic phase is crucial for the degradation of lignin during composting. During the composting of sewage sludge and green waste (Jouraiphy et al., 2005) or olive mill waste (Cayuella et al., 2006) on a composting site, a larger extent of the LIC degradation than in this study was observed, explained perhaps by the longer duration of the thermophilic phase in these two studies. Nonetheless, the extent of the LIC fraction degradation in the small-scale pilots was identical to the level reached in 170-l pilots for sewage sludge and green waste mixtures (Doublet, 2008) and a mixture of biowaste and green waste (Francou et al., 2008). In this experiment, the rates of the CEL and the HEM fractions degradations, over 50% of the initial value were very close to the rates observed in other experiments, whatever the given scale of composting (Cayuella et al., 2006; Jouraiphy et al. 2005; Doublet 2008; Albuquerque et al. 2009). The evolution of the LIC:(CEL+HEM) ratio, used as an indicator of the potential resistance to biodegradation of compost OM followed the same pattern as Francou et al. (2008), starting at 0.4 and reaching 0.9 at the end of composting. The OM evolution among the OM fractions is thus consistent with the general evolution of composting in pilots of larger volume, and even in full scale composting plants although the longer thermophilic phase in full-scale experiments could influence the lignin degradation.

The extent of OM degradation and stabilization were similar for the different composting scales. The slow-down of microbial activity because of the shorter thermophilic stage may be compensated in a small-scale pilot by faster OM degradation because of better aeration conditions and/or smaller particle size (Michel et al., 1995). In laboratory pilot experiments, the porosity will be higher than in full-scale ones, leading thus to potentially greater exchanges (Petiot and de Guardia, 2004). Indeed, compaction leads to a reduction in air space (Eftoda and McCartney, 2004) and thus a reduction in oxygen supply that influences microbial activity (McCartney and Chen, 2001). One way to improve the simulation of the process would be to account for the reproduction of physical phenomena and to evaluate their influence on the composting performance.

Moreover, in industrial plants, composts are screened often at the end of the thermophilic phase to homogenize the final product. The screening refuses are re-introduced in new composting mixtures as bulking agents. The screening selects the most stabilized OM by sorting the coarsest non degraded particles. Since the screening refuses of green waste compost were reported to be mainly composed of the CEL and LIC fractions (Doublet, 2008) the screening is expected to accentuate the decrease in these two fractions between the initial mixture and the final screened compost. A screening step was not feasible during such composting in small-scale reactors where low amounts of OM were involved. It thus could be a limitation on the simulation of the industrial composting process at small-scale but it was difficult to evaluate because the screening effect is rarely studied in the literature.

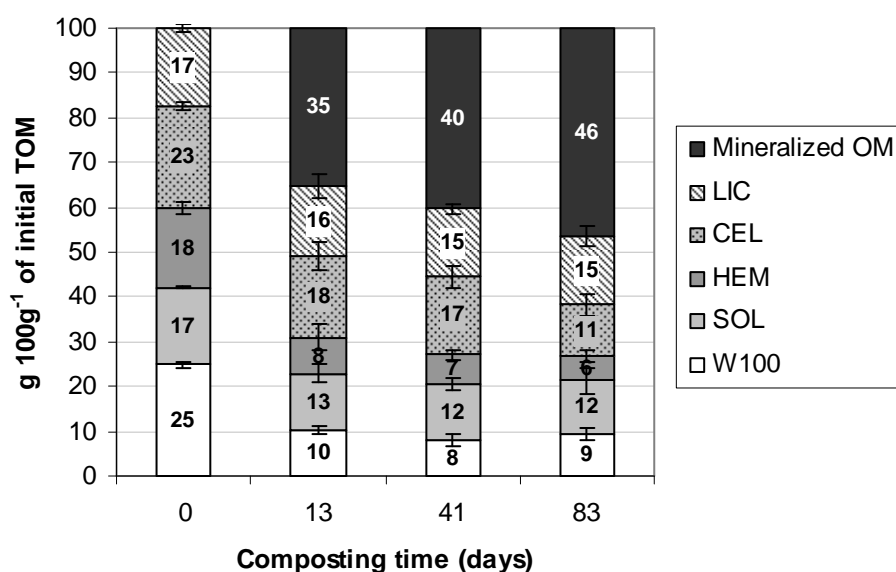


Figure 2.5. Average evolution of the total organic matter (TOM) distribution in the Van Soest fractions for the six composting replicates (C1 to C6), expressed in $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ of initial total matter (TOM). The proportion of mineralized OM was calculated from the mass balance during composting (W100, hot water soluble fraction; SOL, soluble fraction in neutral detergent; HEM, hemicellulose-like fraction; CEL, cellulose-like fraction; LIC, lignin-like fraction). Error bars represent standard deviation.

2.5. Conclusions

The establishment of thermophilic conditions in all small-scale composting replicates succeeded since the highest temperatures reached by self-heating of the organic mixtures exceeded 69°C in all reactors. Moreover, both the O_2 and CO_2 concentration changes in the exhaust gas in the early phases of composting and the CO_2 production attesting of the microbial activity during the maturation ensured good conditions for the microbial successions during composting. The losses in TOM, compost stabilization and evolution of the biochemical fractions were comparable to large pilot or on-site experiments, except for the lignin degradation which was less important in pilots than in full-scale. The shorter thermophilic phase, essential for lignin degradation, and the lack of screening that sorts coarse LIC and CEL-rich fractions may explain the difference. A good reproducibility was found for all 6 replicates, with coefficients of variation lower than 19%, except for the HEM evolution. We therefore conclude that the small-scale compost reactor system could be used to simulate composting, at a size compatible with the use of radiolabeled contaminants.

Acknowledgements

This work was financed by ADEME (French Environment and Energy Management Agency) and INRA (French National Institute for Agricultural Research). The experiments were backed by Veolia

Environment, Research, and Development. We would like to thank Christophe Labat and Guillaume Bodineau for their help in the set up of the experimental experiment, Valérie Bergheaud and Valérie Dumény for their assistance for sampling and Véronique Etievant for her collaboration in the laboratory analyses. We would like to thank Suzette Tanis-Plant for discussions and editorial advice in English.

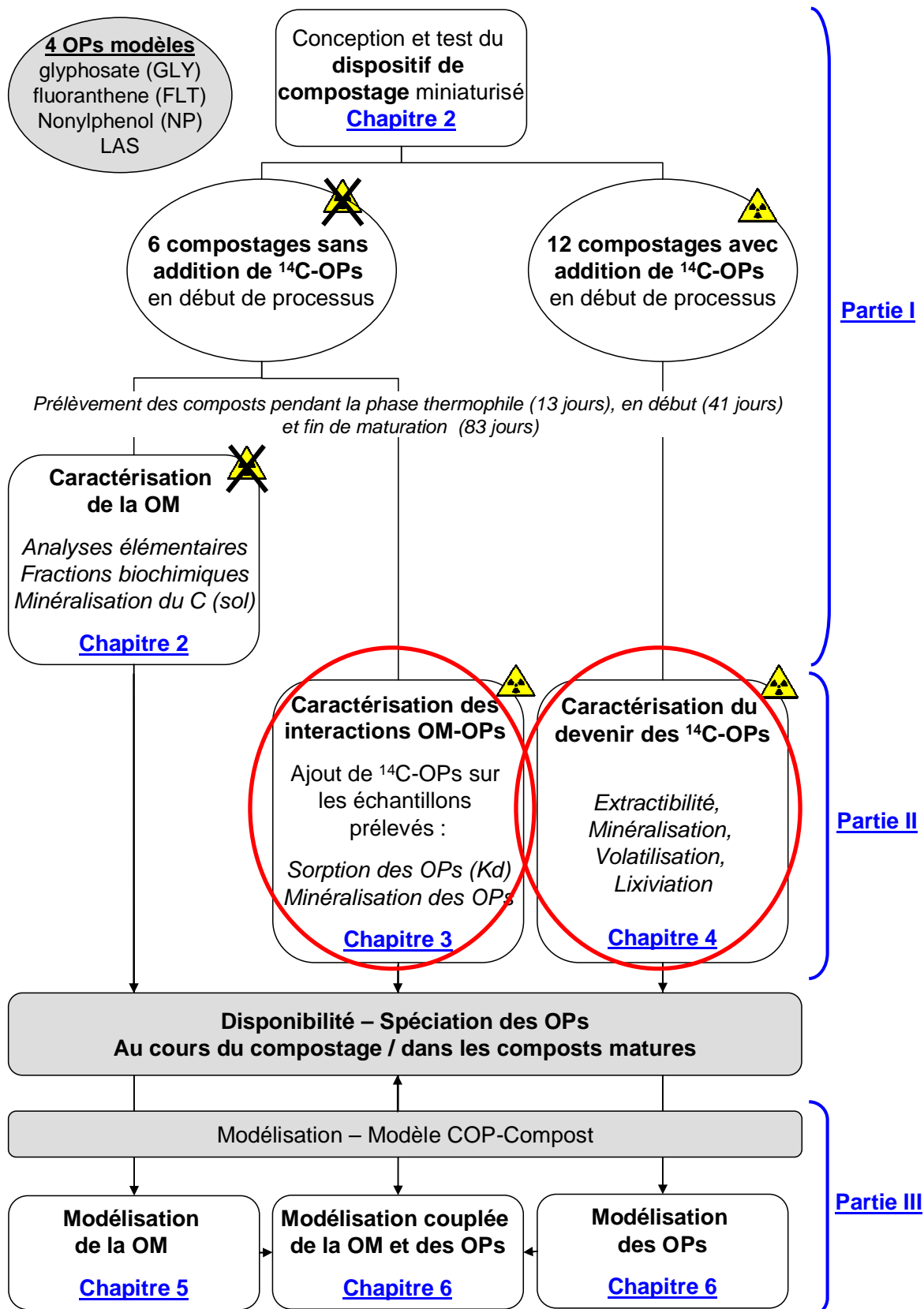
2.6. References

- AFNOR, 2005. Norme Française NFU 44-162. Amendements organiques et supports de culture – Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique. AFNOR, Paris, France.
- AFNOR, in preparation. Norme Française NFU 44-163. Amendements organiques et supports de culture – Détermination du potentiel de minéralisation du carbone et de l'azote. AFNOR, Paris, France.
- Albuquerque, J.A., Gonzalez, J., Tortosa, G., Baddi, G.A., Cegarra, J., 2009. Evaluation of "alperujo" composting based on organic matter degradation, humification and compost quality. *Biodegradation* 20, 257-270.
- Annabi, M., Houot, S., Francou, C., Poitrenaud, M., Bissonnais, Y.I., 2007. Soil aggregate stability improvement with urban composts of different maturities. *Soil Science Society of America Journal* 71, 413-423.
- Bernal, M.P., Sánchez-Monedero, M.A., Paredes, C., Roig, A., 1998. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 69, 175-189.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Furrer, R., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J., 2005. Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - A review of field studies. *Journal of Environmental Quality* 34, 735-760.
- Bueno, P., Tapias, R., López, F., Díaz, M.J., 2008. Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting. *Bioresource Technology* 99, 5069-5077.
- Cayueta, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., 2006. Evaluation of two different aeration systems for composting two-phase olive mill wastes. *Process Biochemistry* 41, 616-623.
- Clapp, C.E., Hayes, M.H.B., Ciavatta, C., 2007. Organic wastes in soils: Biogeochemical and environmental aspects. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1239-1243.
- Clark, C.S., Buckingham, C.O., Bone, D.H., Clark, R.H., 1977. Laboratory Scale Composting - Techniques. *Journal of the Environmental Engineering Division-Asce* 103, 893-906.
- Doublet, J., 2008. Influence du co-substrat carboné sur la nature des matières organiques et les formes d'azote des composts de boue ; conséquences sur la disponibilité de cet azote. Dissertation. AgroParisTech, Paris, France.

- de Guardia, A., Petiot, C., Rogeau, D., 2008. Influence of aeration rate and biodegradability fractionation on composting kinetics. *Waste Management* 28, 73-84.
- Eftoda, G., McCartney, D., 2004. Determining the critical bulking agent requirement for municipal biosolids composting. *Compost Science & Utilization* 12, 208-218.
- Eiland, F., Leth, M., Klamer, M., Lind, A.M., Jensen, H.E.K., Iversen, J.J.L., 2001. C and N turnover and lignocellulose degradation during composting of *Miscanthus* straw and liquid pig manure. *Compost Science & Utilization* 9, 186-196.
- Francou, C., Linères, M., Derenne, S., Le Villio-Poitrenaud, M.L., Houot, S., 2008. Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. *Bioresource Technology* 99, 8926-8934.
- Francou, C., Le Villio-Poitrenaud, M., Houot, S., 2005. Stabilization of organic matter during composting: influence of process and feedstocks. *Compost Science & Utilization* 13, 72-83.
- Haug, R.T., 1993. *The practical handbook of compost engineering*, Lewis Publishers (Eds.), Boca Raton, USA.
- Houot, S., Clergeot, D., Michelin, J., Francou, C., Bourgeois, S., Caria, G., Ciesielki, H., 2002. Agronomic value and environmental impacts of urban composts used in agriculture. In: Insam, H., et al. (Eds.), *Microbiology of composting*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Hu, Z., Lane, R., Wen, Z., 2009. Composting clam processing wastes in a laboratory- and pilot-scale in-vessel system. *Waste Management* 29, 180-185.
- Jouraphy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J.-C., Hafidi, M., 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 101-108.
- Körner, I., Braukmeier, J., Herrenklage, J., Leikam, K., Ritzkowski, M., Schlegelmilch, M., Stegmann, R., 2003. Investigation and optimization of composting processes--test systems and practical examples. *Waste Management* 23, 17-26.
- Kupper, T., Bucheli, T.D., Brändli, R.C., Ortelli, D., Edder, P., 2008. Dissipation of pesticides during composting and anaerobic digestion of source-separated organic waste at full-scale plants. *Bioresource Technology* 99, 7988-7994.
- Loveland, P., Webb, J., 2003. Is there a critical level of organic matter in the agricultural soils of temperate regions: a review. *Soil & Tillage Research* 70, 1-18.
- Marmo, L., Feix, I., Bourmeau, E., Amlinger, F., Bannick, C.G., De Neve, S., Favoino, E., Gendebien, A., Gibert, J., Givélet, M., Leifert, I., Morris, R., Rodriguez Cruz, A., Ruck, F., Siebert, S., Tittarelli, F., 2004. Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection. Volume - III. Organic matter and biodiversity. Taskgroup 4 on Exogenous Organic Matter. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

- McCartney, D., Chen, H., 2001. Using a biocell to measure effect of compressive settlement on free air space and microbial activity in windrow composting. *Compost Science & Utilization* 9, 285-302.
- Michel, F.C., Jr., Reddy, C.A., Forney, L.J., 1995. Microbial degradation and humification of the lawn care pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid during the composting of yard trimmings. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 2566-2571.
- Miller, F.C., 1996. Heat evolution during composting of sewage sludge. In: de Bertodi, M., et al., (Eds), *The science of composting*. Blackie Academic & Professional, London, England.
- Petiot, C., de Guardia, A., 2004. Composting in a laboratory reactor: a review. *Compost Science & Utilization* 12, 69-79.
- Ponsá, S., Pagans, E., Sánchez, A., 2009. Composting of dewatered wastewater sludge with various ratios of pruning waste used as a bulking agent and monitored by respirometer. *Biosystems Engineering* 102, 433-443.
- Pourcher, A.M., Morand, P., Picard-Bonnaud, F., Billaudel, S., Monpoeho, S., Federighi, M., Ferré, V., Moguedet, G., 2005. Decrease of enteric micro-organisms from rural sewage sludge during their composting in straw mixture. *Journal of Applied Microbiology* 99, 528-539.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology* 98, 1822-1831.
- Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cegarra, J., Bernal, M.P., 1999. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. *Bioresource Technology* 70, 193-201.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M., 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology* 72, 169-183.
- Van Soest, P.J., Wine, R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 50, 50-55.
- Vinnerås, B., Björklund, A., Jönsson, H., 2003. Thermal composting of faecal matter as treatment and possible disinfection method-laboratory-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technology* 88, 47-54.
- Yamada, Y., Kawase, Y., 2006. Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption. *Waste Management* 26, 49-61.

**PARTIE II. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU
COMPORTEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES AU
COURS DU COMPOSTAGE**



Place des chapitres 3 et 4 dans le travail de thèse

Chapitre 3. Sorption et minéralisation des polluants organiques aux différents stades du compostage

Sorption and mineralization of organic pollutants during different stages of composting

G. Lashermes, S. Houot, E. Barriuso*

INRA (French National Institute for Agricultural Research)-AgroParisTech, UMR1091, Environment and Arable Corps, 78850 Thiverval-Grignon, France

*Corresponding author

Manuscrit publié dans *Chemosphere* :

Lashermes, G., Houot, S., Barriuso, E., 2010. Sorption and mineralization of organic pollutants during different stages of composting. Chemosphere 79, 455-462.

3.1. Abstract

The organic pollutant (OP) content is a key factor when determining compost quality. The OPs present in feedstock materials may either be degraded during composting or stabilized in the compost by sorption interactions with organic matter (OM), which may reduce the availability of OP to microorganism degradation. It is particularly important to identify the key stages during composting that are involved in OP mineralization so as to be able to optimize the composting process and determine whether OP sorption on OM is a limiting factor to OP mineralization. Four ¹⁴C-labeled OPs were used during the study: a polycyclic aromatic hydrocarbon (fluoranthene), two surfactants (4-n-nonylphenol – NP and sodium linear dodecylbenzene sulfonate - LAS) and a herbicide (glyphosate). The potential for compost microflora to degrade OP, and compost sorption properties, were characterized at different stages of composting. The highest levels of LAS and glyphosate mineralization were found during the thermophilic stage, at the beginning of maturation for NP and at the end of maturation for fluoranthene. A specific microflora was probably involved in the biodegradation of fluoranthene while NP, LAS and glyphosate mineralization were linked to total microbial activity. OP sorption on compost was linked to their hydrophobicity, decreasing in the order: fluoranthene > NP > LAS > glyphosate. Moreover, sorption decreased as compost maturity increased, except for glyphosate. The sorption coefficients were positively correlated to mineralization kinetics

parameters for NP, LAS and glyphosate, suggesting a positive effect of sorption on increasing mineralization rates.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Fluoranthene, Linear alkylbenzene sulfonates (LAS), Nonylphenol (NP), Glyphosate

3.2. Introduction

Composting is a widely employed treatment for organic waste, but composts may contain organic pollutants (OPs) (Brändli et al., 2005; Das and Xia, 2008; Puglisi et al., 2009). So that composting can be maintained as a method to recycle waste organic matter, OP concentrations need to be minimized. Because of their physical and chemical properties, OPs can be either degraded through the microbial activity that develops during composting or be sorbed onto waste organic matter (OM). OP speciation in composts includes different extractable forms and non-extractable residues that remain in the compost after standard chemical extraction (Barriuso et al., 2008). Numerous studies have reported the dissipation of OPs during composting, including that of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Brändli et al., 2005), pesticides (Vischetti et al., 2008), sodium linear alkylbenzene sulfonate (LAS) and 4-n-nonylphenol (NP) (Pakou et al., 2009). Because the dissipations thus measured may correspond to both OP mineralization and the formation of non-extractable residues, it is necessary to use ^{14}C -labeled OP in order to make a distinction between these two phenomena.

During composting, successive microbial populations colonize the compost, modifying the mineralization potential of OPs. Indeed, a considerable mineralization of ^{14}C -labeled pyrene was shown to be achieved with mature compost, whereas no mineralization was observed with compost sampled during the thermophilic stage and incubated at thermophilic temperatures (Haderlein et al., 2006). In parallel, organic waste can sorb OP, although this is dependent on their surface properties and organic nature. Sorption properties have been shown to be higher for mature compost than for an initial mixture of fresh organic residues (Benoit et al., 1996). Sorption determines the distribution of OP between the solid and liquid phases. If the OP available for microorganism degradation is the fraction present in the liquid phase, sorption may reduce OP availability and thus potentially limit biodegradation (Wauchope et al., 2002).

There is a need for greater knowledge on the mineralization potential of OPs during composting. It is particularly important to identify the key composting stages involved in OP mineralization so that the process can be optimized and it can be determined whether OP sorption on OM is a potential limiting factor to OP mineralization.

The aim of the present work was to characterize the mineralization potential of ^{14}C -labeled OP and sorption with respect to OM in a compost made up of sewage sludge and green waste and sampled at different stages of composting. Four ^{14}C -labeled OPs were used, being representative of some of the major OP groups detected in composts such as PAHs (fluoranthene), surfactants (NP and LAS) (Brändli et al., 2005) and a widely-employed herbicide (glyphosate), the presence and behavior of

which have been little investigated in compost (Büyüksönmez et al., 2000), although it may be carried by sewage sludge or green waste previously treated with glyphosate. The results were then discussed in order to highlight the principal stages of compost maturity related to the mineralization of each OP, and to determine whether mineralization is or is not limited by sorption.

3.3. Materials and Methods

3.3.1. Composting procedure

Sewage sludge, branches, grass clippings, hedge trimmings and leaves were mixed to make up the initial mixture, at respective proportions of 20%, 25%, 15%, 20%, and 20% of the total dry mass (DM). Branches were cut to a length of 4 cm, and both leaves and hedge trimmings were roughly ground to centimetric size. The composting system comprised six small-scale, 4-L glass reactors for the early phases of composting then 21-L glass cells for the maturation phase, used to perform six composting replicates (batches C1 to C6). During the early phases of composting, the small-scale reactor was supplied with warm humidified air at a rate of 8 to 13 L h⁻¹. The temperature of the reactor wall was maintained at 1 °C to 2 °C below the internal temperature of the compost during the first 6 d to accompany compost self-heating. The wall temperature was then modulated to follow the typical temperature profile observed during composting. After 41 d, the composts were moved to the maturation cells and placed in a thermostatic room at 28 ± 1 °C for a further 42 d (making a total of 83 d of composting). O₂ and CO₂ levels in the exhaust gas, and the temperature in the reactors, were monitored continuously. The composting mixtures were sampled three times: at the end of the thermophilic phase (d 13), at the beginning of the maturation phase (d 41) and at the end of the maturation phase (d 83). All mixtures were emptied and stirred to ensure homogenization before sampling. The total organic C and N contents were measured; biochemical fractionation according to the French standard XPU 44-162 (AFNOR, 2005) was used to quantify the hot water soluble fraction (W100), the neutral detergent soluble fraction (SOL), and the hemicellulose-like, cellulose-like and lignin-like fractions.

3.3.2. Organic pollutant solutions

[3C-ring-¹⁴C] fluoranthene (specific activity: 1665 MBq mmol⁻¹, 98.3% purity) and [methyl-¹⁴C] N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) (specific activity: 81.4 MBq mmol⁻¹, 93.8% purity) were purchased from Sigma Chemicals (St. Louis, USA), [U-ring-¹⁴C] 4-n-nonylphenol (specific activity: 1924 MBq mmol⁻¹, 99% purity) from ARC-900 (St. Louis, USA), and [U-ring-¹⁴C] sodium linear dodecylbenzene sulfonate (specific activity: 230.9 MBq mmol⁻¹, 92.7% purity) from Izotop (Budapest, Hungary). Non-labeled fluoranthene (99% purity), NP (99.5% purity), LAS (79.9 % purity, homolog C10 to C13), and glyphosate (98% purity) were obtained from Sigma Chemicals (St. Louis, USA), Interchim (Montluçon, France), Sasol (Marl, Germany), and CIL (Sainte-Foy-la-Grande, France), respectively. The ¹⁴C-OP solutions were prepared by isotopic dilution with non-labeled OP; however, the glyphosate solution for incubation experiments was prepared using only ¹⁴C-labeled material. The

initial solutions of ^{14}C -labeled LAS and glyphosate were prepared using MilliQ water (Millipore, Molsheim, France), while methanol was used for NP and fluoranthene because of their poor solubility in water.

For sorption experiments, solutions of all ^{14}C -OPs were prepared in MilliQ water. Because the initial fluoranthene and NP solutions had been prepared using methanol, the final solutions contained 0.003% and 0.067% of methanol, respectively. The final concentrations of the fluoranthene, NP, LAS and glyphosate solutions were respectively 0.1, 3.1, 175, and 0.2 mg L^{-1} and they contained 370, 306, 338 and 333 MBq L^{-1} .

For incubation experiments, small volumes of solution were applied on the composts, leading to solubility problems for NP and fluoranthene. The LAS and glyphosate solutions applied were prepared in MilliQ water, while those of NP and fluoranthene were in a 30/70 methanol/water mixture (v/v). The final concentrations of the fluoranthene, NP, LAS and glyphosate solutions were 10.3, 754, 13000, and 15.0 mg L^{-1} and contained 64600, 68500, 26000 and 19100 MBq L^{-1} , respectively.

3.3.3. Sorption characterization

The sorption of OPs on composts was characterized by calculating sorption coefficients, K_d . This experiment was performed on individual fresh samples of the feedstock materials, the initial mixture, and homogenized compost samples. Average sample weights were 1.0 ± 0.2 g DM. Each measurement corresponded to five replicates. The equivalent OP concentrations in compost samples (expressed in mg kg^{-1} DM) were: 2.0, 46.4, 2740 and 3.6 for fluoranthene, NP, LAS and glyphosate, respectively. Fifteen milliliters of each ^{14}C -OP solution prepared for the sorption experiments were added to the compost samples in glass tubes which were then shaken for 24 h at 20 °C, in the dark, and centrifuged for 10 min at 5500 g. The final concentrations of ^{14}C -OP in the supernatants were determined by liquid scintillation counting (Tri-Carb 2100 TR, Perkin Elmer Ins., Courtabeuf, France) using Ultima Gold XR (Packard) as the scintillation cocktail. Blanks were performed using ^{14}C -OP solutions containing no organic sorbents; the reductions in solution concentrations achieved by sorption on glass tubes and Teflon caps (as a percentage of the initial ^{14}C -OP) were 12, 21, 4 and 4 for fluoranthene, NP, LAS, and glyphosate, respectively. The amount of ^{14}C -OP sorbed on a compost sample (Q_s in mg kg^{-1} DM) was calculated from the difference in concentration between the initial OP solution and the corresponding centrifuged supernatant after 24 h of equilibration. The K_d (in L kg^{-1} DM) was determined as $K_d = Q_s C_e^{-1}$ where C_e (in mg L^{-1}) was the OP concentration in the supernatant solution after equilibration.

3.3.4. Evaluation of ^{14}C -OP mineralization during incubation in compost

The mineralization of ^{14}C -labeled OP was measured during incubation in fresh homogenized compost samples. Compost samples with an average weight of 1.5 ± 0.4 g DM were placed in 500-mL hermetic jars. For all OPs, 0.3 mL of the ^{14}C -labeled OP solution was sprayed onto the compost sample. The

¹⁴C-OP solutions had adequate concentrations to enable OP concentrations similar to those used in the sorption experiments; the OP concentrations were (mg kg⁻¹ DM) 2.1, 47.5, 2870 and 3.7 for fluoranthene, NP, LAS and glyphosate, respectively. Compost moisture was then adjusted on average to 61 ± 9% by the addition of MilliQ water. One vial containing 3 mL of 2 M NaOH was placed in each jar to trap the ¹⁴CO₂ produced and another containing 10 mL of water to maintain a constant relative humidity. Incubation experiments were performed in the dark for 92 d. Composts sampled at the thermophilic stage after 13 d of composting were incubated at 50 ± 1 °C while those sampled after 41 d (at the beginning of the maturation stage), and after 83 d (at the end of maturation) were incubated at 28 ± 1 °C. During incubation, compost moisture was adjusted periodically by weighing each jar and adding the required amount of MilliQ water. The incubations were performed in triplicate for each compost sample. The NaOH traps were replaced periodically and analyzed for ¹⁴C-CO₂ concentrations by liquid scintillation counting after the addition of 10 mL of the scintillation cocktail.

The mineralization kinetics were described using a two-compartment model (Benoit et al., 1999):

$$P(t) = P_1(1 - e^{-k_1 t}) + k_2 t \quad (1)$$

where $P(t)$ is the total mineralized ¹⁴C-CO₂ at time t , expressed as a percentage of initial ¹⁴C. The equation includes two compartments: a degradable pool, P_1 , which rapidly mineralizes following the first-order kinetic with a mineralization rate of k_1 , and a second less degradable pool which slowly mineralizes following a linear rate of k_2 . The model was fitted to the experimental data through nonlinear regression using the Marquardt-Levenberg algorithm of Sigmaplot 11.0[®] software.

3.3.5. Statistical analysis

Outliers were removed from the analytical replicates using the Dixon test. Variance homogeneity was checked with the Levene test on the mineralization potential of OP during 92-d incubations and K_d values prior to the performance of ANOVA and LSD ($P < 0.05$) test to evaluate the effect of compost maturity on the parameters measured. Pearson's correlations were also calculated between the biochemical properties, K_d , and kinetic parameters. All statistical analyses were performed using XLStat software.

3.4. Results and Discussion

3.4.1. Changes in organic matter characteristics during composting

The C:N ratio decreased during composting (Table 3.1). The lignin-like and SOL fractions increased whereas the cellulose-like, hemicellulose-like and W100 fractions decreased. The labile fraction of compost OM, evaluated through the measurement of C mineralization during 91-d incubations in soil, decreased during composting, thus confirming a satisfactory composting process.

3.4.2. Sorption of organic pollutants on feedstock materials and the initial mixture

For fluoranthene, NP and LAS, the sorption coefficient K_d was higher for grass clippings, mixed leaves and hedge trimmings than for sewage sludge and branches (Table 3.2). Glyphosate presented the lowest sorption, which was higher for sewage sludge and grass clippings than for other materials. K_d replicates were homogeneous for sludge, but the standard error represented 10-15% of the mean for branches, grass clippings and mixed leaves because of the heterogeneity of these materials. For LAS, the standard error for hedge trimmings reached 112% of the mean K_d value, which was indeed very high. The sorption values for NP on sewage sludge were in agreement with those found by Ivashechkin et al. (2004). The sorption coefficients of OPs in the initial mixture, calculated as the sum of the K_d values of separate feedstock materials balanced against the proportion of each feedstock in the initial mixture and expressed as $L\ kg^{-1}\ DM$ were: 480 ± 36 for fluoranthene, 397 ± 42 for NP, 832 ± 574 for LAS and 4 ± 0 for glyphosate. The calculated and measured K_d values were within the same range for fluoranthene and NP but the comparison was uncertain in the case of LAS because of the influence of hedge trimmings sorption on the calculation (Table 3.2). For¹ glyphosate, the measured K_d value of the initial mixture was higher than the calculated value, suggesting that the most strongly sorbing component could influence the sorption properties of the initial compost mixture.

The K_d values obtained for glyphosate with compost samples were lower than those found in soil by Mamy and Barriuso (2005). In the soil, clay, oxides and hydroxides are strong sorbents for glyphosate (Morillo et al., 2000), and stronger than OM on which glyphosate sorption may be weak (de Jonge et al., 2001).

The gradation observed for K_d measurements for the different OPs (fluoranthene > NP > LAS > glyphosate) potentially indicated an inverse relation with their availability for microbial degradation (Wauchope et al., 2002). The strength of sorption is also related to water solubility (S_w) and hydrophobicity, estimated by the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) (Sabljčić et al., 1995). For compounds with low S_w and high K_{ow} values, OM is probably the main sorbent because sorption measurements are performed using water solutions and hydrophobic interactions are the driving force. This was the case for fluoranthene ($S_w = 0.26\ mg\ L^{-1}$, $\log K_{ow} = 5.16$; PHYSPROP database). Inversely, the low sorption of glyphosate was related to its high water solubility and low K_{ow} ($S_w = 10500\ mg\ L^{-1}$, $\log K_{ow} = -3.4$) and the absence of mineral compounds with positive charges. The two surfactants have ambivalent properties, with both hydrophilic and hydrophobic parts in their molecule, with NP having lower a S_w and higher K_{ow} ($S_w = 7\ mg\ L^{-1}$, $\log K_{ow} = 5.76$) than LAS ($S_w = 25\ 10^4\ mg\ L^{-1}$, $K_{ow} = 1.23-2.73$).

¹ Cette version a été corrigée par rapport à la version publiée.

Table 3.1. Dry matter content of compost samples, change in total organic matter and its distribution within the biochemical fractions, and change in total organic carbon, nitrogen and the labile pool of organic C during composting. Experimental values for the initial mixture (d 0) and the average of six composting replicates for composts sampled after 13, 41, and 83 d of composting.

Sampling day	d 0	d 13	d 41	d 83
DM ^a (% of WW)	37	51 ± 18	55 ± 14	59 ± 7
TOM (% of DM ^a .)	87.8	82.6 ± 1.2	81.6 ± 1.4	78.5 ± 1.3
W100 (% of TOM)	24.8	16.0 ± 1.0	13.6 ± 1.8	17.4 ± 1.0
SOL (% of TOM)	17.3	19.8 ± 3.3	20.6 ± 2.1	21.9 ± 3.7
HEM (% of TOM)	17.7	12.1 ± 3.7	11.2 ± 1.9	10.8 ± 3.2
CEL (% of TOM)	22.8	28.1 ± 2.0	28.9 ± 3.0	21.1 ± 4.0
LIC (% of TOM)	17.5	24.1 ± 1.0	25.6 ± 1.4	28.8 ± 3.3
TOC (% of DM)	45.5	45.5 ± 0.7	46.4 ± 1.5	43.7 ± 1.0
N (% of DM)	2.9	3.2 ± 0.2	2.9 ± 0.5	3.6 ± 0.3
C:N	15.7	14.4 ± 1.3	12.2 ± 4.5	12.2 ± 1.5
Labile C (% of TOC)	52.0	36.2 ± 3.3	35.2 ± 6.1	21.6 ± 2.3

^abefore water addition

TOM, total organic matter; W100, hot water soluble fraction; SOL, soluble fraction in neutral detergent; HEM, hemicellulose-like fraction; CEL, cellulose-like fraction; LIC, lignin-like fraction; TOC, total organic carbon; DM, dry matter; N, total nitrogen; Labile C, C mineralized after 91-d incubation in soil; WW, wet weight.

3.4.3. Change in sorption properties with compost maturity

The sorption capacities of compost for fluoranthene, NP and LAS tended to decrease during composting (Table 3.2). Glyphosate sorption tended to increase then diminish again to reach a level at the end similar to that at the beginning of composting. All changes in K_d were statistically significant except for fluoranthene ($P < 0.05$). Analytical variability was considerable in the initial mixture (with a standard error of approximately 40% of the mean) and decreased progressively with compost maturity, probably because of homogenization of the substrate during composting. Moreover, the sorption coefficients (K_d) were negatively correlated to the lignin-like fraction in compost OM for fluoranthene, NP and LAS ($r = -0.82$, $P < 0.05$; $r = -0.91$, $P < 0.05$; $r = -0.97$, $P < 0.01$, respectively) and positively correlated to the hemicellulose-like fraction ($r = 0.97$, $P < 0.01$; $r = 0.88$, $P < 0.05$; $r = 0.97$, $P < 0.001$, respectively). For glyphosate, K_d was only positively correlated to the cellulose-like fraction ($r = 0.93$, $P < 0.01$).

Our results showed that sorption of OPs on compost changed during composting in relation to OM transformation. Benoit et al. (1996) established that the sorption of pesticides was higher on composted than on non-composted straws. Since composted straw has a larger proportion of lignin because of its selective preservation during OM decomposition, it was proposed that lignin was responsible for this higher level of sorption. Indeed, lignin may have stronger sorption properties when compared to cellulose (Xing et al., 1994). According to our results, the increase in the lignin-like fraction was somewhat negatively correlated with sorption. The chemical nature of the lignin-like fraction measured during this study may have differed from the lignin used in other studies and thus explains this difference. More generally, the high sorption capacities of lignins are usually associated

with their low polarity and high aromaticity (Xing et al., 1994). However, components rich in aliphatic structures and with poor aromaticity have also been found to exhibit higher K_d values for PAHs than components rich in aromatic structures (Chefetz et al., 2000) and enrichment in aromatic carbon does not always lead to an increase in the K_d values for PAHs (Simpson et al., 2003). Since immature composts are known to contain higher levels of aliphatic components than mature composts (Smidt and Meissl, 2007), this could explain why, during the early phases of composting, organic material exhibited higher sorption capacities.

Table 3.2. Sorption coefficients (K_d) of fluoranthene, NP, LAS, and glyphosate measured on five replicates of fresh samples of feedstock materials, initial mixture and composts sampled after 13, 41, and 83 d of composting. K_d values for fluoranthene and NP were measured on batches C1 to C3, K_d values for LAS and glyphosate on batches C4 to C6.

		K_d (L kg ⁻¹ DM)			
Feedstock materials		Fluoranthene	4-n-Nonylphenol	LAS	Glyphosate
Branches		248 ± 34 ^a	132 ± 3	60 ± 21	-1 ± 0
Sewage sludge		231 ± 5	114 ± 4	196 ± 4	15 ± 1
Hedge trimmings		442 ± 54	239 ± 66	2561 ± 2869	1 ± 0
Grass clippings		989 ± 171	1025 ± 218	1014 ± 107	3 ± 0
Mixed leaves		673 ± 105	700 ± 113	569 ± 100	1 ± 0
Initial mixture		311 ± 186	293 ± 171	185 ± 63	8 ± 1
Compost	Sampling day				
C1 or C4	d 13	380 ± 64	283 ± 36	112 ± 49	17 ± 5
C2 or C5		251 ± 69	224 ± 81	90 ± 40	17 ± 7
C3 or C6		199 ± 129	98 ± 13	75 ± 14	8 ± 1
C1 or C4	d 41	252 ± 70	164 ± 35	80 ± 21	12 ± 1
C2 or C5		257 ± 37	110 ± 13	88 ± 19	13 ± 5
C3 or C6		246 ± 9	74 ± 9	85 ± 15	12 ± 4
C1 or C4	d 83	260 ± 14	121 ± 16	57 ± 12	6 ± 1
C2 or C5		263 ± 5	112 ± 28	62 ± 16	10 ± 2
C3 or C6		172 ± 15	55 ± 10	78 ± 8	7 ± 1

^aStandard errors of the experimental values of five replicates.

3.4.4. Change in the mineralization potential of OPs during composting

The kinetics of OP mineralization in composts during incubation are shown in Fig. 3.1, and the parameters of fitted two-compartment mineralization kinetics in Table 3.3. The results were reproducible in the three replicated incubations for each compost sample and they were also reproducible in the three composting replicates, except for fluoranthene during incubation with mature composts. LAS was the most biodegradable OP, with an average maximal mineralization recorded during 92-d incubation in compost of 60% of initial ¹⁴C, followed by NP (56%), glyphosate (33%), and fluoranthene (21%). Because the OPs were ¹⁴C-labeled in the most stable part of the molecule, it could be expected that the production of ¹⁴C-CO₂ corresponded to total degradation of the OP and its elimination from the compost.

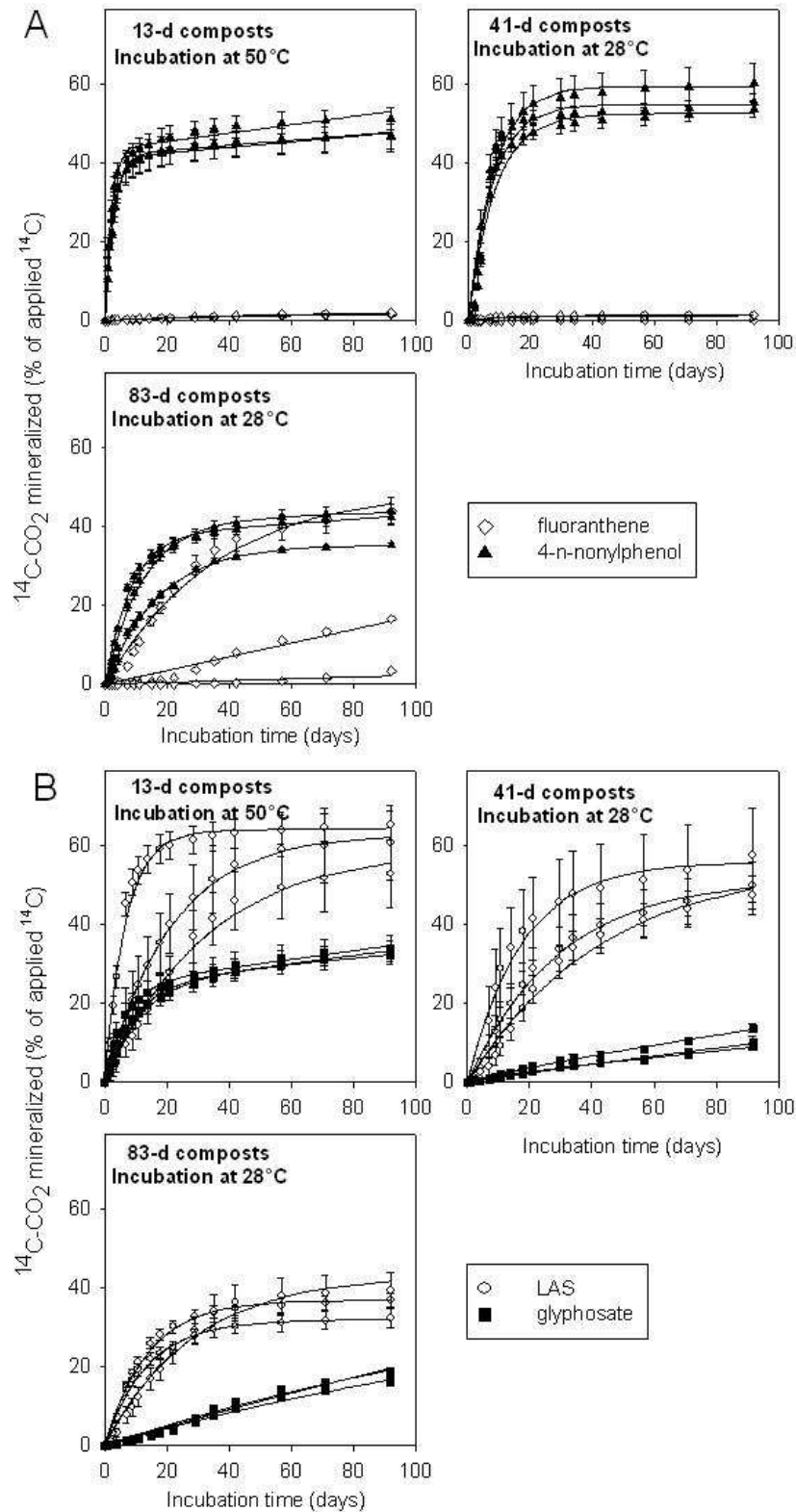


Figure 3.1. Mineralization of ^{14}C -labeled fluoranthene and NP (A) and LAS and glyphosate (B) during incubation in the three composting replicates C1 to C3 and C4 to C6, respectively. The composts were sampled after 13, 41, and 83 d of composting. Results are expressed as a percentage of applied radioactivity. Composts sampled after 13 d of composting were incubated at $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ and those sampled after 41 and 83 d at $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. The symbols represent mean experimental values \pm standard errors calculated from the three replicates. Lines represent the model fit.

3.4.4.1. Fluoranthene

While no mineralization of fluoranthene occurred in the composts sampled during the early phases of composting, mineralization was observed in two of the three compost batches at the end of maturation. However, their adjusted kinetics differed: one was described with only the second linear compartment while, on the contrary, the first compartment was sufficient to simulate the second, with $P_1=50\%$ of initial ^{14}C readily bioavailable for mineralization. The lack of potential fluoranthene mineralization activity during the thermophilic phase was in accordance with previous results (Carlstrom and Tuovinen, 2003). Higher rates of mineralization have been previously observed for other PAHs in mature composts, rather than in composts sampled during the thermophilic stage (Haderlein et al., 2006).

The weak mineralization of fluoranthene has been related to its low availability for microorganism degradation because of its sorption on compost (Carlstrom and Tuovinen, 2003). In our case, the high K_d measured for fluoranthene could explain its low mineralization. However, the K_d measured in composts sampled after 41 and 83 d of composting were within the same range, although the mineralization potential in 83-d compost was markedly higher. The mineralization of fluoranthene appeared to be less dependent on sorption phenomena than on compost colonization by specific microorganisms with enzymatic systems appropriate to degrade the aromatic structure. White-rot fungi which have been isolated from compost during the cooling and maturation phases (Tuomela et al., 2000) have long been known for their ability to degrade a wide variety of OPs, including PAHs (Hammel, 1995). According to Haderlein et al. (2006), bacteria may also be responsible for PAH mineralization during composting.

Table 3.3. Changes in mineralization potential during the 92-d incubation of ^{14}C -labeled fluoranthene, NP, LAS and glyphosate, measured on fresh compost samples (sampled after 13, 41, and 83 d of composting). All incubation experiments were performed in triplicate for each sample of batches C1 to C3 for fluoranthene and NP, and batches C4 to C6 for LAS and glyphosate. Values for P_1 , k_1 , and k_2 parameters were obtained by fitting $^{14}\text{C-CO}_2$ evolution kinetics to the equation: $P(t) = P_1(1 - e^{-k_1 t}) + k_2 t$.

Chapitre 3. Sorption et minéralisation des OPs aux différents stades du compostage

Sampling day	Compost	Total mineralized	P ₁	k ₁	k ₂	R ²
		— % of initial ¹⁴ C —		d ⁻¹	% ¹⁴ CO ₂ d ⁻¹	
fluoranthene						
d 13	C1	2 ± 0 ^a	1 ± 0 ^b	0.05 ± 0.01 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	1.00 ^c
	C2	2 ± 0	0 ± 0	0.06 ± 0.01	0.01 ± 0.00	1.00
	C3	2 ± 0	1 ± 0	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.00	1.00
d 41	C1	0 ± 0	0 ± 0	0.44 ± 0.45	0.00 ± 0.00	0.96
	C2	1 ± 0	1 ± 0	0.12 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.98
	C3	1 ± 0	1 ± 0	0.10 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.98
d 83	C1	44 ± 3	50 ± 25	0.03 ± 0.01	0.00 ± 0.21	0.98
	C2	17 ± 2	0 ± 0	0.00 ± 0.00	0.17 ± 3.98	0.97
	C3	3 ± 2	0 ± 0	0.00 ± 0.01	0.02 ± 1.42	0.77
4-n-nonylphenol						
d 13	C1	47 ± 4	42 ± 0	0.37 ± 0.01	0.06 ± 0.01	1.00
	C2	51 ± 3	43 ± 1	0.53 ± 0.03	0.11 ± 0.02	0.99
	C3	47 ± 3	41 ± 0	0.40 ± 0.01	0.07 ± 0.01	1.00
d 41	C1	60 ± 5	59 ± 5	0.12 ± 0.02	0.00 ± 0.08	0.98
	C2	54 ± 2	52 ± 4	0.12 ± 0.02	0.00 ± 0.08	0.98
	C3	55 ± 2	55 ± 5	0.13 ± 0.02	0.00 ± 0.09	0.97
d 83	C1	42 ± 2	37 ± 2	0.12 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.99
	C2	44 ± 2	41 ± 3	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.04	0.99
	C3	35 ± 1	35 ± 2	0.06 ± 0.00	0.00 ± 0.03	1.00
LAS						
d 13	C4	61 ± 9	63 ± 6	0.05 ± 0.00	0.00 ± 0.08	1.00
	C5	53 ± 9	59 ± 15	0.03 ± 0.01	0.00 ± 0.14	0.99
	C6	65 ± 4	64 ± 3	0.15 ± 0.02	0.01 ± 0.06	0.99
d 41	C4	58 ± 12	55 ± 12	0.06 ± 0.02	0.01 ± 0.15	0.98
	C5	50 ± 6	52 ± 18	0.03 ± 0.01	0.00 ± 0.17	0.99
	C6	47 ± 5	56 ± 53	0.02 ± 0.02	0.00 ± 0.40	0.98
d 83	C4	37 ± 2	37 ± 4	0.07 ± 0.01	0.00 ± 0.05	0.99
	C5	39 ± 5	43 ± 11	0.04 ± 0.01	0.00 ± 0.11	0.99
	C6	32 ± 2	31 ± 3	0.08 ± 0.01	0.01 ± 0.04	0.99
glyphosate						
d 13	C4	33 ± 3	24 ± 1	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01	1.00
	C5	32 ± 1	25 ± 1	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.02	1.00
	C6	34 ± 3	25 ± 1	0.15 ± 0.01	0.11 ± 0.01	1.00
d 41	C4	9 ± 1	2 ± 1	0.05 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.99
	C5	14 ± 1	2 ± 2	0.04 ± 0.04	0.12 ± 0.03	0.99
	C6	10 ± 2	1 ± 5	0.02 ± 0.06	0.09 ± 0.04	1.00
d 83	C4	18 ± 1	18 ± 174	0.01 ± 0.06	0.09 ± 0.72	0.98
	C5	16 ± 1	16 ± 127	0.01 ± 0.05	0.08 ± 0.50	0.99
	C6	18 ± 1	18 ± 643	0.01 ± 0.13	0.13 ± 1.79	0.98

^aStandard errors of the experimental values of three replicates.

^bStandard errors of nonlinear regression parameters.

^cCoefficient of determination of nonlinear regression.

3.4.4.2. *4-n-nonylphenol*

The mineralization potential differed significantly as a function of compost maturity ($P < 0.05$). The highest potential was found in composts sampled at the beginning of maturation (on average 56% of initial ^{14}C), while mineralization reached 48% and 40% in samples of the 13-d and mature composts, respectively. NP was relatively biodegradable. In composts from the end of the thermophilic phase, the mineralization kinetics were described using the two-compartment model. The easily available fraction represented 42% of initial ^{14}C . The second compartment presented a low linear mineralization rate. Its lower availability for mineralization may have been due to a rate-limiting process such as desorption or diffusion (Benoit et al., 1999). When composts were sampled at the beginning and the end of the maturation phase, only one easily mineralized compartment was necessary to describe the kinetics that represented 56% and 38% of initial ^{14}C , respectively.

When studying the dissipation of NP during composting at different temperatures, Moeller and Reeh (2003) found marked dissipation at 35 °C and 55 °C while the chemical accumulated at 65 °C and 70 °C. The microorganisms responsible for NP mineralization were probably inhibited at extreme thermophilic temperatures. This may explain the lower mineralization found in composts sampled after the thermophilic phase, and incubated at 50 °C, than in those sampled at the beginning of maturation, and incubated at 28 °C. Even though the rate of mineralization decreased because of the high temperature during the thermophilic phase, it remained higher than in mature compost. This suggested that the mineralization of NP, a chemical with quite a simple structure, may have been related to total microbial activity, which was more intense during the early phases of composting and did not require specific microflora. Many studies, performed without ^{14}C -labeled OPs, have found NP dissipation rates during composting higher than 80% of the initial content (Gibson et al., 2007; Pakou et al., 2009). In our study, mineralization did not exceed 56% of initial ^{14}C , suggesting that some of the observed dissipation was probably due to the formation of non-extractable residues.

3.4.4.3. *Linear alkylbenzene sulfonate*

The mineralization potential of LAS in composts sampled after the thermophilic phase and at the beginning of the maturation phase reached on average 60% and 52% of initial ^{14}C , respectively, revealing the high biodegradability of LAS. These values differed significantly ($P < 0.05$) from the mineralization potential of LAS in mature compost (36% of initial ^{14}C). One easily mineralizable compartment was sufficient to describe the mineralization kinetics. The extent of LAS mineralization appeared to reach its maximum when microbial activity was the most intense, and without any inhibition due to a thermophilic temperature. Different results have been found concerning the influence of the temperature reached: this may not influence the rate of dissipation (Pakou et al., 2009) or inhibit dissipation when it exceeds 47 °C (Sanz et al., 2006). As for NP, the dissipation of LAS during composting has been found to reach 77-90% of the initial content (Pakou et al., 2009) which was probably due in part to the formation of non-extractable residues.

3.4.4.4. Glyphosate

The mineralization potential of glyphosate reached on average 33% of initial ^{14}C in composts sampled after the thermophilic phase, falling to 11% at the beginning of the maturation phase and rising again to 18% at the end of maturation ($P < 0.05$). In all three cases, two compartments were necessary to describe the mineralization kinetics, with an easily decomposable compartment that was mainly present in composts sampled after the thermophilic stage, with linear mineralization prevailing during subsequent stages.

Higher levels of glyphosate mineralization had previously been found in soil with more than 74% mineralization of initial ^{14}C (Mamy et al., 2005). When comparable low mineralization potentials of glyphosate were found during soil incubation, this was related to its sorption (Getenga and Kengara, 2004). This was not the case during our study, suggesting that glyphosate was probably available for microbial degradation but the microorganisms present were not fully able to degrade it.

3.5. Conclusions

The highest microbial capacity for LAS and glyphosate mineralization was found during the thermophilic stage; for NP this occurred at the beginning of maturation and for fluoranthene at the end of maturation. The mineralization potential recorded during 92-d incubation in compost was high for LAS (60% of initial ^{14}C) and NP (56%), and lower for glyphosate (33%) and fluoranthene (21%). Fluoranthene mineralization probably involved specific microflora that were only present during the maturation phase, indicating that the duration and maintenance of good conditions for microbial activity during this phase are essential for optimum PAH degradation. The degradation of NP, LAS and glyphosate was related to total microbial biomass activity and the degree of degradation depended on the potential degradability of the chemicals. Active phases should be favored to maximize surfactant degradation. Nevertheless, the achievement of a real mesophilic phase should be preferred in order to ensure optimum NP degradation, rather than maintaining high thermophilic temperatures over a long period.

The sorption on compost of fluoranthene was higher than that of NP and LAS, all of which were markedly higher than the sorption of glyphosate. Sorption decreased when compost maturity increased, except for glyphosate. Considering² all OPs, no relationship was found between sorption and total OP mineralization at the end of the incubation periods. However, if fluoranthene was discounted (because its mineralization is probably related to the presence of specific microbial biomass rather than bioavailability), K_d values were positively correlated to the size of the degradable pool P_1 ($r = 0.58$, $P < 0.001$) and its rate of mineralization k_1 ($r = 0.69$, $P < 0.001$). This relationship indicated that the higher the sorption of OPs, the higher was the mineralization rate. Sorption did not appear to slow down mineralization, either because of the reversibility of sorption, desorption occurring previously or because microorganisms were able to degrade sorbed OPs directly, without preliminary desorption. Thus, when studying OP degradation during composting, and as well as the classic

² Cette version a été corrigée par rapport à la version publiée.

available OP fraction present in the liquid phase, the additional fraction of OP sorbed onto the solid/liquid interfaces close to degrading microorganisms should also be considered as being available for potential degradation.

Acknowledgements

We would like to thank ADEME (French Environment and Energy Management Agency) as well as the Environment and Agronomy Division of INRA (French National Institute for Agricultural Research) for their grants and Veolia Environment, Research and Development for providing financial support for the experiments. We thank Valérie Bergheaud and Valérie Dumeny for their assistance with experiments using ^{14}C -labeled molecules. We also thank Maelenn Le Villo-Poitre naud for her constructive comments and Suzette Tanis-Plant for English editorial advice.

3.6. References

- AFNOR, 2005. Norme Française NFU 44-162. Amendements organiques et supports de culture – Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique. AFNOR, Paris, France.
- Barriuso, E., Benoit, P., Dubus, I.G., 2008. Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: Magnitude, controlling factors and reversibility. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1845-1854.
- Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S., Calvet, R., 1996. Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Eur. J. Soil Sci.* 47, 567-578.
- Benoit, P., Barriuso, E., Soulas, G., 1999. Degradation of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol, and 4-chlorophenol in soil after sorption on humified and nonhumified organic matter. *J. Environ. Qual.* 28, 1127-1135.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Furrer, R., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J., 2005. Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - A review of field studies. *J. Environ. Qual.* 34, 735-760.
- Büyüksönmez, F., Rynk, R., Hess, T.F., Bechinski, E., 2000. Occurrence, degradation and fate of pesticides during composting Part II: Occurrence and fate of pesticides in compost and composting systems. *Compost Sci. Util.* 8, 61-81.
- Carlstrom, C.J., Tuovinen, O.H., 2003. Mineralization of phenanthrene and fluoranthene in yardwaste compost. *Environ. Pollut.* 124, 81-91.
- Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Guthrie, E.A., 2000. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2925-2930.

- Das, K.C., Xia, K., 2008. Transformation of 4-nonylphenol isomers during biosolids composting. *Chemosphere* 70, 761-768.
- de Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P., 2001. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. *Soil Sci.* 166, 230-238.
- Getenga, Z.M., Kengara, F.O., 2004. Mineralization of glyphosate in compost-amended soil under controlled conditions. *Bull. Environ. Contam. Tox.* 72, 266-275.
- Gibson, R.W., Wang, M.J., Padgett, E., Lopez-Real, J.M., Beck, A.J., 2007. Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere* 68, 1352-1358.
- Haderlein, A., Legros, R., Ramsay, B.A., 2006. Pyrene mineralization capacity increases with compost maturity. *Biodegradation* 17, 293-302.
- Hammel, K.E., 1995. Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by ligninolytic fungi. *Environ. Health Persp.* 103, 41-43.
- Ivashechkin, P., Corvini, P.F.X., Dohmann, M., 2004. Behaviour of endocrine disrupting chemicals during the treatment of municipal sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 50, 133-140.
- Mamy, L., Barriuso, E., 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* 61, 844-855.
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. 4th International Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology. John Wiley & Sons Ltd, Thessaloniki, GREECE, pp. 905-916.
- Moeller, J., Reeh, U., 2003. Degradation of nonylphenol ethoxylates (NPE) in sewage sludge and source separated municipal solid waste under bench-scale composting conditions. *Bull. Environ. Contam. Tox.* 70, 248-254.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A., 2000. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. *Chemosphere* 40, 103-107.
- Pakou, C., Kornaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2009. On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. *Bioresour. Technol.* 100, 1634-1642.
- PHYSROP database, Syracuse Research Corporation. <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>.
- Puglisi, E., Vernile, P., Bari, G., Spagnuolo, M., Trevisan, M., de Lillo, E., Ruggiero, P., 2009. Bioaccessibility, bioavailability and ecotoxicity of pentachlorophenol in compost amended soils. *Chemosphere* 77, 80-86.
- Sabljić, A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens, J., 1995. Qsar modeling of soil sorption - improvements and systematics of Log K_{oc} vs Log K_{ow} correlations. *Chemosphere* 31, 4489-4514.

- Sanz, E., Prats, D., Rodriguez, M., Camacho, A., 2006. Effect of temperature and organic nutrients on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) during the composting of anaerobically digested sludge from a wastewater treatment plant. *Waste Manag.* 26, 1237-1245.
- Simpson, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G., 2003. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *J. Environ. Qual.* 32, 1750-1758.
- Smidt, E., Meissl, K., 2007. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Manag.* 27, 268-276.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M., 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresour. Technol.* 72, 169-183.
- Vischetti, C., Monaci, E., Cardinali, A., Casucci, C., Perucci, P., 2008. The effect of initial concentration, co-application and repeated applications on pesticide degradation in a biobed mixture. *Chemosphere* 72, 1739-1743.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B., 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.* 58, 419-445.
- Xing, B.S., McGill, W.B., Dudas, M.J., Maham, Y., Hepler, L., 1994. Sorption of phenol by selected biopolymers - isotherms, energetics, and polarity. *Environ. Sci. Technol.* 28, 466-473.

Chapitre 4. Evolution de la disponibilité des polluants organiques au cours du compostage

Evolution of organic pollutant availability during composting

Gwenaëlle Lashermes, Enrique Barriuso, Sabine Houot*

INRA (French National Institute for Agricultural Research)-AgroParisTech, UMR1091, Environment and Arable Corps, 78850 Thiverval-Grignon, France

*Corresponding author

Manuscrit en préparation pour soumission à Environmental Pollution

4.1. Abstract

Potential environmental impacts of composts recycled in agriculture are related to their content in organic pollutants (OPs). Composting process can be used to reduce the total amount of OPs favoring their degradation and reducing their availability. Small-scale pilots were used to characterize the evolution of target OPs during 83-day composting of sewage sludge and green waste. Four representative OPs were studied: fluoranthene, 4-n-nonylphenol (NP), sodium linear dodecylbenzene sulfonate (LAS) and glyphosate. The ^{14}C -labeled OPs allowed quantifying the dissipation kinetics giving indication of responsible process as mineralization and non-extractable residue (NER) formation. The losses of OPs through volatilization or leaching were also measured. Dissipation of LAS was largely due to its mineralization (51% of initial ^{14}C at the end of composting), whereas the mineralization was intermediate for NP (29%) and glyphosate (24%), and negligible for fluoranthene. The formation of NER mostly concerned NP and glyphosate with 45 and 37% of the recovered ^{14}C at the end of composting, respectively. In all cases, composting reduced the OPs availability, estimated by the proportion of water soluble ^{14}C -residues. In the final compost, the proportion of solvent extractable OP was very low for NP and LAS, and intermediate for glyphosate (18% of recovered ^{14}C). Composting seemed inefficient to reduce fluoranthene content, thus 72% of ^{14}C -fluoranthene remained extractable in the final compost.

4.2. Introduction

Composting is a waste management procedure that makes it possible the recycling of waste organic matter (OM) onto cultivated soils. Organic pollutants (OPs) can be found in final composts (Brändli et al., 2005). The OPs content and their availability are criteria of compost quality determining their environmental impacts. It is known that aerobic biodegradation during composting can be used to reduce OPs content and this technique is promoted as bioremediation process (Semple et al., 2001). Many studies have reported OP dissipation during composting (Brändli et al., 2005; Pakou et al., 2009). Such dissipation referred to the decrease of OP concentration which corresponded to a decrease in extractable OPs. During composting, the OPs availability generally decreases because a variable proportion is biodegraded and another forms stable association with the OM. The OP stabilization starts through the sorption process and can become irreversible culminating with the formation of non-extractable (bound) residues (NER) that remain in the compost after classical chemical extractions (Barriuso et al., 2008). The NER could be measured only with the use of ^{14}C -labeled OPs (Hartlieb et al., 2003; Michel et al., 1995). Thus the characterization of OPs availability during composting can be studied with data on OPs speciation using extraction procedure and balance of extractable residues and NER (Gevao et al., 2000).

The speciation and the evaluation of the availability of OPs in composts is required to better assess the risks of OP accumulation in soil, transfer to groundwater and plants when compost is used in agriculture. The aim of this work was to give information on OPs speciation in final compost using data of behavior of OPs during the composting process. These approaches could be employed to optimize the process and find the best conditions to reduce OPs availability and the related risks. The composted wastes were a sewage sludge mixed with green waste. Four ^{14}C -labeled OPs were used: a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) (fluoranthene), two surfactants (4-n-nonylphenol, NP, and linear alkylbenzene sulfonate, LAS) and a herbicide (glyphosate). The ^{14}C -labeled OPs were added to the initial mixture and the mineralized, water and solvent extractable as well as NER fractions were followed during composting and used to assess the evolution of potential availability of OPs in composts (Benoit and Barriuso, 1997). The volatilization and lixiviation of the OPs during composting were also measured.

4.3. Materials and Methods

Organic pollutants

The [3C-ring- ^{14}C] fluoranthene (specific activity: 1665 MBq mmol $^{-1}$, 98.3% purity) and [methyl- ^{14}C] N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) (specific activity: 81.4 MBq mmol $^{-1}$, 93.8% purity) were purchased from Sigma Chemicals (St. Louis, USA), the [U-ring- ^{14}C] 4-n-nonylphenol (specific activity: 1924 MBq mmol $^{-1}$, 99% purity) from ARC-900 (St. Louis, USA), and the [U-ring- ^{14}C] sodium linear dodecylbenzene sulfonate (specific activity: 230.9 MBq mmol $^{-1}$, 92.7% purity) from Izotop (Budapest, Hungary). Non-labeled fluoranthene (99% purity), NP (99.5% purity), and LAS (79.9 % purity,

containing the C10 to C13 homolog) were obtained from Sigma Chemicals (St. Louis, USA), Interchim (Montluçon, France), and Sasol (Marl, Germany), respectively.

Solutions of ^{14}C -labeled OPs were prepared by isotopic dilution with non-labeled OP. The solution of fluoranthene and NP were prepared in methanol while LAS and glyphosate in MilliQ water (Millipore, Molsheim, France). Final concentrations of glyphosate, LAS, fluoranthene, and NP solutions were respectively 44, 28919, 29 and 700 mg l^{-1} and contained 53407, 47816, 84233 and 51071 MBq l^{-1} . The water solubility (S_w) decreased in the order: LAS ($S_w = 25 \cdot 10^4 \text{ mg l}^{-1}$) (PHYSPROP database) > glyphosate ($S_w = 10500 \text{ mg l}^{-1}$) > NP ($S_w = 7 \text{ mg l}^{-1}$) > fluoranthene ($S_w = 0.26 \text{ mg l}^{-1}$).

Wastes and initial mixture

The waste mixture for composting was (% of the total dry matter) (DM): Sewage sludge (20), branches (25), grass clippings (15), hedge trimmings (20), and leaves (20). The branches were cut into 4-cm pieces, the leaves and the trimmings were ground to centimetric size.

Composting reactor device

The composting system included six 4-l glass reactors for the first step of composting (days 0-41) (Annexe 2) then six 21-l glass cells for the compost maturation (days 42-83). The 4-l reactor was supplied with warm humidified air at a rate of 8 to 13 l h^{-1} . The temperature of the reactor wall was kept 1 to 2 $^{\circ}\text{C}$ below the internal temperature of the compost during the first 6 days to accompany the temperature elevation (self-heating). The wall temperature was then regulated to follow typical composting temperature profile: days 7-8, heating was progressively raised to reach 60 $^{\circ}\text{C}$; days 9-11, temperature was kept constant between 60-65 $^{\circ}\text{C}$; days 12-41, external heating was gradually reduced to 28 $^{\circ}\text{C}$; days 42-83, composts were moved to the 21-l maturation cells and placed in a thermostatic room at $28 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The maturation cells were opened every 3 days to ensure aerobic conditions. Composts were sampled, with mass losses calculation and spray of water to maintain the moisture content at 50-70% of wet weight, at the end of the thermophilic step (day 13), at the beginning (day 41) and at the end (day 83) of the maturation.

OPs speciation during composting

Composting was performed in triplicate for each OP introducing in each reactor around 750 g wet weight of the initial waste mixture artificially contaminated with each OP solution: either 20 ml of fluoranthene, NP or glyphosate solutions, or 25 ml of LAS solution. The initial content of OPs in the wastes was thus (mg kg^{-1} DM): 3, 2860, 1.5 and 34 for glyphosate, LAS, fluoranthene and NP, respectively. Finally, waste mixtures were humidified with 80 ml of Milli-Q water (Millipore, Molsheim, France) under continuous mixing.

Assessment of mineralization, volatilization and lixiviation of OPs

During the first 41 days of composting, the exhaust air of each reactor was passed through a 400-ml methanol plug to trap volatile organic compounds (VOCs) and through two successive CO₂ traps, each containing 750 ml of 3M NaOH. Traps were frequently replaced and analyzed for ¹⁴C-VOC and ¹⁴C-CO₂ concentrations by liquid scintillation counting (LSC) with a Tri-Carb 2100 TR counter (Perkin Elmer Ins., Courtabeuf, France) using Ultima Gold XR (Packard) as scintillation cocktail. Lixiviates were removed after 13 and 41 days of composting and lixiviated ¹⁴C determined by LSC.

During maturation (days 41-83), a vial with 100 ml of 3 M NaOH was placed in the maturation cells to trap the ¹⁴CO₂ produced. They were frequently replaced and the ¹⁴C-CO₂ was measured by LSC.

Extraction procedures

A sequential extraction was carried out in triplicate on fresh samples of the initial waste mixture and composts. An average weight of 4.8 ± 1.0 g DM of organic sample was placed in glass centrifuge tube. Seventy five milliliters of MilliQ water were added for the first extraction. After 24 h shaking, water extracts were recovered by centrifugation at 2400 g for 20 min. Then, three successive extractions were performed adding 75 ml of methanol for fluoranthene, NP and LAS, or 75 ml of 0.54 M ammonium hydroxide solution for glyphosate. After extractions, compost samples were dried at 40 °C and ground at 200 µm. The ¹⁴C-OP concentrations in supernatants were measured by LSC, and the non-extracted radioactivity remaining in the compost, corresponding to the NER, was determined by LSC of the ¹⁴C-CO₂ obtained after combustion using high temperature Sample Oxidizer 307 (Packard, Meriden, CT, USA).

Calculations

At each sampling date, the percentages of ¹⁴C-activity in the different fractions (mineralized, volatilized, leached, extractable and NER) were calculated based on the total recovered ¹⁴C-activity. The percentage of recovery of an OP at a sampling date was calculated comparing the total recovered ¹⁴C-activity with the initially applied ¹⁴C-activity.

Cumulative ¹⁴C-CO₂ kinetics during composting were described separately for the thermophilic and the maturation steps with Gompertz equations:

$$P(t) = A_i \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{\mu_{mi} \cdot e}{A_i} (\lambda_i - t) + 1 \right] \right\} \quad [1]$$

where $P(t)$ was the total mineralized ¹⁴C-CO₂ at time t , expressed in percent of initial ¹⁴C, A_i the asymptote or maximal mineralization reached, μ_{mi} the maximum specific growth rate and λ_i the lag time (Zwietering et al., 1990). The i index equaled 1 or 2, for the 0-41 or 41-83 day periods, respectively. The Microsoft Excel Solver was used for model adjustments.

The addition of water and solvent extractable ^{14}C -fractions allows calculating the total extractable residues. In the literature on OPs dissipation during composting without ^{14}C -labeled OPs, the dissipation is calculated from the difference between initial and final concentrations of extractable residues. The OPs dissipation was thus calculated and described using classical first order kinetics in order to assess OPs half-lives in compost (Mamy et al., 2005).

Organic matter characterization during composting

The O_2 and CO_2 contents in the exhaust gas of the reactor were analyzed (COSMA, Cristal 200) and the OM transformations were characterized during another set of 6 parallel composting experiments, without addition of ^{14}C -OPs. Total organic C and N contents were measured and biochemical fractionation realized following a modified Van Soest procedure (AFNOR, 2005) at each sampling date. The evolution of the C:N ratio and the biochemical fractions attested of a satisfactory composting process (supporting information, Table 4.1).

Statistical analysis

Pearson's correlations were calculated between parameters of the ^{14}C -OP mineralization kinetics and composting parameters (moisture contents and temperature). Confidence intervals with 95% confidence level were performed considering the 3 replicates of composting.

4.4. Results

Composting process

The temperature reached during compost self-heating (6 first days) was higher than 50 °C in 7 reactors among 12 (supporting information, Fig. 4.5). In the others, the temperature of the reactor wall was progressively risen to 60 °C. Because of aeration and high temperature, the composting efficiency may have been temporarily limited in some reactors when the moisture decreased below 40% of wet weight. However, optimal moisture contents were reestablished in all cases by water addition at the sampling date. The DM losses over the composting process because of OM mineralization mainly occurred during the thermophilic step attesting of the higher biological activity (supporting information, Fig. 4.5). They reached on average 41, 43 and 52% of the initial DM after 13, 41, and 83 days of composting, respectively.

Mineralization of ^{14}C -OPs during composting

The average OP mineralization at the end of composting was (% of initial ^{14}C): 0.3 ± 0.2 (95% confidence interval) for fluoranthene, 51 ± 4 for LAS, 29 ± 2 for NP, and 24 ± 8 for glyphosate (Fig. 4.1). The mineralization of glyphosate, LAS and NP mostly occurred during the active composting period, days 0-41 (on average 21, 45 and 28% of initial ^{14}C , respectively); during the maturation, days

41-83, much less mineralization occurred (on average 3, 6, 1% of initial ^{14}C , respectively). After water addition and compost homogenization on day 41, a re-activation of mineralization was observed in some cases (mainly for LAS) that tended to homogenize the extent of mineralization among the 3 replicates.

The first period of the ^{14}C - CO_2 kinetics was characterized by a lag phase followed by an exponential increase of mineralization that reached then a plateau. During the maturation, all kinetics were nearly linear except for one reactor with LAS. The coefficients of determination of the Gompertz model simulations were higher than 0.98 (supporting information, Table 4.2) and well simulated the data. During the thermophilic step, the lag phase (λ_1) was on average 3, 8, 5 days for glyphosate, LAS, and NP, respectively. This lag phase corresponded thus to the self-heating period during which a peak in CO_2 and minimal O_2 concentrations were also observed in the set of 6 composting without addition of ^{14}C -OP. The highest mineralization rates of glyphosate, LAS and NP were found around 60 °C, during the thermophilic step (days 8-11). During the maturation, after rewetting, the lag phase (λ_2) was on average 8 and 7 days for glyphosate and LAS, respectively, the mineralization of NP during maturation being very low.

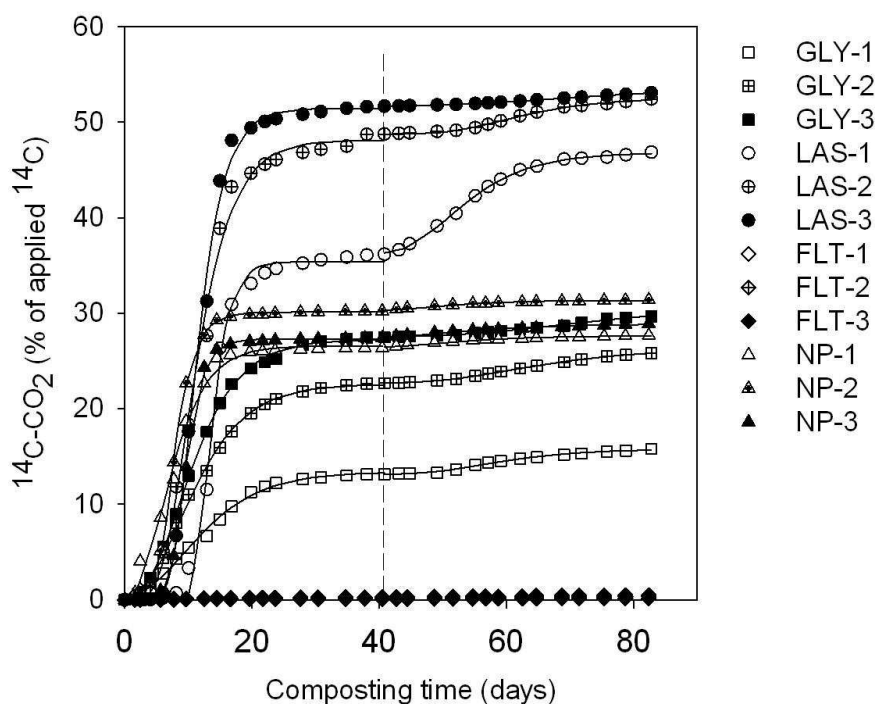


Figure 4.1. Mineralization during composting (in % of applied ^{14}C) of ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. Symbols represent experimental values. Vertical dashed line represents the limit between the 0-41 day period (mesophilic, thermophilic and cooling steps) and the 41-83 day period (maturation). Continuous lines represent Gompertz model fitted twice considering successively the experimental values of the two periods.

Evolution of ^{14}C -OPs speciation during composting

In each composting experiment, the water and solvent extractable ^{14}C -fractions were the average of 3 analytical replicates whose confidence interval did not differ more than 16%. Moreover, the overall ^{14}C -mass balance and the reproducibility of three replications of the composting experiment for each OP were satisfactory (Fig. 4.2). Indeed, the percentages of recovery of the initially applied ^{14}C at each sampling date, were on average and considering all sampling dates, 95, 85, 96, 83% for glyphosate, LAS, fluoranthene and NP, respectively (supporting information, Table 4.3). At the end of composting, the confidence intervals calculated for all fractions and mineralization were lower than 11% of recovered ^{14}C , except for the solvent extractable and non-extractable fractions of fluoranthene (confidence interval of 16 and 14% of recovered ^{14}C , respectively).

The proportions of water extractable ^{14}C -activity for the different OPs throughout composting were related to their water solubility, decreasing in the order: glyphosate > LAS > NP > fluoranthene. The amount of ^{14}C -glyphosate water extracted was high at the beginning of composting (47% of recovered ^{14}C) and decreased during the process to $11 \pm 5\%$. For the other OPs, the water extractable fractions were always low and particularly at the end of the process with on average $9 \pm 1\%$ of recovered ^{14}C for LAS, $5 \pm 1\%$ for NP, and $4 \pm 1\%$ for fluoranthene.

For fluoranthene and throughout all the composting experiment, most ^{14}C -residues remained in the solvent extractable fraction that corresponded to $72 \pm 8\%$ of recovered ^{14}C at the end of composting. For LAS, the solvent extractable fraction was very high at the beginning of composting (42% of recovered ^{14}C) and decreased very quickly to reach $6 \pm 2\%$ of recovered ^{14}C at the end of composting. For NP and glyphosate, the solvent extractable fractions corresponded to 20 and 24% of recovered ^{14}C , respectively at the beginning of composting and decreased to $7 \pm 1\%$ and $18 \pm 5\%$, respectively at the end of composting.

The average dissipation, calculated from the difference between initial and final concentrations of extractable residues, was $84 \pm 4\%$ for LAS (half-life $T_{1/2} = 22 \pm 8$ days), $82 \pm 4\%$ for NP ($T_{1/2} = 15 \pm 4$ days) $70 \pm 10\%$ for glyphosate ($T_{1/2} = 31 \pm 19$ days), and $18 \pm 8\%$ for fluoranthene ($T_{1/2} = 286 \pm 188$ days) (Fig. 4.3; supporting information, Table 4.4). However, if the net reduction in the compost DM due to the composting process was also accounted for, these reductions were of $82 \pm 7\%$ for glyphosate, $91 \pm 3\%$ for LAS, $68 \pm 6\%$ for fluoranthene, and $94 \pm 1\%$ for NP.

Non-extractable residues were detected as soon as NP was applied (35% of ^{14}C recovered in the initial mixture), whereas NER proportion at the beginning of composting, was only 7, 4, and 3% of recovered ^{14}C for fluoranthene, LAS, and glyphosate, respectively. For all OPs, the NER formation mainly occurred during the active period (0-41 days) rather than during the maturation. The NER from NP were slightly remobilized during maturation, with a decrease of 4% of recovered ^{14}C . At the end of composting, the NER proportions were $45 \pm 2\%$ of recovered ^{14}C for NP, $37 \pm 3\%$ for glyphosate, $24 \pm 7\%$ for fluoranthene, and $14 \pm 3\%$ for LAS.

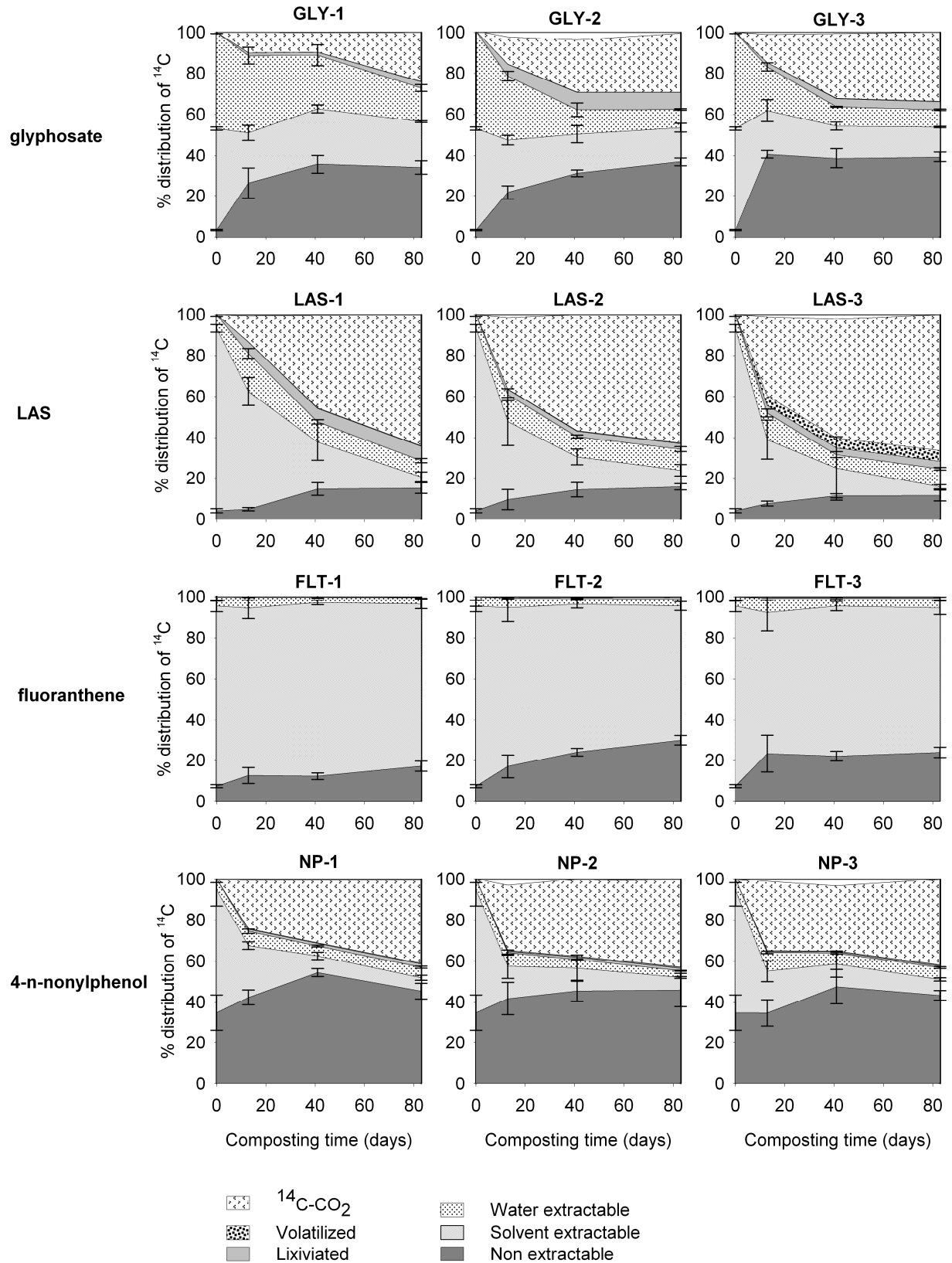


Figure 4.2. Distribution kinetics during composting (in % of recovered ¹⁴C) between mineralized, volatilized, leached, water-extractable, solvent-extractable and non-extractable residues, from ¹⁴C-labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. Bar errors represent confidence interval of analytical replicates (n=3).

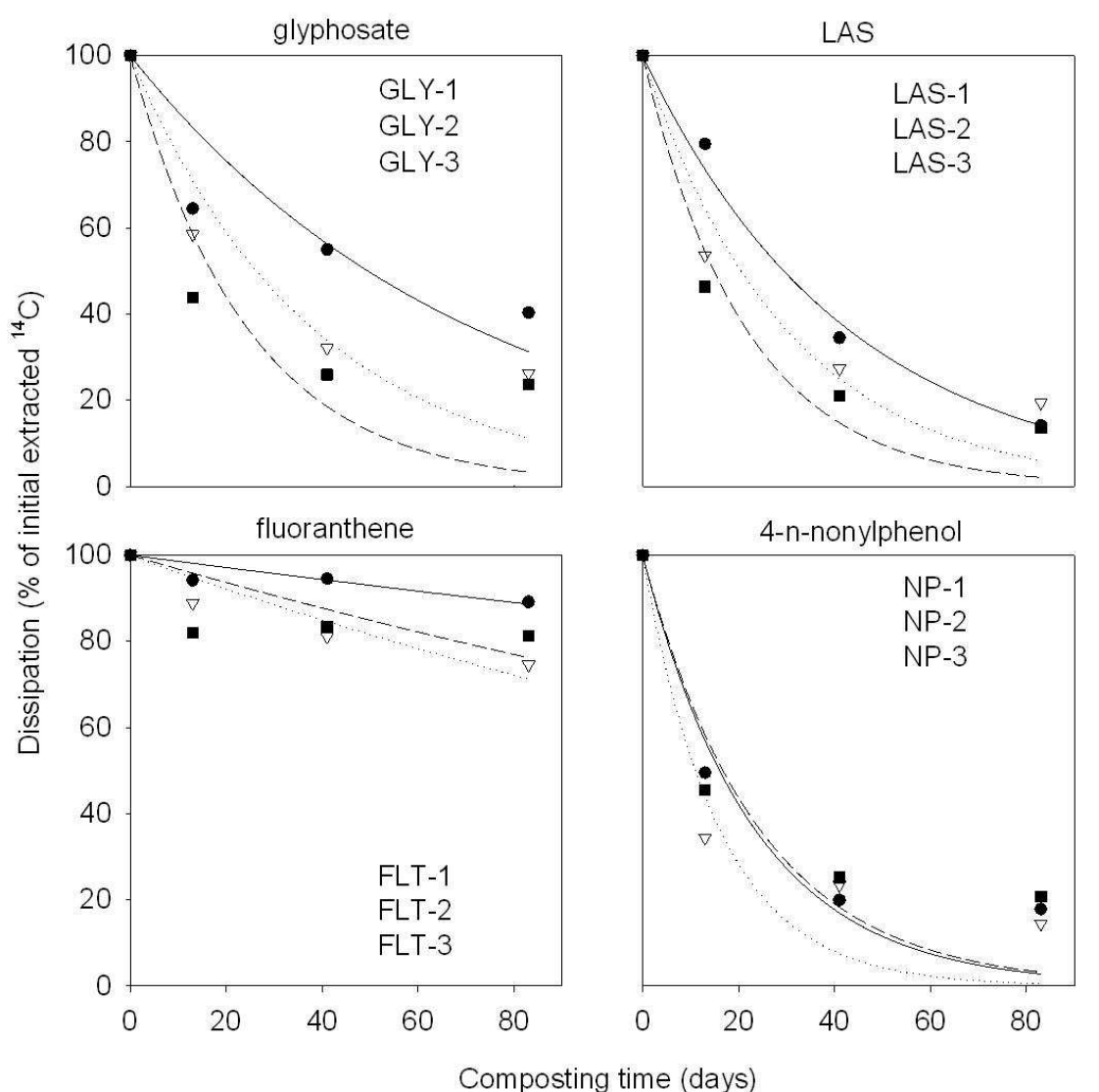


Figure 4.3. Kinetics of ^{14}C dissipation during composting (in % of initial extracted ^{14}C) of ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. The dissipation percentages were calculated from the initial (C_i) and (C_e) extracted OPs concentrations as $[(C_i - C_e) / C_i] \times 100$. Symbols represent experimental values. Continuous lines model fit obtained using first-order kinetics.

The highest content of ^{14}C -residues recovered in the lixiviates at the reactor bottom was found for glyphosate and LAS reactors with for both $5 \pm 3\%$ of recovered ^{14}C lixiviated after 41 days of composting. The ^{14}C -lixiviation was negligible for fluoranthene and NP.

The ^{14}C in the methanol traps for VOCs was only detected in one LAS composting, representing 5% of the recovered ^{14}C . This result was surprising since the LAS is not a volatile surfactant, and it was not confirmed with any other LAS replications.

4.5. Discussion

Composting as a process to reduce OPs impacts

Because of the high biological activity during composting and the high content in OM, the concentrations of OPs and their availability can be highly reduced in the final compost compared to the OPs in the initial wastes (Hartlieb et al., 2003). Dissipation is classically evaluated by comparing measurement of OPs concentrations after exhaustive extraction. A limited number of published works reported dissipation rates during composting of similar OPs that were studied here (Amir et al., 2005; Brändli et al., 2007; Das and Xia, 2008; Gibson et al., 2007; Hafidi et al., 2008; Hua et al., 2008; Jones and Westmoreland, 1998; Lazzari et al., 2000; Moeller and Reeh, 2003b; Oleszczuk, 2006, 2007; Pakou et al., 2009; Sanz et al., 2006). The percentages of OPs dissipation found in the present study at the end of the 83-day composting were within the 25th and 75th percentiles range of the dissipation reported in the literature for fluoranthene, LAS and NP during composting (Fig. 4.4). No study reporting the evolution of glyphosate concentrations was found.

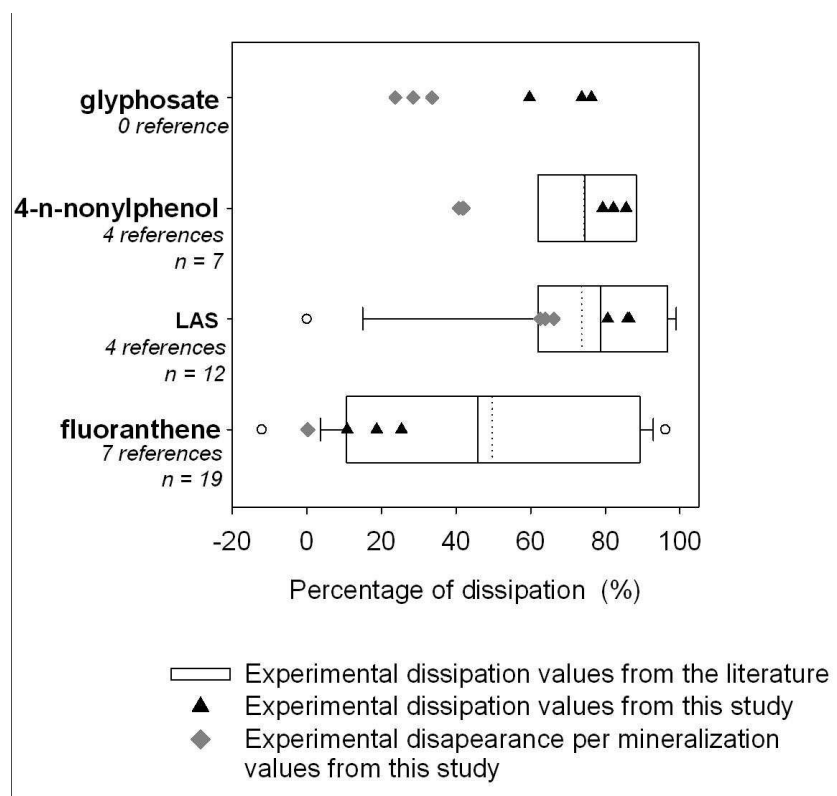


Figure 4.4. Distribution of the percentages of dissipation of fluoranthene, LAS, 4-n-nonylphenol and glyphosate at the end of composting (1) reported in the literature (box) and (2) from this study (black triangles). The dissipation percentages were calculated from the initial and final extracted OPs concentrations. The percentages of ¹⁴C-labeled OPs mineralization measured in the present study are also presented (grey diamond).

The boxes correspond to the 25th and 75th percentiles; the bars correspond to the 10th and 90th percentiles. The vertical continuous line in the box is the median and closed circles are extreme experimental data reported in the literature.

Sources for fluoranthene data are (Amir et al., 2005; Brändli et al., 2007; Hafidi et al., 2008; Hua et al., 2008; Lazzari et al., 2000; Oleszczuk, 2006, 2007). Sources for LAS are (Moeller and Reeh, 2003b; Pakou et al., 2009; Sanz et al., 2006). Sources for 4-n-nonylphenol are (Das and Xia, 2008; Gibson et al., 2007; Jones and Westmoreland, 1998; Pakou et al., 2009).

At the end of composting, the amount of water soluble residues, considered as directly available (Benoit and Barriuso, 1997), was globally low, suggesting low risk linked with direct OPs assimilation by plant or transfer to soil water. During composting, the ^{14}C -water extractable residues represented a small fraction of the studied OPs residues, except for glyphosate. It decreased mainly during the more active thermophilic step then remained relatively constant. These water soluble residues were probably alimented by the sorbed OPs residues extractable with solvents. However, it is important to point out that all considerations were based on the ^{14}C -residues. Although the OPs were ^{14}C -labeled in the most stable part of molecule, we had no information on the extent of OP transformation and a fraction of the extracted ^{14}C probably corresponded to OPs metabolites.

Glyphosate and surfactant dissipations were mainly during the thermophilic step, thus management of sewage sludge or green wastes polluted with this kind of compound need an optimization of the self-heating composting step whereas the maturation had fewer effects on the reduction and modification of their availability. For PAH (fluoranthene) composting seemed inefficient to reduce significantly its concentration. Most fluoranthene remained in the final compost and thus would reach the soil after compost application in the fields.

Mechanisms involved in the OPs apparent dissipation

Dissipation corresponds to the measured decrease of the OPs concentration either because of mineralization or because of NER formation. The NER formation leads to a decrease in OPs availability, and can be considered as a mechanism of OPs stabilization. However, the OPs residues are still present in compost, thus the environmental impact of NER and their toxicological and/or ecological significance depend on the reversibility of their stabilization (Gevao et al., 2000). Further research on the potential remobilization of NER from compost in soil after spreading would be necessary in the assessment of the potential environmental impacts of compost use on cultivated soils. The dissipation of OPs mainly occurred during the first steps of composting since both phenomena, mineralization and NER formation, were accentuated at the beginning of composting. The dissipation of LAS was largely due to mineralization. For NP and glyphosate, both mineralization and NER formation appeared to equally contribute to dissipation. For fluoranthene, the lower dissipation was only related to NER formation since mineralization was negligible. However, a high potential mineralization of fluoranthene was found during incubation with mature compost (Vergé-Leviel, 2001). The duration of composting may have been not long enough to allow compost colonization by microorganisms able to degrade aromatic structures. Moreover fluoranthene remained mainly as solvent extractable but not as water soluble during maturation and may not be available for microbial degradation.

In all cases, the extent of mineralization during composting was lower than in soil: slightly for ^{14}C -LAS (Dörfler et al., 1996), 3 times lower for NP and glyphosate (Gejlsbjerg et al., 2003; Mamy et al., 2005) while the mineralization of ^{14}C -fluoranthene reached 25% of initial ^{14}C in agricultural soil (Vessigaud et al., 2007). Moreover, all mineralization kinetics seemed to reach stable plateau at the end of composting, suggesting that no more mineralization would occur, even if composting would be

continued. For glyphosate, the amount of ^{14}C in water extracts was higher during composting than in soil incubation (Mamy et al., 2005). Therefore glyphosate mineralization was probably not limited by sorption in compost, but rather related to the compost microflora unable to mineralize glyphosate. Although LAS and NP were soluble compounds, the low amounts of water extractable residues found may have limited the extent of their mineralization. A lag phase was observed in the mineralization of LAS, glyphosate and NP at the beginning of composting, and in a less extent at the beginning of maturation, corresponding to the time needed for the proliferation of the active population to reach level for effective degradation (Dörfler et al., 1996). It probably corresponded to the lag phase of global microbial activity in the compost that developed within the first week. The lag phase for NP mineralization was significantly and negatively correlated with the maximal temperature observed during composting ($P > 0.001$). Microorganisms responsible for NP mineralization may be effectively less efficient at thermophilic than at mesophilic temperatures (Moeller and Reeh, 2003a). The variability observed in the glyphosate mineralization kinetics could be explained by a temperature and moisture limitation. Indeed, the mineralization asymptote was negatively correlated with the moisture content of the compost sampled after 13 days ($P > 0.001$) and 41 days ($P > 0.01$) and was positively correlated with the mean temperature of the first 6 days ($P > 0.001$). The slowdown in the LAS mineralization observed in one composting could apparently not be explained and was partly compensated by a higher mineralization during the maturation.

The formation of NER mainly occurred in the early phases of composting, as already observed for pyrene by Hartlieb et al. (2003). The nature of the OM influences the formation of NER and non humified OM displayed the largest affinity to form NER for some OPs (Barriuso et al., 2008). Thus at the beginning of composting, the OM may be more reactive than in mature compost. Moreover, the formation of NER in the early steps of composting could be related to the intense microbial activity (Benoit and Barriuso, 1997, Vessigaud et al., 2007). The ^{14}C -OP, and the metabolites formed during their degradation, may be incorporated in the growing biomass (Barriuso et al., 2008) or linked to the OM after oxidation reactions catalyzed by extracellular enzymes (Gevao et al., 2000).

The high extent of NER formation from NP throughout composting can be explained by its phenolic structure which is identified as highly reactive and forms NER after oxidation reactions (Gevao et al., 2000). Nevertheless, the immediate formation of NER after ^{14}C -labeled NP application may be attributed to a lack of efficiency in the sequential water/ methanol extraction used. Extractability of NP with methanol has already been shown to give high recovery percentages using microwave-assisted extraction at 100°C in compost (Pakou et al., 2009) .

For glyphosate, the extent of NER formation was also important and could be explained by the chemical reactivity of the molecule (Kästner et al., 1999). The extent of NER formation during composting for fluoranthene was relatively low and similar to pyrene (Hartlieb et al., 2003). The fused aromatic ring structure of fluoranthene, without any reactive functional groups, has a low potential for coupling with OM. At last, the low extent of NER formation from LAS showed the poor reactivity of the molecule for coupling with OM.

4.6. Conclusions

The dissipation of LAS was largely due to mineralization. For NP and glyphosate, both mineralization and NER formation appeared to equally contribute to dissipation. For fluoranthene, the lower dissipation was only related to NER formation. In all cases, composting reduced the OPs availability, estimated by the proportion of water soluble ^{14}C -residues. In the final compost, the proportion of solvent extractable OP, considered as potentially available after desorption, was very low for NP and LAS, intermediate for glyphosate and high for fluoranthene. The results of this study suggested low risk of OPs dissemination at the time of compost spreading. However, complementary informations should be given in priority i) on the potential remobilization of NER in soils, especially for NP and glyphosate and ii) on the evolution of the availability of OPs, particularly for fluoranthene and glyphosate, after compost spreading.

Acknowledgements

We thank ADEME (French Environment and Energy Management Agency), INRA (French National Institute for Agricultural Research) for the grant, and Veolia Environment, Research and Development, for financial support of the experiments. We thank Valérie Bergheaud and Valérie Dumény for their help in experiments including ^{14}C -labeled molecules and Maelenn Le Villio-Poitrenaud for her constructing comments.

4.7. Supporting information

Additional information related to composting performance (temperature, dry matter and bio-chemical evolution), ^{14}C -recovery at each sampling date and parameters of Gompertz and first-order equations used to describe the mineralization and dissipation kinetics, respectively.

Table 4.1. Chemical and biochemical characteristics of the initial mixture and their mean evolution during composting of 6 additional, similar and independent composting experiments.

	Initial mixture	Sampling day		
	0 day	13 days	41 days	83 days
TOC (% dry weight)	45.5	45.5 \pm 0.7 ^a	46.4 \pm 1.5 ^a	43.7 \pm 1.0 ^b
N (% dry weight)	2.9	3.2 \pm 0.2	2.9 \pm 0.5	3.6 \pm 0.3
C:N	15.7	14.4 \pm 1.3	16.8 \pm 4.5	12.2 \pm 1.5
W100 (% of TOM)	25 \pm 0.6 ^a	16 \pm 1	14 \pm 2	17 \pm 1
SOL (% of TOM)	17 \pm 0.3	20 \pm 3	21 \pm 2	22 \pm 4
HEM (% of TOM)	18 \pm 1.4	12 \pm 4	11 \pm 2	11 \pm 3
CEL (% of TOM)	23 \pm 0.8	28 \pm 2	29 \pm 3	21 \pm 4
LIC (% of TOM)	17 \pm 1.0	24 \pm 1	26 \pm 1	29 \pm 3

^a values are mean \pm standard errors calculated on 3 replicated analyses.

^b values are mean \pm standard errors calculated on 6 replicated composting experiments.

TOC, total organic carbon; N, total; W100, water soluble fraction at 100 °C; SOL, soluble fraction in neutral detergent; HEM, hemicellulose-like fraction; CEL, cellulose-like fraction; LIC, lignin-like fraction; TOM, total organic matter.

Table 4.2. Total mineralization of ^{14}C -labeled glyphosate, LAS and 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, and NP-1 to NP-3, respectively. Values of A_i , μ_i and λ_i parameters were obtained by fitting the ^{14}C - CO_2 evolution kinetics to the Gompertz equation ($P(t) = A_i \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{\mu_{m_i} \cdot e}{A_i}(\lambda_i - t) + 1\right]\right\}$) on the 0-41 (i=1) and 41-83 (i=2) days periods. No mineralization of ^{14}C -labeled fluoranthene was observed.

Compost	Total mineralized - % of initial ^{14}C -	0-41 days period				41-83 days period			
		A_1	μ_{m1} day $^{-1}$	λ_1 day	R^2	A_2 % of initial ^{14}C	μ_{m2} day $^{-1}$	λ_2 day	R^2
glyphosate									
GLY-1	16	13	0.7	2.8	0.997	3	0.1	6.4	0.993
GLY-2	26	23	1.5	3.1	0.998	4	0.1	7.9	0.999
GLY-3	30	27	2.0	3.5	0.999	4	0.1	10.2	0.995
LAS									
LAS-1	47	35	6.5	10.9	0.997	11	0.6	3.2	0.999
LAS-2	52	48	4.4	5.7	0.996	4	0.2	9.8	0.997
LAS-3	53	51	6.5	7.4	0.998	2	0.0	9.1	0.999
4-n-nonylphenol									
NP-1	28	27	2.6	2.2	0.994	1	0.1	0.0	0.984
NP-2	31	30	5.0	4.7	1.000	1	0.1	0.0	0.986
NP-3	29	27	5.4	7.0	0.999	1	0.1	0.0	0.978

Table 4.3. Percentages of ^{14}C -recovery at each sampling date, calculated as the amount of ^{14}C recovered expressed in percentage of initially applied ^{14}C .

Compost	Sampling day			
	0 day	13 days	41 days	83 days
glyphosate				
GLY-1		68	140	66
GLY-2	94	102	89	90
GLY-3		129	87	88
LAS				
LAS-1		91	81	74
LAS-2	97	80	87	85
LAS-3		82	90	81
fluoranthene				
FLT-1		88	100	92
FLT-2	94	101	96	105
FLT-3		85	94	105
4-n-nonylphenol				
NP-1		94	86	68
NP-2	115	88	81	75
NP-3		72	87	69

Table 4.4. Total dissipation of ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, 4-n-nonylphenol applied at the beginning of the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3, respectively. Value of k parameter was obtained by fitting the dissipation kinetics of extracted ^{14}C -activity to the first-order equation $C(t) = 100e^{-kt}$, where $C(t)$ was the amount of extracted ^{14}C at time t and k the first-order rate constant of dissipation. Value of dissipation half-life $T_{1/2}$ was obtained with the following equation: $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Compost	Total dissipated % of initial extracted ^{14}C	k day $^{-1}$	$T_{1/2}$ day	R^2
————— glyphosate —————				
GLY-1	40	0.01	50	0.86
GLY-2	26	0.03	26	0.93
GLY-3	24	0.04	17	0.90
————— LAS —————				
LAS-1	14	0.02	29	0.99
LAS-2	19	0.03	21	0.96
LAS-3	14	0.05	15	0.97
————— fluoranthene —————				
FLT-1	89	0.00	477	0.82
FLT-2	75	0.00	170	0.91
FLT-3	81	0.00	212	0.45
————— 4-n-nonylphenol —————				
NP-1	18	0.04	16	0.97
NP-2	14	0.06	11	0.94
NP-3	21	0.04	17	0.93

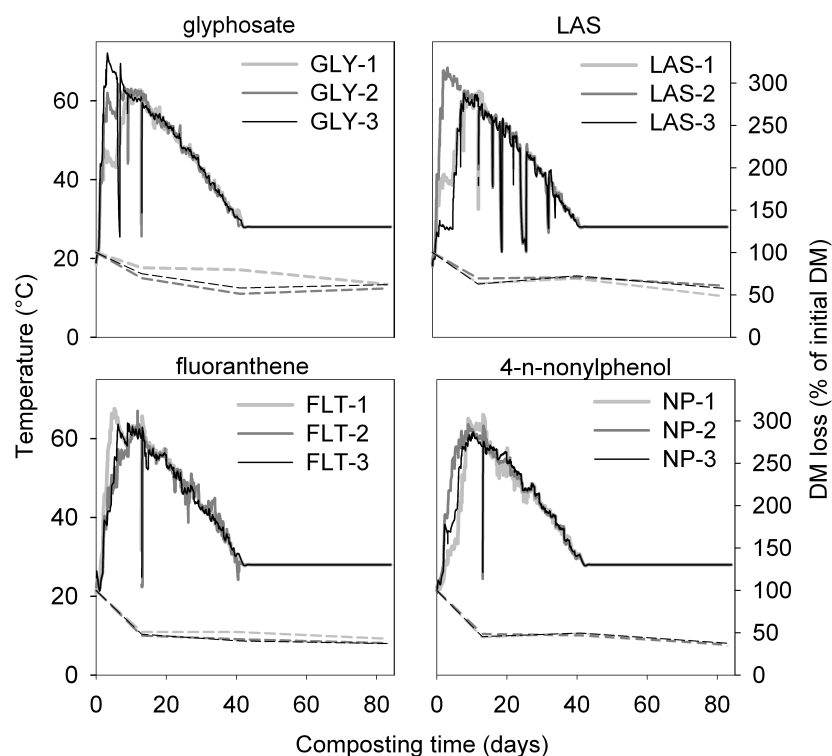


Figure 4.5. Evolution of temperature profile (°C) and percentage of dry matter (DM) losses (in % of initial DM) during the 3 replicated composting experiments GLY-1 to GLY-3, LAS-1 to LAS-3, FLT-1 to FLT-3 and NP-1 to NP-3. Continuous lines represent temperature profiles and dashed lines DM evolution.

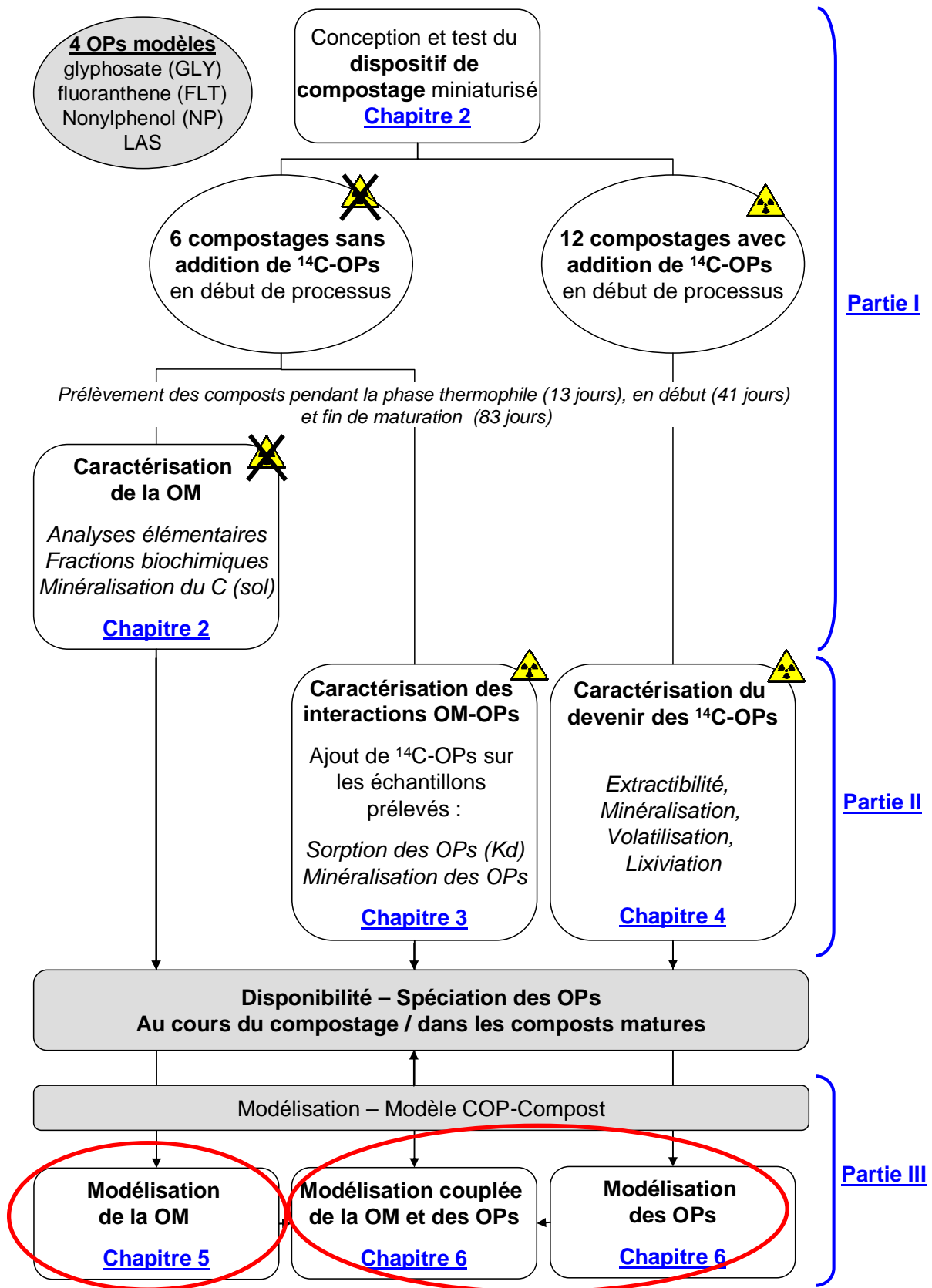
4.8. References

- AFNOR, 2005. Norme Française NFU 44-162. Amendements organiques et supports de culture – Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique. AFNOR, Paris, France.
- Amir, S.; Hafidi, M.; Merlina, G.; Hamdi, H.; Revel, J. C., 2005. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge. *Chemosphere* 58, 449–458.
- Barriuso, E.; Benoit, P.; Dubus, I. G., 2008. Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: Magnitude, controlling factors and reversibility. *Environmental Science and Technology* 42, 1845–1854.
- Benoit, P.; Barriuso, E., 1997. Fate of C-14-ring-labeled 2,4-D, 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol during straw composting. *Biology and Fertility of Soils* 25, 53–59.
- Brändli, R. C.; Bucheli, T. D.; Kupper, T.; Furrer, R.; Stadelmann, F. X.; Tarradellas, J., 2005. Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - A review of field studies. *Journal of Environmental Quality* 34, 735–760.
- Brändli, R. C.; Bucheli, T. D.; Kupper, T.; Mayer, J.; Stadelmann, F. X.; Tarradellas, J., 2007. Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environmental Pollution* 148, 520–528.

- Das, K. C.; Xia, K., 2008. Transformation of 4-nonylphenol isomers during biosolids composting. *Chemosphere* 70, 761–768.
- Dörfler, U.; Haala, R.; Matthies, M.; Scheunert, I., 1996. Mineralization kinetics of chemicals in soils in relation to environmental conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 34, 216–222.
- Gejlsbjerg, B.; Madsen, T.; Andersen, T. T., 2003. Comparison of biodegradation of surfactants in soils and sludge-soil mixtures by use of C-14-labelled compounds and automated respirometry. *Chemosphere* 50, 321–331.
- Gevao, B.; Semple, K. T.; Jones, K. C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3–14.
- Gibson, R. W.; Wang, M. J.; Padgett, E.; Lopez-Real, J. M.; Beck, A. J., 2007. Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere* 68, 1352–1358.
- Hafidi, M.; Amir, S.; Jouraiphy, A.; Winterton, P.; El Gharous, M.; Merlina, G.; Revel, J. C., 2008. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of activated sewage sludge with green waste. *Bioresource Technology* 99, 8819–8823.
- Hartlieb, N.; Erturic, T.; Schaeffer, A.; Klein, W., 2003. Mineralization, metabolism and formation of non-extractable residues of C-14-labelled organic contaminants during pilot-scale composting of municipal biowaste. *Environmental Pollution* 126, 83–91.
- Hua, L.; Wu, W. X.; Liu, Y. X.; Chen, Y. X.; McBride, M. B., 2008. Effect of composting on polycyclic aromatic hydrocarbons removal in sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution* 193, 259–267.
- Jones, F. W.; Westmoreland, D. J., 1998. Degradation of nonylphenol ethoxylates during the composting of sludges from wool scour effluents. *Environmental Science and Technology* 32, 2623–2627.
- Kästner, M.; Streibich, S.; Beyrer, M.; Richnow, H. H.; Fritsche, W., 1999. Formation of bound residues during microbial degradation of [C-14]anthracene in soil. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 1834–1842.
- Lazzari, L.; Sperti, L.; Bertin, P.; Pavoni, B., 2000. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. *Chemosphere* 41, 427–435.
- Mamy, L.; Barriuso, E.; Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamilon and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest Management Science* 61, 905–916.
- Michel, F. C.; Reddy, C. A.; Forney, L. J., 1995. Microbial-Degradation and Humification of the Lawn Care Pesticide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid During the Composting of Yard Trimmings. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 2566–2571.

- Moeller, J.; Reeh, U., 2003a. Degradation of nonylphenol ethoxylates (NPE) in sewage sludge and source separated municipal solid waste under bench-scale composting conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 70, 248–254.
- Moeller, J.; Reeh, U., 2003b. Degradation of DEHP, PAHs and LAS in source separated MSW and sewage sludge during composting. *Compost Science & Utilization* 11, 370–378.
- Oleszczuk, P., 2006. Influence of different bulking agents on the disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during sewage sludge composting. *Water, Air and Soil Pollution* 175, 15–32.
- Oleszczuk, P., 2007. Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content. *Chemosphere* 67, 582–591.
- Pakou, C.; Kornaros, M.; Stamatelatou, K.; Lyberatos, G., 2009. On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. *Bioresource Technology* 100, 1634–1642.
- PHYSPROP database, Syracuse Research Corporation. <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>
- Sanz, E.; Prats, D.; Rodriguez, M.; Camacho, A., 2006. Effect of temperature and organic nutrients on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) during the composting of anaerobically digested sludge from a wastewater treatment plant. *Waste Management* 26, 1237–1245.
- Simple, K. T.; Reid, B. J.; Fermor, T. R., 2001. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental Pollution* 112, 269–283.
- Vergé-Leviel, C. 2001. Les micropolluants organiques dans les composts d'origine urbaine : étude de leur devenir au cours du compostage pour l'évaluation des risques de contamination des sols après épandage des composts. Ph.D. Dissertation, Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris.
- Vessigaud, S.; Perrin-Ganier, C.; Belkessam, L.; Denys, S.; Schiavon, M., 2007. Direct link between fluoranthene biodegradation and the mobility and sequestration of its residues during aging. *Journal of Environmental Quality* 36, 1412–1419.
- Zwietering, M. H.; Dekoos, J. T.; Hasenack, B. E.; Dewit, J. C.; Vantriet, K., 1990. Modeling of Bacterial-Growth as a Function of Temperature. *Applied and Environmental Microbiology* 57, 1094–1101.

**PARTIE III. MODELISATION DU DEVENIR DE LA MATIERE
ORGANIQUE ET DU COMPORTEMENT DES POLLUANTS
ORGANIQUES AU COURS DU COMPOSTAGE**



Place des chapitres 5 et 6 dans le travail de thèse

Chapitre 5 : Modélisation de la dynamique de la matière organique au cours du compostage

Modelling of organic matter dynamic during the composting process

Y. Zhang^{1,2}, G. Lashermes¹, S. Houot¹, J. Doublet³, JP. Steyer⁴, YG. Zhu², E. Barriuso¹, P. Garnier^{1,*}

¹INRA (French National Institute for Agricultural Research)–AgroParisTech, UMR1091, Environment and Arable Corps, 78850 Thiverval-Grignon, France.

²Chinese Academy of Sciences, Institute of Urban Environment, Xiamen, Peoples R. China

³VEOLIA Environment – Research and Development, F-78520 Limay, France

⁴INRA, UR50, Laboratory of Environmental Biotechnology, Avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France.

*Corresponding author

Manuscrit soumis à Bioresource Technology (décembre 2009)

5.1. Abstract

The composting of urban organic wastes allows the recycling of their organic fraction in agriculture. Most of mathematical models of composting process have typically looked at the composting system to simulate heat and mass balance. The objective of this study was to build a model to better understand the dynamics of organic fractions during the composting and to predict the final quality of composts. Organic matters were decomposed into different compartments according to their degradability. The nature and the size of these compartments were approached using a biochemical fractionation. The evolution of each compartment and the microbial biomass were simulated, together with the total respiration measured by CO₂ emissions. Twelve composting experiments of different feedstocks were used to calibrate and validate our model. Using the set of optimized parameters, a good agreement was found between simulated and experimental results describing the evolution of different organic fractions during the composting process.

Key words: Model, Composting, Organic Matter, Decomposition, Soil

5.2. Introduction

The organic fraction of urban wastes can be recycled by means of the composting process. Composting is indeed a process widely accepted as a bio-treatment with high temperatures during the thermophilic phase. This aerobic composting allows thermophilic bacteria to thrive and to break down material faster. The composting process follows mesophilic, thermophilic, cooling and maturation phases with a succession of microbial populations. It converts biodegradable wastes into stable and sanitized products useful for agriculture. Mathematical modelling can be employed as a useful tool in order to understand and to improve the composting process.

Most of the composting models are usually developed on the basis of heat and mass balance (see Mason, 2006). Mass balance concerns the dry mass of organic matter (OM), water and gas (oxygen, carbon dioxide, etc.). The dry mass loss is mainly due to the biological degradation and the water loss is due to the temperature increase. Heat balance in composting models includes mainly biological heat production deriving from the microbial activities that can be modified through correction factors related to temperature, moisture and oxygen. Hence, most of composting models predict generally the temperature, moisture, oxygen, the evolution of dry mass and the formation of CO₂. However, to our knowledge, none of these models has taken into account the degradability of organic matters (OM) considering the evolution of their biochemical qualities.

Few recent models have been developed in multiple domains (such as composting, anaerobic digestion and soil management) to better describe and understand the degradation of organic matter. A brief summary of some models can be found in Table 5.1. The organic matter has been characterized into numbers of pools (from 2 to 6) with specific biodegradability. Some of these models describe the hydrolysis of organic substances by extra cellular enzyme as a separated process than the assimilation by micro-organisms (Bastone et al., 2002; Garnier et al., 2003; Sole-Mauri et al., 2007). The growth of microbial biomass is usually represented with Monod kinetic. Concerning the death of microbial biomass, models recycle the dead biomass back into the initial system or into a humified pool. Among these models, three of them have been used for composting system. However, they have not been calibrated and validated with sets of experimental data based on the evolution of organic matter during composting of differing initial organic mixtures.

The main objective of this work is focused on the building of a new composting model, based on the models presented in Table 1. Our model takes into account the characterisation of OM, its hydrolysis that provides available organic compounds to microorganisms, the growth of microbial populations and their respiration, as well as the recycling of decayed biomasses. This model has been calibrated and validated by experimental results of different initial waste mixtures using data of Francou (2003), Francou et al. (2008) and Doublet (2008).

Table 5.1. Brief summary of five organic matter models inspiring the proposed composting model in this work

OM model	Domain	Numbers of pools for OM	First transformation of the OM described by a hydrolysis	Microbial growth on available substrate	Pool of OM in which the dead microbial biomass is recycled
Kaiser (1996)	Composting (Aerobic)	4	No	Monod kinetic	Humified OM
Bastone et al. (2002)	Digestion (Anaerobic)	3	Yes	Monod kinetic	Initial OM
Garnier et al. (2003)	Soil (Aerobic)	4	Yes	1st order kinetic	Humified OM
Tremier et al. (2005 a)	Composting (Aerobic)	2	No	Monod kinetic	Initial OM
Sole-Mauri et al. (2007)	Composting (Aerobic)	6	Yes	Monod kinetic	Initial OM

5.3. Materials and Methods

The model

General presentation

Figure 5.1 shows the general structure of the proposed model. Organic matter was decomposed into compartments corresponding to the biochemical fractions as described using the Van Soest fractionation method (Van Soest and Wine, 1967). This method is based on successive solubilisation of organic fractions: H₂O (soluble in hot water), SOL (soluble in neutral detergent); HEM (hemicelluloses-like); CEL (cellulose-like) and LIC (lignin-like). Such compartments were quite valuable to simulate organic matter decomposition in soil models (Corbeels et al., 1999; Henriksen & Breland, 1999). The SOL fraction is not homogeneous with varying characteristics during composting. The SOL fraction was divided into 2 pools with fast degradability (SOL-F) and slow degradability (SOL-S) (Fig. 5.1). Such heterogeneities and evolution during composting of the SOL fraction have been evidenced in several works (Lichtfouse et al., 1998; Pascual et al., 1999; Francou et al., 2008) which have already detected the presence of easily degradable substrates and humic substances simultaneously in soluble fractions. All organic pools are hydrolysed with a first order kinetic into available substrates (Cs) for microbial growth according to their specific hydrolysis constants. The initial Cs fraction corresponds to the initial H₂O fraction in the composted mixture. The growth of microbial biomasses from the hydrolysed substrates is modelled with Monod kinetic, modulated with a temperature-limiting function proposed by Rosso et al. (1993). The micro-organisms die with a specific death rate and the dead cells are recycled into either the compartment SOL-S (characterized by a slow degradation rate) or directly into the compartment H₂O (characterized by a fast degradation rate).

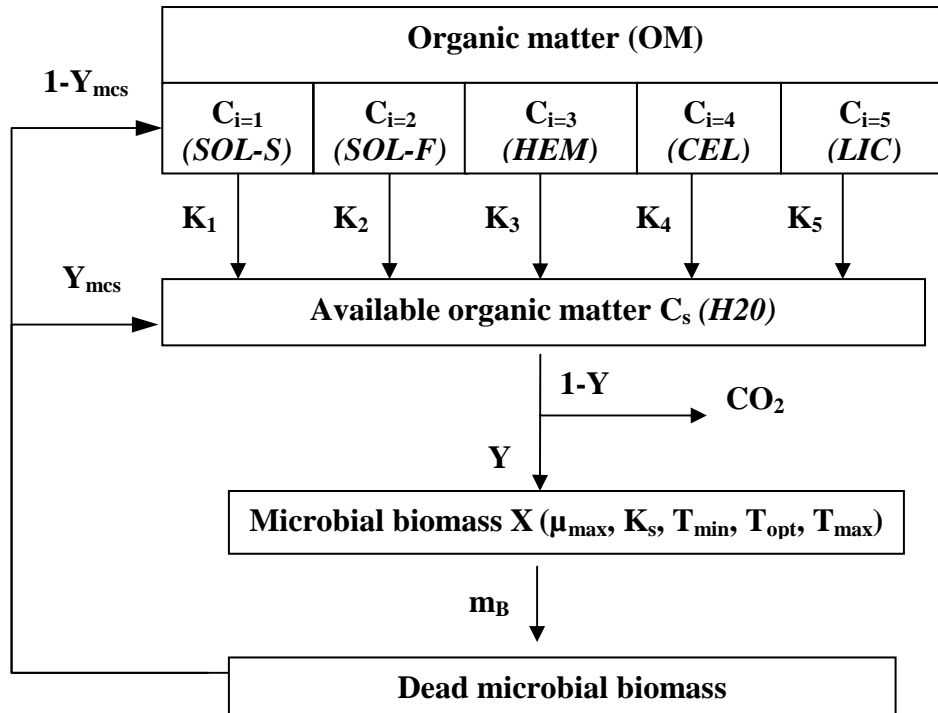


Figure 5.1. General schema of the composting model of organic matter

Equations of model

Based on existing numerical models constructed in various composting systems (Richard and Walker, 1999), a series of general equations using daily time steps were proposed to describe the dynamics of organic matter during the composting process on the basis of mass balance (Table 5.2).

Table 5.2. Utilisation Petersen’s matrix (1965) for composting model

Process	Variables							Ratio * concentration
	SOL	HEM	CEL	LIC	H2O	X	CO ₂	
Consumption of SOL	-1				1			$K_1 * \text{SOL-S} + K_2 * \text{SOL-F}$
Consumption of HEM		-1			1			$K_3 * \text{HEM}$
Consumption of CEL			-1		1			$K_4 * \text{CEL}$
Consumption of LIC				-1	1			$K_5 * \text{LIC}$
Mortality of X	$1 - Y_{mcs}$				Y_{mcs}	-1		$m_B * X$
Growth of X					$-1 / Y$	1	$(1 - Y) / Y$	$\mu * X$
	Concentration of SOL	Concentration of HEM	Concentration of CEL	Concentration of LIC	Concentration of H2O	Concentration of X	Evolution of CO ₂	$r_i = \sum_j r_{ij} = \sum_j v_{ij} \sigma_{kj}$

The model describes organic matter dynamics expressed in percentage of initial total organic carbon (TOC). Thus in the following equations, all C variables are represented in g of organic carbon per 100 g of initial TOC.

Only one microbial population was applied because of the lack of experimental data to describe several microbial populations. The dynamic of microbial biomass X is described with the following equation:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - m_B X \dots\dots\dots[1]$$

where X (g C 100g⁻¹ initial TOC) corresponds to the content of microbial biomass with a specific microbial growth rate μ (d⁻¹) and a decay rate m_B (d⁻¹). The growth rate of microbial populations μ follows a Monod kinetic:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_s}{K_S + C_s} f_T \dots\dots\dots[2]$$

where μ_{\max} (d⁻¹) is the specific maximum growth rate of the microbial biomass; C_s (g C 100g⁻¹ initial TOC) represents the content of available C fraction, substrate available for microbial biomass (H₂O fraction); K_S (g C 100g⁻¹ initial TOC) is a constant of half-saturation of the available substrates by microbial biomass. The function of temperature f_T used was the function of Rosso et al. (1993):

$$f_T = \frac{(T - T_{\max})(T - T_{\min})^2}{(T_{opt} - T_{\min})[(T_{opt} - T_{\min})(T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{\max})(T_{opt} + T_{\min} - 2T)]} \dots\dots\dots[3]$$

During composting, the temperature function (f_T) is found to be a coefficient used to correct the growth of microbial biomass. The review of Mason (2006) gives us a good summary of this function. The model of Rosso et al. (1993) makes it possible to determine an optimum kinetic factor and the influence of the temperature in terms of three cardinal points: minimum (T_{\min}), optimum (T_{opt}) and maximum (T_{\max}) temperatures (°C). The three cardinal temperatures characterize a global biomass including all successive groups of microorganisms: the minimum temperature corresponds to psychrophilic microorganisms, the optimum temperature to mesophilic microorganisms and the maximum temperature to thermophilic microorganisms (Bailey and Ollis, 1986).

Each organic compartment degrades following equation [4], with rate coefficients K_i (d⁻¹) (i = 1, 2, 3, 4, 5 corresponding respectively to SOL-S, SOL-F, HEM, CEL and LIC) and C_i (g C 100g⁻¹ initial TOC) corresponding to the concentration of fraction C_i . The hydrolysis of all organic fractions produces available soluble substrate C_s recovered in the H₂O fraction:

$$\frac{dC_i}{dt} = -K_i C_i \quad (i = 3,4,5) \dots\dots\dots[4]$$

The soluble fraction (SOL) was separated into two pools (Fig. 5.1): C_1 , including soluble OM with slow degradability (SOL-S) and C_2 , including soluble OM with fast degradability (SOL-F). The two pools of the soluble fractions (SOL) were transformed into available substrates C_s with the same form as before. Additionally a fraction Y_{mcs} of dead microbial biomass returns to the C_s (H₂O) compartment, the remaining part being incorporated to the C_1 of the SOL-S fraction:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= -K_1 C_1 + (1 - Y_{mcs}) m_B X \\ \frac{dC_2}{dt} &= -K_2 C_2 \end{aligned} \dots\dots\dots [5]$$

where, C_1, C_2 (g C 100g⁻¹ initial TOC) is the content of SOL-S, SOL-F respectively. K_1, K_2 (d⁻¹) is the degradation ratio rate for SOL-S and SOL-F, respectively. At the beginning of composting, $C_1(0) = 0, C_2(0) =$ initial quantity of SOL fraction. During the whole process, the sum of $C_1 + C_2$ corresponding to the concentration of SOL fraction.

The decomposition of available organic matter (C_s) is function of the degradation of organic compartments ($C_{i=1-5}$) by the microbial communities and a proportion Y_{mcs} of dead microbial biomass returns to this compartment and Y is the general microbial growth yield:

$$\frac{dC_s}{dt} = \sum_{i=1}^5 K_i C_i - \frac{\mu X}{Y} + Y_{mcs} m_B X \dots\dots\dots [6]$$

The formation of CO₂ consists in the mineralization of organic matter under the function of micro-organisms:

$$\frac{dCO_2}{dt} = (1 - Y) \frac{\mu X}{Y} \dots\dots\dots [7]$$

The model has been programmed in Matlab (Mathwork, USA).

Data acquisition for the model calibration

Initial mixtures

To evaluate our model, we used the results of controlled composting experiments in pilot-scale reactors of 170 L using different mixtures of wastes: mixtures (R1 to R6) based on green wastes (Francou, 2003; Francou et al., 2008), and mixtures (P1 to P6) based on sewage sludge (Doublet, 2008).

Three types of initial materials were considered in R1 to R6 (Francou et al., 2008): green wastes, biowastes composed of vegetables and fruits and papers-carboards. The proportions of wastes differed according to the reactors. All details of the composting experiment could be found in Francou et al. (2008).

The mixtures P1 to P6 (Doublet, 2008) were digested sewage sludge mixed with different bulking agents: screening refuses of green waste compost, grass clipping, a mixture of crushed hardwood materials mixed with dried ground leaves, crushed pallets, barks and corn stalks. Due to the differing dry matter (DM) contents of the different bulking agents, the final mixing ratios of sludge and bulking agents vary from 1:4 to 1:7.5 expressed in DM.

Composting procedure

The composting of the mixtures R1 to R6 (Francou et al., 2008) and P1 to P6 (Doublet, 2008) were performed during 12 weeks with regular turning after 1, 2, 4, 6, 8 and 10 weeks and after 1, 2, 3, 6, 9 and 12 weeks of composting, respectively.

The temperatures were automatically measured by sensors installed vertically from the top to 50 cm depth into the composting mixture. The evolution of temperature can be found in Francou et al. (2008).

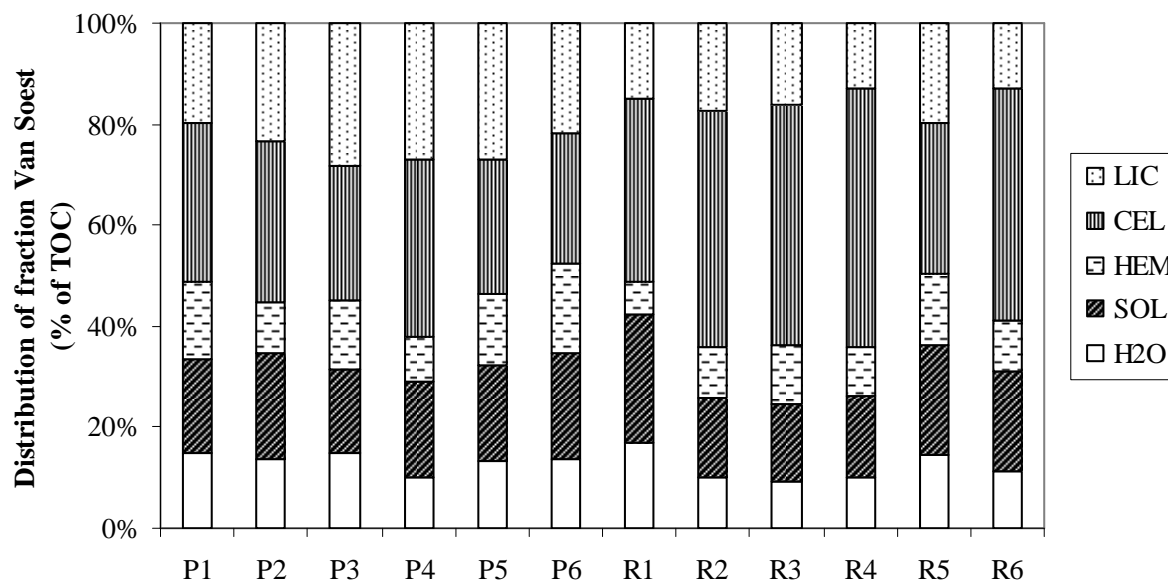
The evolution of compost mass was measured during composting. All initial mixtures were weighted before their introduction in reactors, before each turning and just after the re-introduction of compost after sampling. The mass losses related to sampling were corrected in the global mass balance of composting.

The TOC and total N contents were measured for each sampling and then determined on dried and 200 μ m ground samples by elementary analysis by dry combustion according to the French standard NF ISO 10694 (AFNOR, 1999). The amount of CO₂ was deducted from the periodical TOC measurements and dry mass losses.

Biochemical analyses

The chemical extraction procedure developed for fibrous feed characterization (Van Soest and Wine, 1967) has been described in the French standard XPU 44162 (AFNOR, 2005) and employed to determine soluble organic matter, cellulose, hemicelluloses and lignin contents in compost (Francou et al., 2008).

All fractionations have been done on one gram samples using glass crucibles with coarse porosity (40-100 μ m). The distribution of carbon within the different fractions is expressed in g C kg⁻¹ TOC. Three successive extractions were carried out to extract soluble substances (30 min with 100 ml hot water at X°C and then 60 min with 100 ml hot neutral detergent), hemicelluloses-like (HEM) fraction (60 min with hot acid detergent), cellulose-like (CEL) fraction (180min in cold concentrate acid). The left residues correspond to lignin-like (LIC) fraction. All fractions are expressed in percentage of total organic matters (see details in the article of Francou et al., 2008). The Fig. 5.2 shows the biochemical fractions of each initial mixture, especially for the proportions of HEM, CEL and LIC.



* R1~ R6: Mixtures based on GW (Francou et al., 2008);

* P1~ P6: Mixtures based on SS (Doublet, 2008);

Figure 5.2. Van Soest fractionation results on the composting mixtures used for the model calibration and validation (Doublet, 2008; Francou et al., 2008)

Calibration and validation of the model

The model requires the initial carbon quantity in each fraction of organic matter and of microbial biomass (X), the kinetic parameters for organic matter ($K_{i=1-5}$) and the microbial biomass X (μ_{max} , T_{min} , T_{opt} , T_{max} and m_B) as well as the limiting factors (K_S , Y_{mcs} , Y). The model consists of 13 parameters totally. The experimental temperatures of each composting experiment were used in the model. The initial quantity of microbial biomass was supposed to be small enough and similar for all simulations (with the value of $0.05 \text{ g C } 100\text{g}^{-1}$ initial TOC). This value was comparable with the review of Eiland et al. (2001) that found a range from 1.4 to 8.6 mg microbial carbon per g of organic matter (approximated to be 0.056 to $0.430 \text{ g C } 100\text{g}^{-1}$ DM).

From the 12 mixtures of green wastes (R1 to R6) and sewage sludge (P1 to P6), 8 mixtures, 4 feedstock mixtures from R1~R6 and 4 from P1~P6, were selected randomly to calibrate the parameters of the model. Finally these 8 sets of data were the mixtures R1, R3, R5, R6, P1, P2, P3 and P5. The 4 remaining mixtures R2, R4, P4 and P6 were used as experimental data input for the validation. These 4 mixtures were considered to be representative of the others since the proportion in the different biochemical fractions were similar, especially with obvious variation for CEL in these mixtures (Fig. 5.2).

Calibration

The 3 coefficients T_{\min} , T_{opt} and T_{\max} were chosen based on our experimental data and literature. According to the experimental temperatures varied from 20°C to 80°C. The reference of Tremier et al. (2005 b): $T_{\min} = 0^\circ\text{C}$; $T_{\text{opt}} = 49.3^\circ\text{C}$ and $T_{\max} = 82.7^\circ\text{C}$ was selected as our model input using the function of Rosso (1993).

For the Y value, we took 0.5 in our model. This value was within the range of values 0.4-0.6 proposed by William and Payne (1970) to describe the ratio between carbon assimilated and carbon mineralised by microorganisms.

The hydrolysis constant of HEM, CEL and LIC were directly calibrated based on the median kinetics of the experimental data (Doublet, 2008; Francou et al., 2008).

After fixing the 7 parameters as mentioned before, the other 6 parameters (K_1 , K_2 , μ_{\max} , m_B , Y_{mcs} and K_S) were optimized for each mixture (R1, R3, R5, R6, P1, P2, P3 and P5) of the calibration data sets. In order to optimize the parameters, the function 'fmincon' of MATLAB was selected: 'fmincon' attempts to find a constrained minimum of a scalar function of several variables starting at an initial estimate. This is generally referred to as constrained nonlinear optimization or nonlinear programming.

The sum of compartment SOL-S and SOL-F represented the SOL fraction was always used for calibration and validation procedure in the following.

In order to evaluate the efficiency of modelling, the two coefficients RMSE and R^2 were implemented.

The RMSE (root mean square error coefficient) and the sample correlation coefficient R^2 were used:

$$RMSE = \frac{100}{O} \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 / n} \quad [8]$$

$$R^2 = \left(\frac{n \sum_{i=1}^n P_i O_i - \sum_{i=1}^n P_i \sum_{i=1}^n O_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n P_i - (\sum_{i=1}^n P_i)^2} \sqrt{n \sum_{i=1}^n O_i - (\sum_{i=1}^n O_i)^2}} \right)^2 \quad [9]$$

where n is the number of samples, P_i , O_i , \bar{P} and \bar{O} correspond to the simulated, measured and average of simulated and measured values.

In the calibration procedure, the coefficients RMSE and R^2 were calculated for the compartment of H₂O, SOL, HEM, CEL, LIC, as well as mineralised CO₂ to control the calibration reliability.

Validation

The 2 coefficients RMSE and R^2 were implemented for the validation process as well.

To follow the validation procedure, the same values for parameters T_{\min} , T_{opt} and T_{\max} and Y were taken directly as mentioned before; hydrolysis constants K_2 , K_3 , K_4 and K_5 were the same values as

mentioned before in the model calibration. The other parameters (K_1 , m_B , μ_{max} , K_S and Y_{mcs}) were calculated from the mean of optimised values obtained during model calibration and then calculated on average.

5.4. Results and Discussion

Model calibration

The three hydrolysis constants K_3 (for HEM), K_4 (for CEL) and K_5 (for LIC) were calculated directly from the 8 compost experiments by fitting the median with a first order kinetic. The estimated coefficients were 0.0190, 0.0090 and 0.0001 d^{-1} , respectively (Fig. 5.3). The simulation was close to the medians but tent to underestimated HEM at the last date. These values are quite similar to those found for organic matter decomposition in soil. For example, Corbeels et al. (1999) found 0.02 and 0.002 d^{-1} for HEM+CEL and LIC, respectively. Our hydrolysis constants K_5 may be under estimated because of the short time of these experiments. Table 5.3 presents the modelling efficiency for the calibrations of all the 8 mixtures. The R^2 was also presented in Fig. 5.4 comparing observed and simulated data. The best simulated compartments were CEL and CO_2 , both had the largest range of variation. With comparison, the compartment LIC showed the lowest values of R^2 in most of the mixtures because its values changed very little during composting.

Table 5.3. Evaluation of the efficiency of modelling in the calibration stage using the eight data set of composting P1, P2, P3, P5, R1, R3, R5 and R6

		P1	P2	P3	P5	R1	R3	R5	R6
RMSE	SOL	13	1	26	24	13	5	20	12
	HEM	33	32	36	52	40	37	19	18
	CEL	21	11	16	13	23	11	9	36
	LIC	11	15	9	12	32	14	7	5
	H2O	27	25	43	20	15	13	31	20
	CO ₂	29	41	21	21	37	38	15	51
	Total	133	126	151	142	160	118	102	143
R ²	SOL	0.62	1.00	0.63	0.01	0.96	0.99	0.32	0.91
	HEM	0.61	0.57	0.47	0.63	0.43	0.36	0.87	0.86
	CEL	0.64	0.81	0.78	0.78	0.78	0.98	0.95	0.80
	LIC	0.11	0.00	0.64	0.75	0.09	0.59	0.30	0.15
	H2O	0.72	0.45	0.00	0.90	0.95	0.95	0.90	0.85
	CO ₂	0.83	0.88	1.00	0.93	0.89	0.89	0.96	0.80

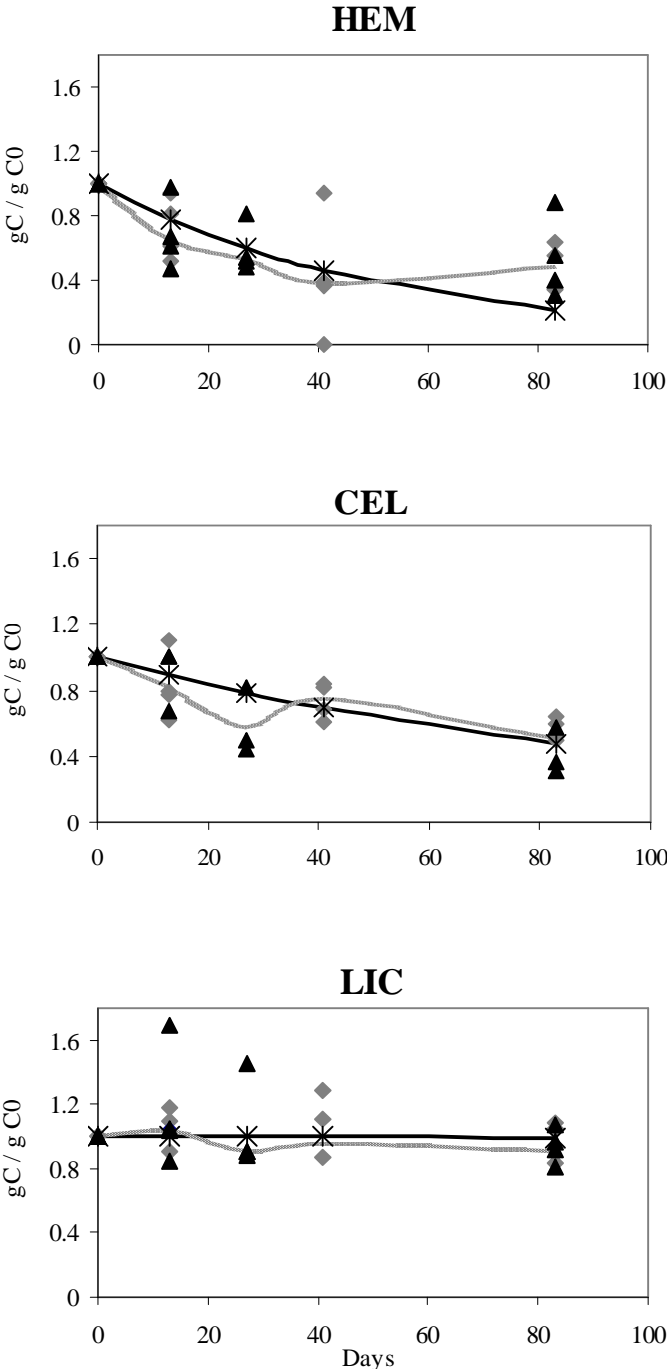
Table 5.4. Values for parameters used in the model

	$K_1^{[1]}$ (d ⁻¹)	$K_2^{[1]}$ (d ⁻¹)	mB ^[1] (d ⁻¹)	$\mu_{max}^{[1]}$ (d ⁻¹)	$K_s^{[1]}$ (g C)	Ymcs ^[1]	Tmin ^[2] (°C)	Topt ^[2] (°C)	Tmax ^[2] (°C)	Y ^[2]	$K_3^{[3]}$ (d ⁻¹)	$K_4^{[3]}$ (d ⁻¹)	$K_5^{[3]}$ (d ⁻¹)
P1	0.0083	0.0521	0.1272	4.1136	101.21	0.3824	0	49.3	82.7	0.5	0.019	0.009	0.0001
P2	0.0036	0.0592	0.1950	4.7193	100.95	0.4562							
P3	0.0001	0.0528	0.6267	7.6466	94.55	0.4773							
P5	0.0025	0.0499	0.1628	4.8981	101.43	0.3941							
R1	0.0207	0.0651	0.2324	4.2149	101.27	0.4330							
R3	0.0600	0.0555	0.1816	7.2344	112.99	0.4087							
R5	0.0092	0.0749	0.2011	10.00	94.34	0.1349							
R6	0.0390	0.0710	0.1051	5.1398	101.80	0.3153							
Average	0.0179	0.0612	0.2290	5.9958	101.07	0.4096							
Std	0.0212	0.0093	0.1658	2.0899	5.7396	0.1090							

[1]: Parameters estimated with the model;

[2]: Values taken directly by the literatures;

[3]: fitting the median of the experimental data



Points: experimental data; Curve in gray: Median; Curve in black: model simulation;
 ▲ : Mixtures based on GW (Francou, 2003; Francou et al., 2008);
 ◆ : Mixtures based on SS (Doublet J., 2008)

Figure 5.3. Calibration of hydrolysis constants K_3 , K_4 and K_5 for HEM, CEL and LIC

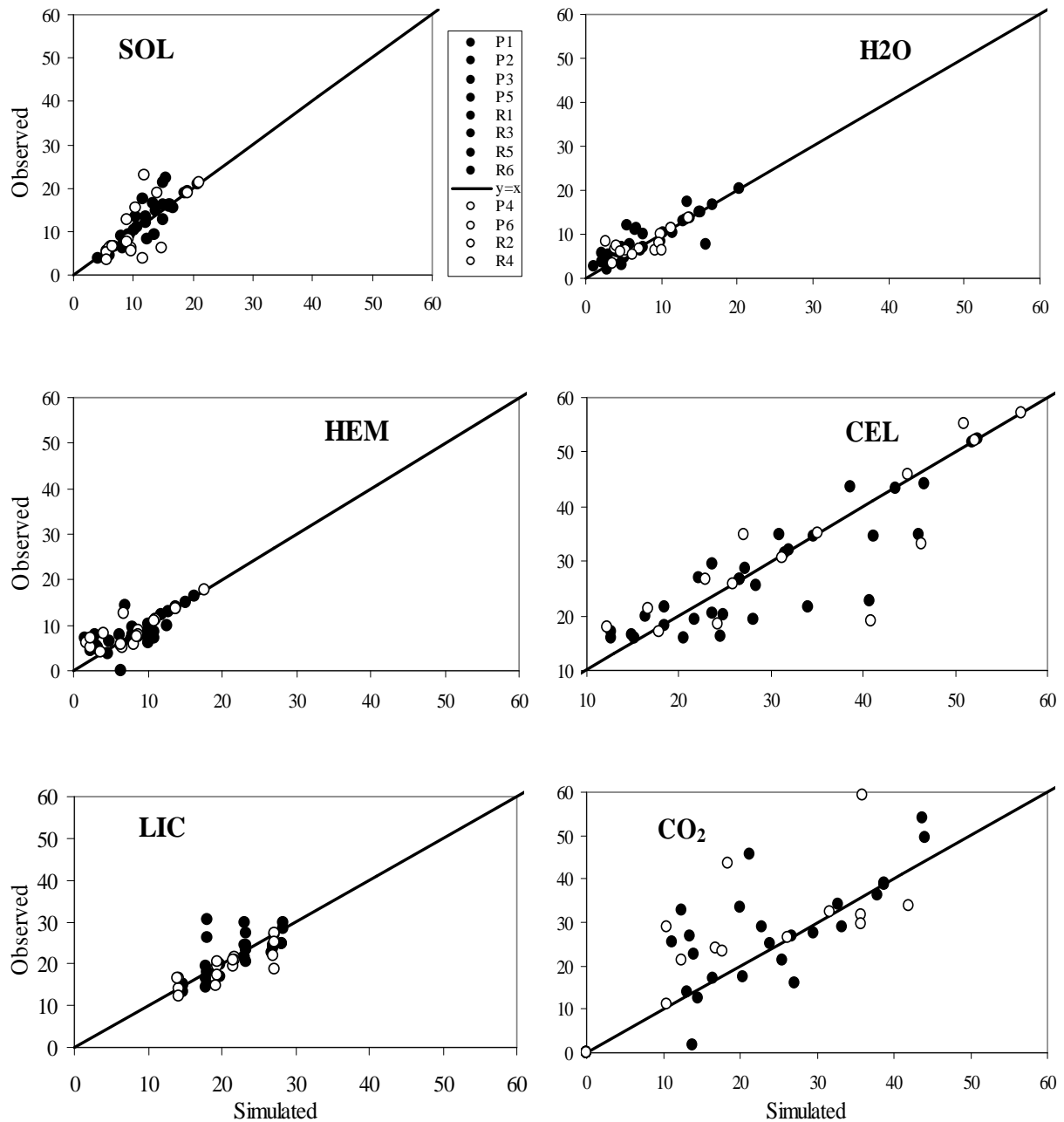


Figure 5.4. Correlations entre the observed ($\text{g C } 100 \text{ g}^{-1}$ initial TOC) and simulated ($\text{g C } 100 \text{ g}^{-1}$ initial TOC) data for model calibration and validation

Table 5.4 gave the estimated parameters of the calibration procedure. The mean optimised value of the microbial mortality m_B was found to be 0.229 d^{-1} . As a comparison, the value of m_B has been observed to be 0.24 d^{-1} for fungi, $0.36/0.24 \text{ d}^{-1}$ for actinomycetes to and $0.72/0.48 \text{ d}^{-1}$ for bacteria by Sole-Mauri et al. (2007). Growth rates (μ_{\max}) ranging from 2.88 to 8.16 d^{-1} for composting temperatures varying between 19.6 and $56.9 \text{ }^\circ\text{C}$ have been demonstrated by Tremier et al. (2005 b), while the optimised mean value of 5.99 d^{-1} was found in our conditions. The average value of 0.4096 for Y_{MCS} indicated that almost 60% of the dead microbial biomass has returned into a slow degradable compartment. For

different organic matters, the humification coefficients estimated in soil had lower values between 0.1-0.6 by Nicolardot et al. (2001). The average hydrolysis constant for SOL-F of 0.0612 d^{-1} was lower than those found in soil $0.25 - 0.8 \text{ d}^{-1}$ by Corbeels et al. (1999) and Garnier et al. (2003). In soil model, the evaluation of the soluble fraction based on experimental data is not possible and makes this parameter more uncertain.

With these optimized parameters, the dynamic of the representative mixture P1 was well simulated compared to the observed data (Fig. 5.5). SOL fraction presented two phases of evolution. In the first phase, the SOL fraction decreased slightly as a consequence of the decomposition of soluble degradable fraction, this fraction was important as it was the most labile part of the organic matter (SOL-F) and therefore the most susceptible to mineralised (Cook and Allan, 1992). This phase was followed by an increase of SOL driven by the formation of a soluble non-degradable fraction (SOL-S), which was fed by the dead microbial biomass. The evolution of CO_2 was not very well simulated at 10 days in spite of a high global R_2 (0.83). The underestimation of CO_2 compartment can result from a slower growth of microorganisms. However, no data were available to validate the microbial compartment.

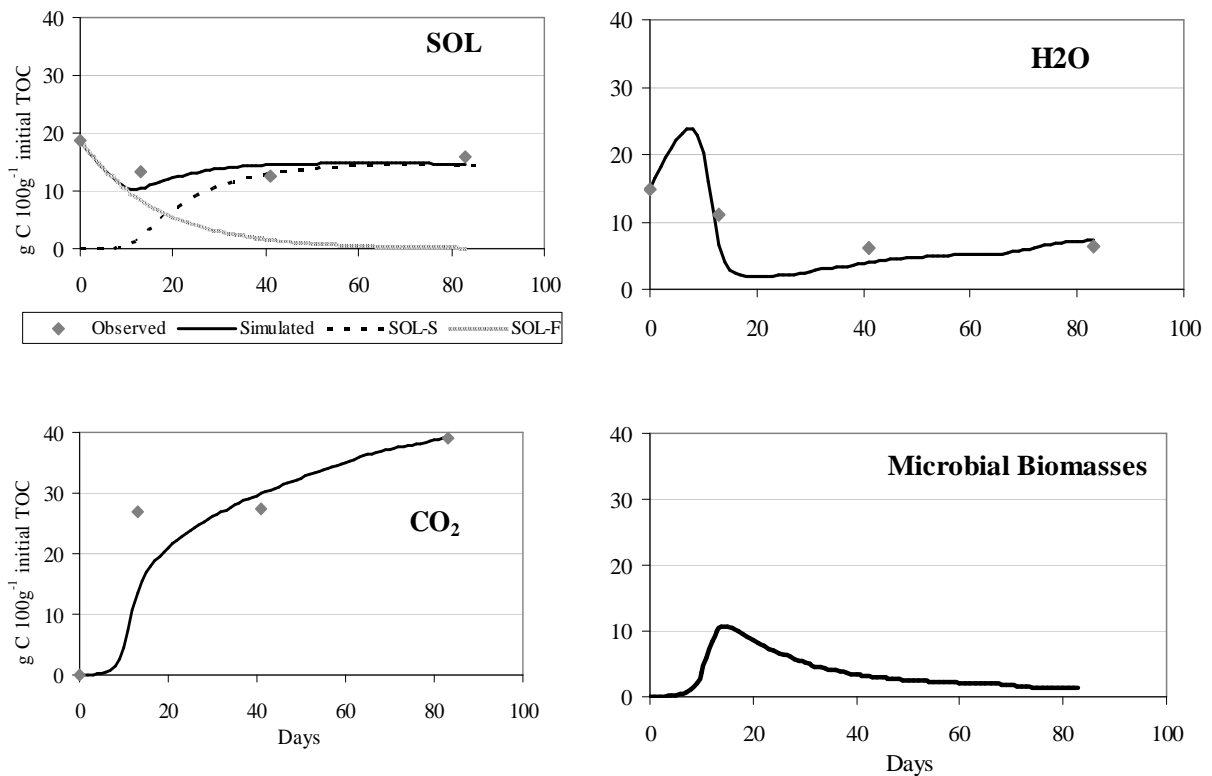


Figure 5.5. Example of model calibration using the data set corresponding to the composting mixture P1 (For the figure of SOL, the curve on black represents the total SOL fraction composed of SOL-S and SOL-F)

Model validation

For validating our model, the 8 composting mixtures used in the model calibration were tested using the “average” parameter values of Table 4. The modelling efficiency was shown in Table 5.5. Compared to Table 5.3, Table 5.5 showed that the first validation step was reliable. By using the average values of parameters, the simulations for each compartment were still correct with an average value of R^2 of 0.579. The model gave good simulations of each composting experiments even if almost all RMSE were slightly higher in table 5.5 compared to those of Table 5.3. The compartments SOL and H2O had lower R^2 than in Table 5.3 but they were still acceptable. These compartments may be the most heterogeneous between each mixture.

After the first validation step based on the results of the 8 mixtures used for model calibration, the 4 other sets of experimental data (R2, R4, P4 and P6) were used to complete the validation process. The statistics for validation were given in Table 5.6. The coefficients RMSE and R^2 had the same order of magnitude than those of table 5.5. The lowest R^2 were found like previously for LIC and SOL. This indicated that their quality may be affected during the composting by other processes than those described in the model: as consequence the first order kinetic with a unique coefficient might not be the best way to simulate their decrease.

Fig. 5.6 showed an example of model validation using R4 with an average quality of simulation. In this figure, experimental results were well simulated for the different organic fractions except for the last date where the model overestimated CO_2 and H2O and underestimated HEM and CEL.

Table 5.5. Evaluation of the efficiency of modelling in the validation stage with the data set of composting used for the model calibration

		P1	P2	P3	P5	R1	R3	R5	R6
RMSE	SOL	19	21	41	33	28	65	31	30
	HEM	33	32	36	52	40	37	19	18
	CEL	21	11	16	13	23	11	9	36
	LIC	11	15	9	12	32	14	7	5
	H2O	48	43	57	28	38	24	53	51
	CO ₂	24	59	78	20	49	47	18	55
	Total	155	182	237	159	210	197	137	196
R ²	SOL	0.32	0.44	0.01	0.13	0.38	0.24	0.29	0.71
	HEM	0.61	0.57	0.47	0.63	0.43	0.36	0.87	0.86
	CEL	0.64	0.81	0.78	0.78	0.78	0.98	0.95	0.80
	LIC	0.11	0.00	0.64	0.75	0.09	0.59	0.30	0.15
	H2O	0.19	0.16	0.02	0.68	0.91	1.00	0.67	0.49
	CO ₂	0.88	0.93	0.96	0.92	0.83	0.90	0.95	0.87

Table 5.6. Evaluation of the efficiency of modelling for validation with data set of composting P4, P6, R2 and R4

		P4	P6	R2	R4
RMSE	SOL	49	36	27	45
	HEM	46	11	21	32
	CEL	14	15	55	9
	LIC	21	6	14	14
	H2O	27	34	23	27
	CO₂	25	25	59	26
	Total	182	127	198	153
R²	SOL	0.12	0.14	0.47	0.31
	HEM	0.43	0.97	0.79	0.45
	CEL	0.74	0.75	0.86	0.96
	LIC	0.43	0.19	0.59	0.13
	H2O	0.44	0.58	0.77	0.57
	CO₂	0.88	0.88	0.92	0.90

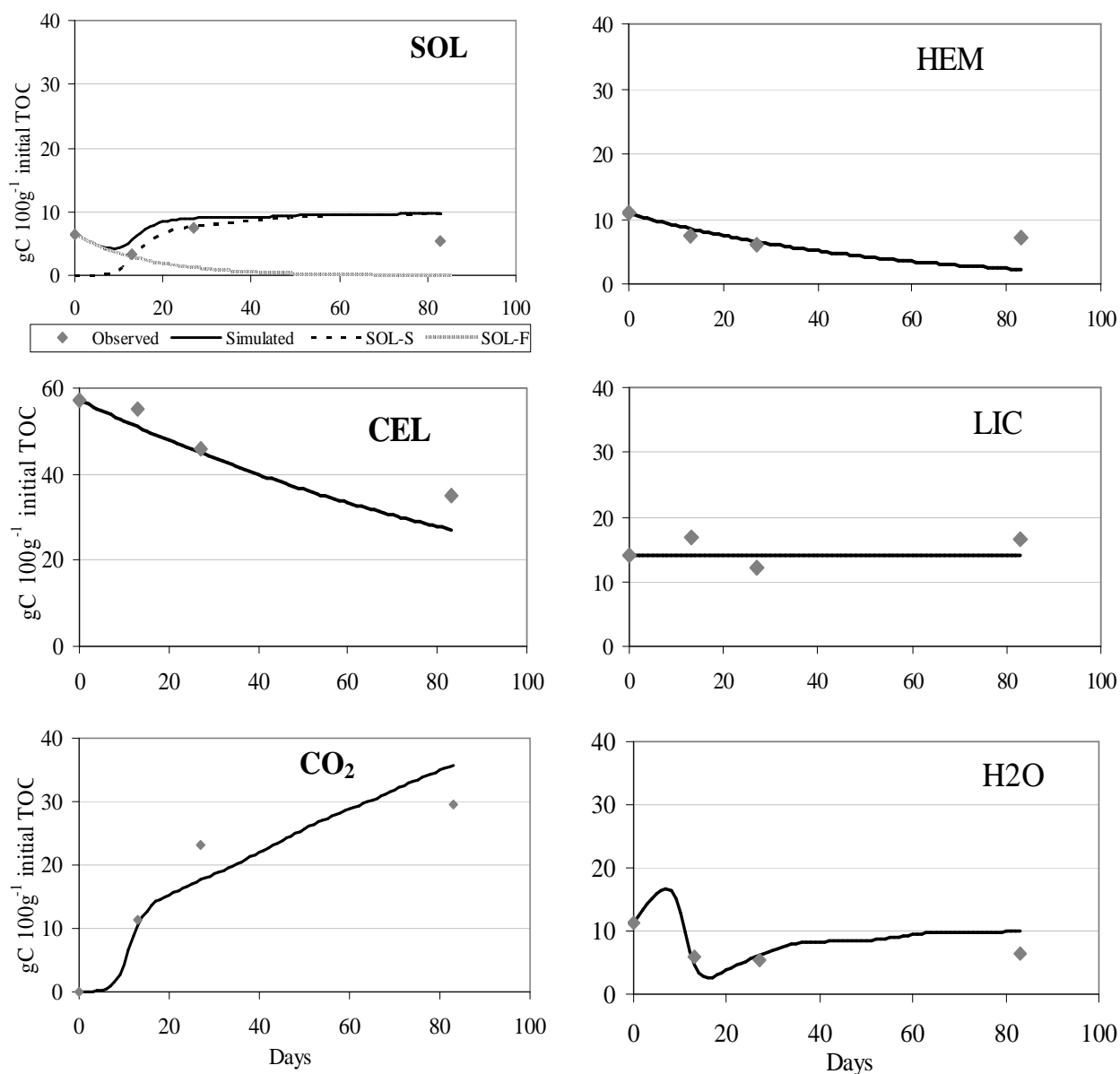


Figure 5.6. Example of model validation using the data set corresponding to the composting mixture R4

5.5. Conclusions

A new composting model, describing the dynamic of organic matter was constructed. From 12 composting experiments varying in organic matter quality, we get an unique set of parameters able to simulate correctly these 170 L reactor experiments. In the future, we should test if this set of parameters is transferable to the larger scale of industrial composting plants. The model has not been validated for the microbial dynamic. In future study we should focus on finding reliable methods for measurement of microbial pools in order to include in our model the interactions between microbial biomass description and degradation functions.

Acknowledgements

We thank Dr. C. Francou from Veolia Environment, Research and Development, for the permission to use his data and for the complementary information. We also thank M. Le Villo-Poitrenaud, from Veolia, for her constructing comments to this manuscript.

5.6. References

AFNOR, 1999. Norme française NF ISO 10694. Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). AFNOR, Paris, France.

AFNOR. 2005. Norme française NFU 44-162. Amendements organiques et supports de culture – Fractionnements biochimiques et estimation de la stabilité biologique. AFNOR, Paris, France.

Bailey, J., Ollis, D., 1986. *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill Book Co, Singapore.

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A, 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1). *Water Science and Technology* 45, 65-73.

Cook, B.D., Allan, D.L., 1992. Dissolved organic matter in old field soils: total amounts as a measure of available resources for soil mineralization. *Soil Biology and Biochemistry* 24, 585-594.

Corbeels, M., Hofman, G., Van Cleemput, O., 1999. Simulation of net N immobilisation and mineralisation in substrate-amended soils by the NCSOIL computer model. *Biology and Fertility of Soils* 28, 422-430.

Doublet, J., 2008. Influence du co-substrat carboné sur la nature des matières organiques et les formes d'azote des composts de boue ; conséquences sur la disponibilité de cet azote. Thesis of doctorat AgroParisTech, Paris, France. 280p.

Eiland, F., Klamer, M., Lind, A.-M., Leth, M., Baath, E., 2001. Influence of initial C/N Ratio on chemical and microbial composition during long term composting of straw. *Microbial Ecology* 41, 272–280.

Francou, C., 2003. Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains: Influence de la nature des déchets et du procédé de compostage – Recherche d'indicateurs pertinents. Thesis of doctorat INA P-G, 388p.

Francou, C., Linères, M., Derenne, S., Le Villio-Poitrenaud, M., Houot, S., 2008. Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. *Bioresource Technology* 99, 8926-8934.

Garnier, P., Néel, C., Aita, C., Recous, S., Lafolie, F., Mary, B., 2003. Modelling carbon and nitrogen dynamics in soil with and without straw incorporation. *European Journal of Soil Science* 54, 555–568.

Henriksen, T.M., Breland, T.A., 1999. Evaluation of criteria for describing crop residue degradability in a model of carbon and nitrogen turnover in soil. *Soil Biology & Biochemistry*. 31, 1135-1149.

- Kaiser, J., 1996. Modelling composting as a microbial ecosystem: A simulation approach. *Ecological Modelling* 91, 25-37.
- Lichtfouse, E., Chenu, C., Baudin, F., Leblond, C., Da Silva, M., Behar, F., Derenne, S., Largeau, C., Wehrung, P., and Albrecht, P., 1998. A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence. *Organic Geochemistry* 28, 411-415.
- Mason, I.G., 2006. Mathematical modelling of the composting process: A review. *Waste Management* 26, 3-21.
- Nicolardot, B, Recous, S, Mary, B., 2001. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C:N ratio of the residues. *Plant & Soil* 228, 83-103
- Pascual, J.A., Garcia, C., Hernandez, T., 1999. Comparison of fresh and composted organic waste in their efficacy for the improvement of arid soil quality. *Bioresource Technology* 68, 255-264.
- Petersen, E.E., 1965. *Chemical reaction analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Richard, T.L., Walker, L.P., 1999. Oxygen and temperature kinetics of aerobic solid-state biodegradation. W. Bidlingmaier et al. (ed.) *Proc. of Organic Recovery and Biological Treatment, Part 1, ORBIT99, Weimar, Germany. 2-4 Sept. 1999.* pp. 85-91.
- Rosso, L., Lobry, J.R., Flandrois, J.P., 1993. An unexpected correlation between cardinal temperatures of microbial growth highlighted by a new model. *Journal of Theoretical Biology* 162, 447-463.
- Sole-Mauri F., Illa, J., Magry, A., Prenafeta-Boldu, F.X., Flotats, X., 2007. An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresource Technology* 98, 3278-3293.
- Tremier, A., A. de Guardia, C. Massiani, E. Paul, J.L. Martel, 2005 a. A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for a mixture of sludge and bulking agent to be co-composted. *Bioresource Technology* 96, 169-180.
- Tremier A., De Guardia, A., Martel, J.L., 2005 b. Evaluating the biodegradability of an organic waste thanks to a respirometric characterization. 1st International conference on engineering for waste treatment, beneficial waste and by-products, Albi, 17-19 May 2005.
- Van Soest, P. J., Wine, R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of permanganate. *Journal of A. O. A. C.*, 50, 1:50-55.
- Payne W.J. 1970. Energy yields and growth of heterotrophs. *Annual Review of Microbiology* 24, 17-52.

Chapitre 6 : Modélisation couplée du devenir de la matière organique et des polluants organiques au cours du compostage

A model coupling organic carbon and organic pollutants dynamics during composting

G. Lashermes^a, Y. Zhang^a, S. Houot^a, E. Barriuso^a, J.P. Steyer^b, D. Patureau^b, P. Garnier^{a,*}

^aINRA (French National Institute for Agricultural Research)–AgroParisTech, UMR1091, Environment and Arable Corps, 78850 Thiverval-Grignon, France.

^bINRA, UR50, Laboratory of Environmental Biotechnology, Avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France.

***Corresponding author**

Manuscrit en préparation pour soumission à Bioresource Technology

6.1. Abstract

The new COP-Compost model was developed to simulate organic pollutant (OP) behavior and predict their availability during composting. It included 2 modules, for organic carbon (OC) evolution and for OP dynamic, which can be used separately or coupled. The OC module simulated the degradation and the mineralization of OC based on the biochemical composition of the initial waste mixture. The OP module simulated the OP mineralization, the evolution of OP speciation estimated by extraction procedures determining their distribution among soluble, sorbed and non-extractable fractions. The parameters of the OP module were estimated using experimental data on the behavior during composting of ¹⁴C-labeled fluoranthene, 4-n-nonylphenol, linear alkylbenzene sulfonate and glyphosate in 4-L composting pilots. We proposed a calibration of the model. Coupling the OC and OP modules improved the goodness of fit of the simulations of OP speciation evolution during composting, in comparison with the simulations performed with the OP module alone.

Key words: composting; modeling; organic matter; pesticide; organic contaminant

6.2. Introduction

Recent years have seen a huge growth of organic waste treatment by composting across Europe (European Communities, 2005). However, composts may contain organic pollutants (OPs) (Brändli et al., 2005). The characterization of their content and availability in the final composts are of paramount importance to estimate the environmental impacts of the recycling practices on agricultural soils (Bright and Healey, 2003).

Organic pollutants can be either degraded through the microbial activity that develops during composting or be stabilized through the formation of associations with the organic matter of the waste. Various potentials for compost microflora to degrade OPs have been observed (Hartlieb et al., 2003), depending both on the degradability of OP that is related to its chemical structure, and on the microorganisms present. The organic matter of the waste and its degradability influence in fact the growth of microbial populations which can develop contrasted abilities to degrade OP (Haderlein et al., 2006). Organic pollutant degradation seems to be mainly realized by microorganisms through co-metabolism, meaning that the microorganisms obtain no benefit such as energy or source of material from the metabolism of the OP. It is accomplished through the catalysis of non-specific enzymes synthesized by microorganisms in presence of a growth-supporting substrate (Barker et al., 2002; Kocameci and Çeçen, 2009). In parallel, the OP stabilization during composting starts through the sorption process and can become irreversible culminating with the formation of non-extractable (bound) residues (NER) (Barriuso et al., 2008). The available fraction of an OP is usually considered as related to its speciation as extractable form (Benoit and Barriuso, 1997). The OP will be more or less available in function of its extractability in water (easily available) or in another solvent (potentially available), the NER being considered as unavailable (Gevao et al., 2000). The sorption of OPs depends on their chemical / structural properties (Sabljic et al., 1995) and of the nature of organic matter. Higher sorption has been observed on biopolymers with low polarity (e.g. lignin) than with high polarity (e.g. cellulose, chitin) (Xing et al., 1994). The sorption of OPs is also enhanced by OM aromaticity (Benoit et al., 2008).

Thus, the sorption of OPs on organic matter may decrease their availability for compost microflora and potentially limit biodegradation (Wauchope et al., 2002). On the other hand, the formation of NER has been found to be influenced both by the extent of the sorption phenomenon (Kästner et al., 1999) and total microbial activity (Benoit and Barriuso, 1997; Hartlieb et al., 2003). Composting therefore appeared as a complex environment where processes of sorption, biodegradation and NER formation interact and condition the OP behavior. Tools such as mathematical models can help to formalize the hypothesis on organic matter evolution and the simultaneous transformations of OPs during composting in a generic way.

To our knowledge, no model describing both the organic matter evolution and OP behavior during composting has been reported in the literature. Most composting models have been developed on the basis of heat and mass balance (Mason, 2006). Few models described the evolution of organic matter

during composting (Kaiser, 1996; Sole-Mauri et al., 2007). These models simulate both the evolution of the biochemical properties of organic matter and of the successive microbial populations during composting. Models simulating OP behavior during composting were not found in the literature, but models have been proposed to describe the sorption-desorption and the biodegradation of OPs in soil (Shelton and Doherty, 1997; Saffih-Hdadi et al., 2003).

The aim of this work was to propose a new model called COP-Compost (simulator of the Carbon of organic matter and Organic Pollutant evolutions during Composting). The COP-Compost model included two modules: one describing organic carbon (OC) evolution and the other, OP behavior. The transformation of organic matter and of four OPs of the major groups detected in compost were measured during 12-week lab-scale composting of a mixture of sewage sludge and green waste: a polycyclic aromatic hydrocarbon (fluoranthene), two surfactants (4-n-nonylphenol – NP, and a linear alkylbenzene sulfonate – LAS) and a herbicide (glyphosate). All OPs were ^{14}C -labeled. The OC module previously parameterized (Zhang et al., submitted) was first tested on the experimental data of OC evolution. Then, the simulations of OP behavior were coupled with the OC evolution during composting to parameterize the OP module through optimization with the experimental data of the evolution of the ^{14}C -OP speciation during composting.

6.3. Description of the COP-Compost model

The two modules (OC and OP) of the COP-Compost model could be used separately or coupled (Fig. 6.1, Table 6.1). The model has been programmed in Matlab language (Mathwork, USA).

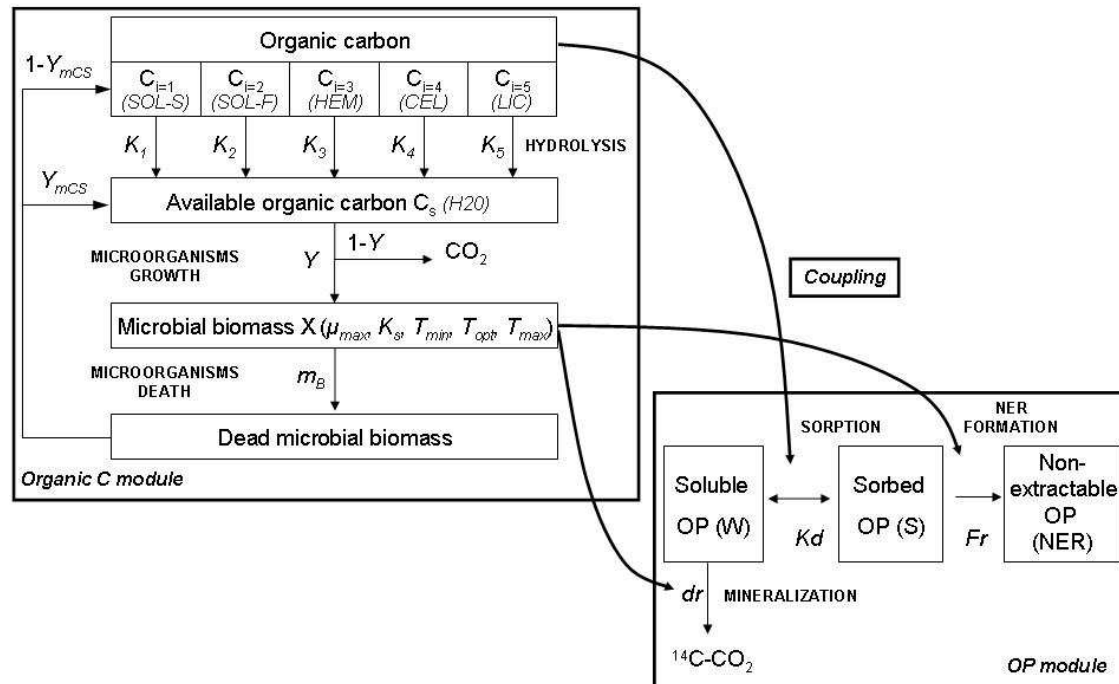


Figure 6.1. Schematic representation of the COP-Compost model. Total OC is divided into six pools based on biochemical fractionation. Parameters and variables are described in Table 6.1.

Table 6.1. Variables and parameters of the COP-Compost model.

	Symbol	Description	Value proposed ^a	Unit
Variables of the model				
OC module	$C_{i=1}$ (SOL-S)	Proportion of OC in the soluble fraction in neutral detergent with slow degradation		% of initial TOC
	$C_{i=2}$ (SOL-F)	Proportion of OC in the in the soluble fraction in neutral detergent with fast degradation		% of initial TOC
	$C_{i=3}$ (HEM)	Hemicellulose		% of initial TOC
	$C_{i=4}$ (CEL)	Cellulose		% of initial TOC
	$C_{i=5}$ (LIC)	Lignin		% of initial TOC
	C_s (H ₂ O)	OC soluble in hot water		% of initial TOC
	X	Microbial biomass		% of initial TOC
	CO ₂	Carbon dioxide gas		% of initial TOC
OP module	W (water extract)	Soluble OP in water		% of initial ¹⁴ C
	S (solvent extract)	Sorbed OP extracted with solvent		% of initial ¹⁴ C
	NER (non extractable)	Non-extractable residues OP		% of initial ¹⁴ C
	¹⁴ C-CO ₂	¹⁴ C-labeled carbon dioxide gas		% of initial ¹⁴ C
Parameters of the model				
OC module	K_1	Hydrolysis constant of $C_{i=1}$ (SOL-S)	0.0179	day ⁻¹
	K_2	Hydrolysis constant of $C_{i=2}$ (SOL-F)	0.0612	day ⁻¹
	K_3	Hydrolysis constant of $C_{i=3}$ (HEM)	0.0190	day ⁻¹
	K_4	Hydrolysis constant of $C_{i=4}$ (CEL)	0.0090	day ⁻¹
	K_5	Hydrolysis constant of $C_{i=5}$ (LIC)	0.0001	day ⁻¹
	Y	Assimilation yield of the available OC for microbial biomass	0.5	
	μ_{max}	Maximal specific growth rate for microbial biomass	5.9958	day ⁻¹
	K_s	Saturation constant for Monod kinetic	101.10	% of initial TOC
	T_{min}	Minimum temperature for microbial growth	0	°C
	T_{max}	Maximum temperature for microbial growth	49	°C
	T_{opt}	Optimum temperature for microbial growth	83	°C
	m_B	Death constant for microbial biomass	0.2290	day ⁻¹
	Y_{mcs}	Availability yield for dead microbial biomass	0.4	
OP module	K_d	Sorption coefficient of OC		g sorbed C g ⁻¹ soluble C
	K_{d1}	Sorption coefficient of $C_{i=1}$		g sorbed C g ⁻¹ soluble C
	K_{d2}	Sorption coefficient of $C_{i=2}$		g sorbed C g ⁻¹ soluble C
	K_{d3}	Sorption coefficient of $C_{i=3}$		g sorbed C g ⁻¹ soluble C
	K_{d4}	Sorption coefficient of $C_{i=4}$		g sorbed C g ⁻¹ soluble C
	K_{d5}	Sorption coefficient of $C_{i=5}$		g sorbed C g ⁻¹ soluble C
	Fr	Non-extractable residue formation rate		day ⁻¹
	dr	OP degradation rate		day ⁻¹
	NER ₀	Non-extractable residues in the initial mixture		% of initial ¹⁴ C

^a(Zhang et al., submitted)

Organic C module

The OC module and its parameterization have been proposed by Zhang et al. (submitted) based on a set of 12 composting experiments carried out in 170-L pilots (Doublet, 2008; Francou et al., 2008). Briefly, OC is divided into five pools (C_i , $i=1-5$) with decreasing lability. These organic pools are hydrolyzed following a first order kinetic with specific hydrolysis constants into an organic pool, C_s , defined as the substrate available for microbial growth. These five pools could be measured using the

Van Soest fractionation method (AFNOR, 2005): the OC soluble in neutral detergent (SOL), the hemicellulose-like (HEM), the cellulose-like (CEL) and lignin-like (LIC) fractions. The SOL fraction was divided into two pools with fast (SOL-F) and slow (SOL-S) degradability. The available substrate (C_s) was defined as being the hot water soluble fraction of total OC (H₂O). The microbial biomass assimilation of the available substrate and growth was modeled with Monod kinetic, modulated with the temperature growth-limiting function proposed by Rosso et al. (1993). The microbial biomass died according to a death rate and the dead cells were recycled either into the SOL-S pool (characterized by slow hydrolysis rate) or into the H₂O pool of available substrate.

Organic pollutant module

The model proposed by Saffih-Hdadi et al. (2003) describing pesticide behavior in soil was simplified and adapted to compost. The composting OP module considered three pools of the OPs: soluble, sorbed and bound to organic matter. The model considered also a compartment of CO₂ issued from the mineralization of OPs. The OP compartments were characterized by successive extractions with water (soluble fraction), then with another solvent adapted to the OP properties (sorbed fraction). Finally, NER were measured after extractions and represented the OP bound to organic matter. The model assumed that: i) the NER were produced from the sorbed OPs and ii) the OP biodegradation occurred in the soluble phase only. The NER formation and OP biodegradation rates were Fr and dr , respectively. Moreover, OP allocation between the soluble and sorbed pools was an instantaneous equilibrium described with a sorption coefficient (Kd).

Model coupling OC and OP modules

Three coupling hypotheses describing the interactions between OC and OP modules were proposed:

Interaction 1: The overall OP sorption coefficient Kd was assumed to be the sum of sorption coefficients (Kd_i) on the different OC pools (C_i , $i=1-5$), balanced with the proportions of OC into the pools. This hypothesis was successfully used to evaluate the sorption capacity of plant residues towards herbicides based on their biochemical fractions such as cellulose, hydrosoluble and lipidic compounds (Gaillardon et al., 1983). Moreover, the biochemical nature of an organic substrate strongly influenced the extent of OP sorption (Benoit et al., 1996) and OP sorption capacities of lignin was found to be greatly higher than of cellulose (Xing et al., 1994).

Interaction 2: Most OPs were assumed to be degraded by microorganisms through co-metabolism during composting, the microorganisms using the compost organic matter as primary energy source (Barker et al., 2002). The extent of OP degradation was therefore supposed to depend on the potential degradability of the chemicals and on the overall microbial activity driven by organic matter decomposition (Laine et al., 1997).

Interaction 3: The NER formation from the sorbed ¹⁴C-OPs was assumed to depend on the chemical reactivity of the OPs and the overall microbial activity. Indeed, the influence of microbial activity on

NER formation has long been reported (Benoit and Barriuso, 1997; Kästner et al., 1999). The parent chemical and the metabolites formed from their degradation may be incorporated into the growing biomass (Barriuso et al., 2008) or linked to the organic matter after oxidation reactions catalyzed by extracellular enzymes (Gevao et al., 2000).

6.4. Equations of the COP-Compost model

Organic carbon module

The OC dynamic during composting was described through equations based on mass balance, using daily time step (Appendix 6.1). The unit used was the percentage of initial total organic carbon (TOC) (Table 6.1). Only one microbial population was considered because of lack of experimental data characterizing the succession of microbial populations during composting. Briefly, the equations relating to the dynamic of the microbial biomass (X) were:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - m_B \cdot X \quad [1]$$

where X was the content of microbial biomass, with a microbial growth rate μ and a death rate m_B . The microbial growth rate μ followed Monod kinetics:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot f_T \quad [2]$$

where μ_{\max} was the specific maximum growth rate, C_S was the content of available substrate, K_S was a saturation constant of the available substrate for microbial biomass. The Rosso et al. (1993) function, f_T , describing the influence of temperature, calculated a coefficient correcting the growth rate of microbial biomass in function of the temperature measured in the compost, as well as growing parameters (maximum, minimum and optimum temperatures). A total of 13 parameters and 8 variables were needed to run the OC module.

Organic pollutant module

The behavior of OPs during composting was described through equations based on OP mass balance, using daily time step. The unit used was the percentage of initial ^{14}C -labeled OP applied (Table 6.1). In the OP module, the instantaneous equilibrium between soluble (W) and sorbed (S) OPs was described with the following equation:

$$S = Kd \cdot W \quad [3]$$

where Kd was the sorption coefficient of OPs on the compost.

The OP mineralization ($^{14}\text{C-CO}_2$) depended on the amount of soluble OPs and a biodegradation rate (dr):

$$\frac{d(^{14}\text{C} - \text{CO}_2)}{dt} = dr \cdot W \quad [4]$$

In the OP module, the NER formation followed the equation:

$$\frac{dNER}{dt} = NER_0 + Fr \cdot S \quad [5]$$

where NER_0 was the initial amount of NER, Fr the NER formation rate. A total of 3 parameters and 4 variables were needed to run the OP module.

Coupling the OC and OP modules

To couple the OC and OP modules, the three coupling hypotheses were set down into equations. As in the OP module considered alone, the equation [3] represented the instantaneous equilibrium between soluble and sorbed OPs. However, in the case of model coupling, the sorption coefficient was expressed as:

$$Kd = \sum_{i=1}^5 Kd_i \cdot \frac{C_i}{\sum_{i=1}^5 C_i} \quad [6]$$

where Kd was the sorption coefficient of OPs by total compost OC and Kd_i were the sorption coefficients of OPs on the pools C_i .

The influence of microbial activity on the ^{14}C -OP mineralization was described by:

$$\frac{d(^{14}\text{C} - \text{CO}_2)}{dt} = dr \cdot X \cdot W \quad [7]$$

where X was the content of microbial biomass growing on the OC decomposition, dr was a biodegradation rate.

For coupling the two modules, the following equation of NER formation was first tested:

$$\frac{dNER}{dt} = NER_0 + (Fr_B \cdot X + Fr_C) \cdot S \quad [8]$$

where Fr_B and Fr_C were parameters of the NER formation related to biological activity and chemical reactivity of the compost organic matter, respectively. Since the Fr_C parameter was close from zero in all simulations, the equation of NER formation was simplified:

$$\frac{dNER}{dt} = NER_0 + Fr \cdot X \cdot S \quad [9]$$

where Fr consisted in a rate of NER formation including both chemical and biological origins. To run the coupled model, a total of 21 parameters and 12 variables were needed.

6.5. Data acquisition for the model calibration

Initial materials

Sewage sludge, branches, grass clippings, hedge trimmings and leaves were mixed up to make up the initial mixture, at respective proportions of 20%, 25%, 15%, 20% and 20% of the total dry mass (DM).

Solutions of ^{14}C -labeled OPs were prepared with [3C-ring- ^{14}C] fluoranthene (specific activity: 1665 MBq mmol $^{-1}$, 98.3% purity), [methyl- ^{14}C] N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) (specific activity: 81.4 MBq mmol $^{-1}$, 93.8% purity), [U-ring- ^{14}C] 4-n-nonylphenol (specific activity: 1924 MBq mmol $^{-1}$, 99% purity), and [U-ring- ^{14}C] sodium linear dodecylbenzene sulfonate (specific activity: 230.9 MBq mmol $^{-1}$, 92.7% purity) by isotopic dilution with non-labeled OPs.

Composting procedure

The composting system comprised six 4-L glass reactors for the early steps of composting, then six 21-L glass cells for the maturation step. During the first 6 d, the self-heating of the compost was accompanied regulating the temperature of the reactor wall 2 °C below the internal temperature of the compost. The wall temperature was then modulated to follow the typical composting temperature profile. After 41 days, the composts were moved to the maturation cells and placed in a thermostatic room at 28 °C for further 42 d. The composts were sampled, the mass losses calculated and water was sprayed to maintain the moisture content at 50-70% of wet weight, at the end of the thermophilic step (d 13), at the beginning (d 41) and at the end (d 83) of the maturation step.

Data acquisition for the OP module

The evolution of OP speciation during composting was characterized performing composting experiments in triplicate for each OP and introducing in each reactor the initial waste mixture artificially contaminated with each ^{14}C -OP solution. The initial content of OPs in the wastes (expressed in mg kg $^{-1}$ DM) was: 3, 2860, 1.5 and 34 for glyphosate, LAS, fluoranthene and NP, respectively. The ^{14}C -CO $_2$ and the volatile organic compounds produced were respectively trapped in NaOH and methanol plugs and analyzed by liquid scintillation counting (LSC). The ^{14}C lixiviated were also quantified by LSC.

A sequential extraction was carried out in triplicate on fresh samples of the initial waste mixture and composts to determine the amount of ^{14}C -activity in water and solvent extractable fractions, as well as NER. Water extracts with MilliQ water (Millipore, Molsheim, France) were recovered by centrifugation (2400 g, 20 min) after 24 h shaking. Then, three successive extractions were performed with methanol (or ammonium hydroxide solution for glyphosate). After extractions, compost samples were dried and ground. The ^{14}C -OP concentrations in supernatants were measured by LSC, and the non-extracted radioactivity, corresponding to the NER, was determined by LSC of the ^{14}C -CO $_2$ obtained after

combustion. At each sampling date, the percentages of ^{14}C -activity in the different fractions (mineralized, volatilized, leached, water and solvent extractable, NER) were calculated based on the total recovered ^{14}C -activity at the sampling date (sum of ^{14}C in the different fractions).

When behavior of OPs is studied without ^{14}C use, the OP dissipation during composting is calculated from the difference between initial and final concentrations of extractable OPs. In this study, the dissipation of OPs was calculated in that way and described using the following equation:

$$D(t) = D_1 \cdot (1 - e^{-r_1 t}) + r_2 \cdot t \quad [10]$$

where $D(t)$ was the total dissipated ^{14}C at time t (expressed in % of initial extractable ^{14}C), D_1 represented a pool which rapidly dissipated following a first-order kinetic with a dissipation rate, r_1 , and r_2 was the linear rate of dissipation of a second pool more slowly dissipated.

Data acquisition for the OC module

The OC transformations were characterized during another set of 6 parallel composting experiments with the same initial mixture and managed as the other ones, but without addition of ^{14}C -OPs at the beginning of composting. Dry matter and TOC contents were analyzed on the initial waste mixture and compost samples. The amount of CO_2 produced was calculated as the difference between the TOC in the initial mixture and the TOC remaining in the reactor at the sampling date, taking into account the mass and OC losses related to sampling. Biochemical fractionation was realized: the H₂O fraction was extracted with distilled water at 100 °C for 30 min, the SOL fraction was extracted with neutral detergent for 1 h, the HEM, CEL, and LIC fractions (expressed in % of initial TOC) were sequentially obtained following the French standard XPU 44-162 (AFNOR, 2005).

Data acquisition for the coupling between OC and OP modules

The sorption properties and potential mineralization of each OP by the compost microflora were assessed on mature composts (sampled after 83 days of composting) (Lashermes et al., 2010). Sorption coefficient (K_d) were determined for each OP. Fresh mature compost samples were shaken during 24h with ^{14}C -OP solution. Then, water extract were recovered by centrifugation (5500 g, 10 min). The concentrations of ^{14}C -OP in supernatant were determined by LSC. The K_d (g sorbed C g⁻¹ soluble C) was determined as $K_d = Q_s/Q_e$ where Q_s was the amount of sorbed ^{14}C - CO_2 and Q_e was the proportion of initial ^{14}C -OP in solution after equilibration.

The mineralization potential of OPs was measured during incubation in fresh mature compost samples for 92 d, at 28 °C. The ^{14}C - CO_2 produced was trapped in NaOH plugs and analyzed for $^{14}\text{CO}_2$ concentrations by LSC. The mineralization kinetics were described using the following equation (Benoit et al., 1999):

$$M(t) = M_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + k_2 \cdot t \quad [11]$$

where $M(t)$ was the total mineralized $^{14}\text{C-CO}_2$ at time t (expressed in % of initial ^{14}C), M_1 represented a degradable pool which rapidly mineralizes with a mineralization rate of k_1 and k_2 the linear mineralization rate of a second less degradable pool.

6.6. Model calibration and evaluation

Evaluation of the OC module

The OC module with its proposed parameterization (Table 6.1) was first used to simulate the OC evolution of the 6 replicated composting experiments. The statistical criterion used to evaluate the simulations was the total root mean square error ($RMSE-OC_{tot}$) defined as the sum of the RMSE calculated between the experimental and simulated values of the j variables of the OC module ($j=1-6$ for the SOL, HEM, CEL, LIC, H₂O fractions and the CO₂ production) (Smith et al., 1997):

$$RMSE - OC(j) = \frac{100}{E(j)} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(S(j)_i - E(j)_i)^2}{n}} \quad [12]$$

where n was the number of measurement dates, $S(j)_i$ and $E(j)_i$ were respectively the simulated and experimental values of the variable j , and $\bar{E}(j)$ was the average of the n experimental values. The best simulation was the one showing the lowest $RMSE-OC_{tot}$.

Calibration and evaluation of the OP module

The parameters of the OP module were optimized for each OP composting experiments to minimize the differences between simulated and experimental values of OP speciation during composting. The parameter optimization of the OP module was performed with the *fmincon* function of the Matlab Optimization Toolbox (Mathwork, USA) which used the sequential quadratic programming algorithm. The objective function was the total root mean square error ($RMSE-OP_{tot}$) defined as the sum of all the $RMSE-OP(j)$ calculated between the experimental and simulated values of the j variables ($j=1-4$ for the $^{14}\text{C-soluble}$, $^{14}\text{C-sorbed}$, $^{14}\text{C-NER}$ and the $^{14}\text{C-CO}_2$) (equation [12]).

Four runs were performed. The Run A was carried out with the OP module only, so there was no influence of the OC evolution on the parameters while Runs B, C and D were performed coupling the OP and OC modules. In all runs, Fr and dr were optimized, while Kd was treated distinctly in the different runs:

- In Run A (without coupling) and Run B (with coupling), the experimental Kd were used as fixed values for the parameters Kd .
- In Run C, the same Kd was considered for all pool C_i and was optimized for each OP.
- In Run D, the four sorption coefficients Kd_i on the OC pools C_i were optimized for each OP.

The sum of the $RMSE-OP_{tot}$ obtained in a run was multiplied by the number of parameters requesting optimization, adding a penalty to evaluate the overall performance of the simulations. The best run

was the one showing the lowest weighted sum of the $RMSE-OP_{tot}$, the objective being to limit the number of parameters requiring optimization. The efficiency coefficient, E_f , and the mean difference, \bar{D} , of the model were used in complement to evaluate the simulations (Smith et al., 1997):

$$E_f = \frac{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2 - \sum_{i=1}^n (S_i - \bar{E})^2}{\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2} \quad [13]$$

where n was the number of measurement dates, S_i and E_i are respectively simulated and experimental values, and \bar{E} was the average of the n experimental values.

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - E_i)}{n} \quad [14]$$

The run providing the best simulations was selected and median values of the parameters obtained for the 3 replicated composting experiments of each OP were proposed for the model calibration. Relationships between parameters of the OP module and experimental data were evaluated in order to give information on the way to further assess parameters values for other OPs. For that, faster estimates of the Fr and dr parameters were considered. Pearson's correlations were calculated between dr and Fr and experimental values of ^{14}C -labeled OP mineralization in compost incubation or dissipation kinetics observed during composting (accessible without ^{14}C use).

6.7. Results and Discussion

Evaluation of the OC module

The total RMSE ($RMSE-OC_{tot}$) of the simulations performed with the parameters proposed by Zhang et al. (submitted) was in the range 116–171. These values were lower than the average value of 178 calculated for the 12 composts used to calibrate the model. The simulations obtained were within the range of variation of the composting replicates (Fig. 6.2). The best simulated pools were the LIC, SOL, then the HEM and CEL, attesting of the relevance of the proposed hydrolysis constants for these pools. However, the available OC C_S , corresponding to the H₂O pool, was under-estimated, especially at the beginning of composting while the CO₂ evolution tended to be over-estimated considering the same period. Although no data were available to validate the real evolution of the microbial pool, the results suggested that the simulated microbial growth on the available substrate C_S probably have been too high. If lower maximal growth rate of microbial biomass (μ_{max}) and higher saturation constant for Monod kinetic (K_S) had been used, the available OC evolution and the CO₂ production would have better matched the experimental data.

The overall proposed parameterization of the OC module satisfactorily simulated the evolution of OC during composting. Moreover, the only data required for the simulation was the biochemical composition of the initial waste mixture which is a rather accessible analysis. The proposed

parameterization of the OC module could therefore be validated at the scale of our composting experiments (4 L) which differed from the scale used to acquire the data used for model calibration (170 L).

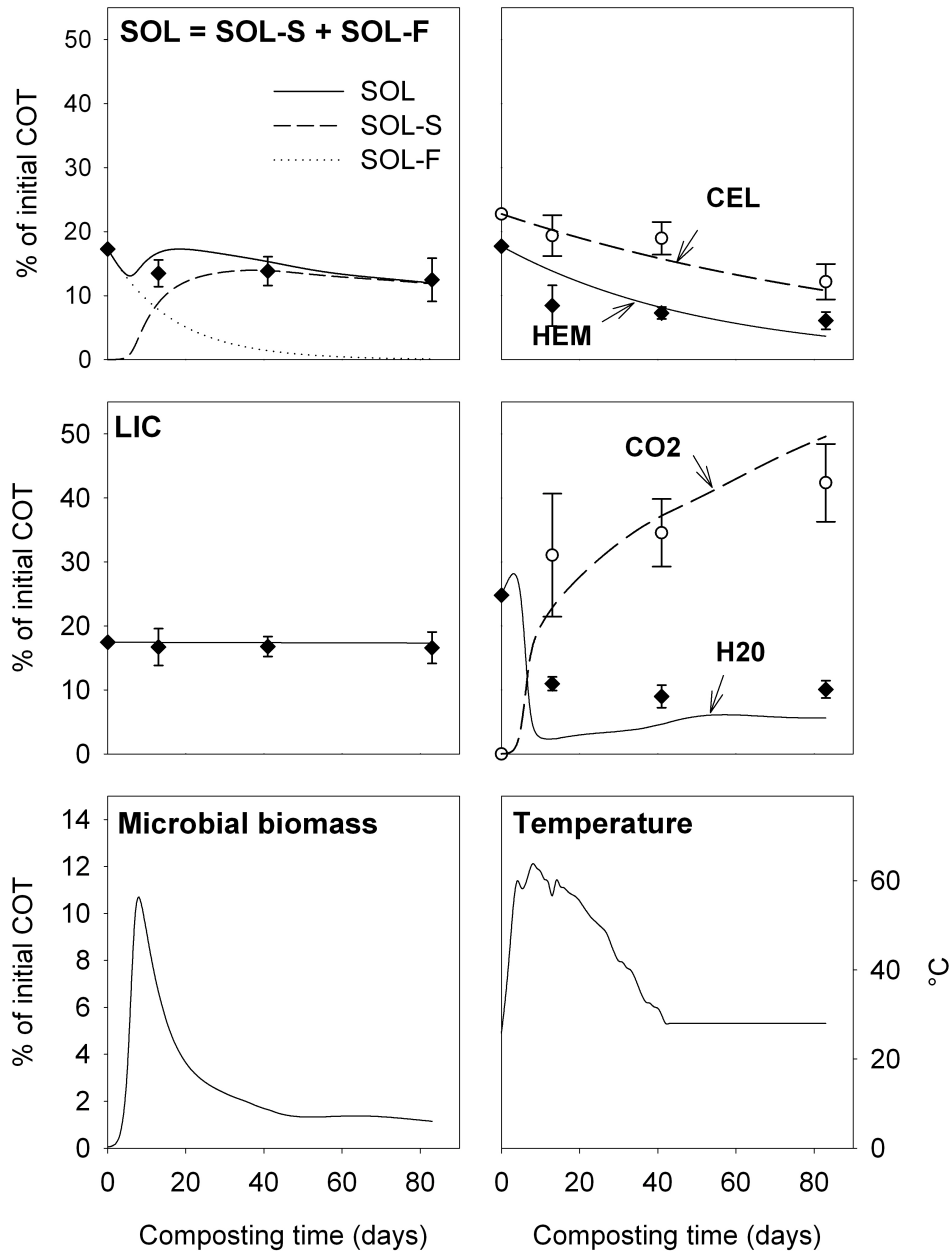


Figure 6.2. Experimental and simulated evolutions of biochemical fractions, carbon dioxide, microbial biomass, and temperature during composting. The simulations were obtained with the OC module parameterized by Zhang et al. (submitted). The symbols represent the mean \pm standard errors of experimental values of the six composting experiments and the lines the simulations (except for temperature which is experimental data).

Calibration and evaluation of the OP module

Comparison of the different hypothesis of simulation (Runs A to D)

The simulations were generally improved from Run A to Run D as shown by the decrease of the sum of the $RMSE-OP_{tot}$ (Table 6.2). An example of the different runs of simulation for one of the OP (LAS) with median goodness of fit is presented in Fig. 6.3.

The coupling with the OC module led to the best improvement of simulation. Indeed, the strongest decrease of the sum of the $RMSE-OP_{tot}$ was found between Runs A (without coupling) and B (with coupling) which both used experimental K_d as fixed values for parameter K_d , while Fr and dr were optimized. For both Runs A and B, the evolution of fluoranthene speciation was the best simulated (average $RMSE-OP_{tot}$ of 78 and 61, respectively) and the NP gave the poorest fits (average $RMSE-OP_{tot}$ of 117 and 87, respectively) probably because of a too high experimental K_d .

When optimizing a unique parameter K_d for all C_i pools (Run C), the optimized K_d values were twice as lower as experimental values for NP and the simulated amount of soluble NP matched the experimental observations. It was also the case for LAS, while for fluoranthene and glyphosate, low difference was observed between experimental K_d (used in Runs A and B) and optimized K_d (Run C). For the two surfactants (LAS and NP), the experimental K_d measured on mature compost was too high in comparison with the experimental results of water extraction of OP in analyses of OP speciation. Moreover, the experimental K_d of mature compost was lower than the one of more immature compost (Lashermes et al., 2010).

The optimization of four K_{d_i} parameters for the C_i pools (Run D) improved a little more the simulation compared with Run C. Nevertheless, the benefits were not so important considering the number of parameters (6) optimized in Run D in comparison with Run C (only 3 optimized parameters). Moreover, the K_{d_i} parameters were correlated and several different combinations gave simulations with similar quality, inducing a difficult interpretation of the values of the sorption coefficient K_{d_i} related to each C_i pools.

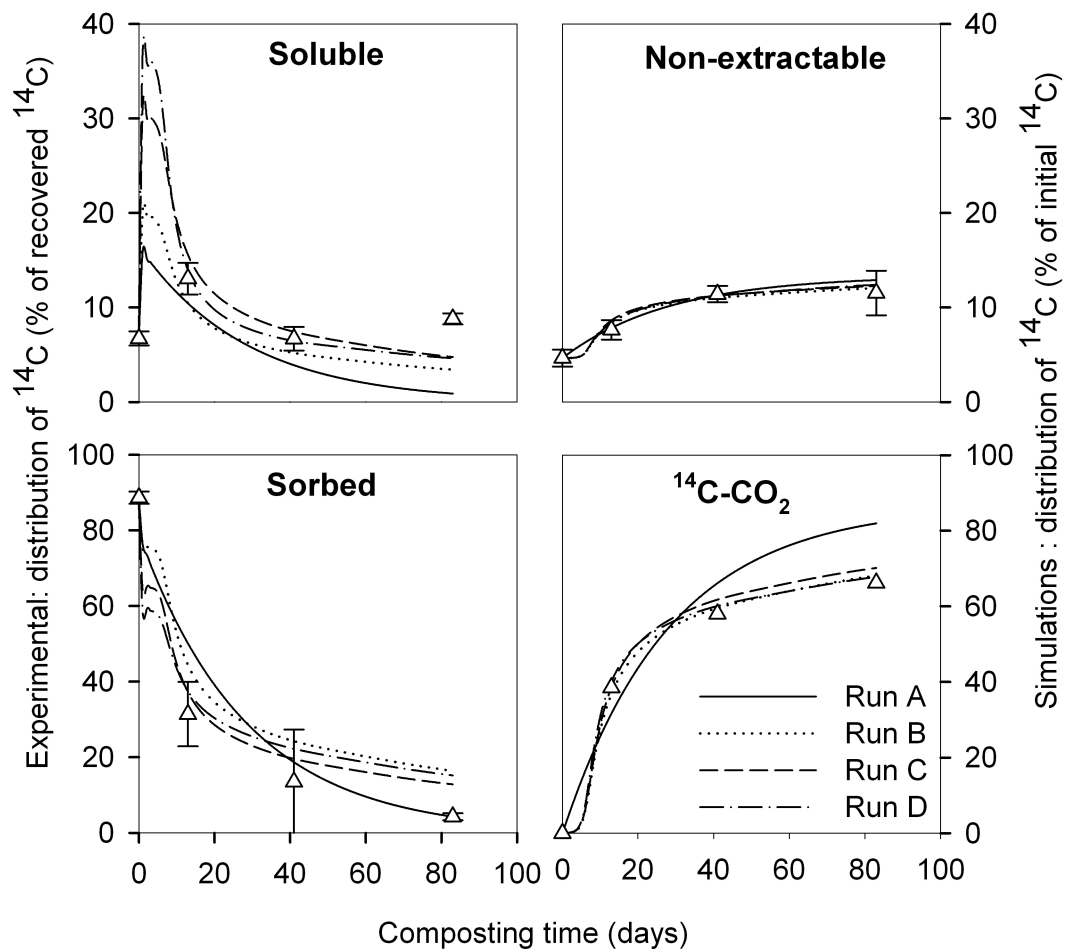


Figure 6.3. Experimental and simulated evolutions of soluble, sorbed, non-extractable, and mineralized LAS during composting. The simulations were obtained successively with Runs A, B, C, D for compost LAS-3 which presented median quality of fittings. Symbols represent experimental values \pm standard errors and lines simulations.

Table 6.2. Parameters values and evaluation statistics of the simulations of Runs A, B, C, and D for the 4 OPs (units are given in Table 6.1).

Run ^a	Models coupling	Glyphosate			LAS			Fluoranthene			NP			Sum	Weighted Sum ^c	
		GLY-1	GLY-2	GLY-3	LAS-1	LAS-2	LAS-3	FLT-1	FLT-2	FLT-3	NP-1	NP-2	NP-3			
A, B, C, D		NER_0	3.9			4.6			5.4			27.4				
A Experimental Kd	no	Kd	0.9			4.8			21.9			6.4				
		Fr	0.020	0.028	0.060	0.004	0.006	0.004	0.002	0.005	0.004	0.030	0.030	0.023		
		dr	0.009	0.019	0.032	0.103	0.208	0.185	0.001	0.002	0.001	0.255	0.380	0.326		
		$RMSE-OP_{tot}^b$	103	101	113	86	105	109	70	49	116	105	112	134	1203	2406
B Experimental Kd	yes	Kd	0.9			4.8			21.9			6.4				
		Fr	0.0066	0.0065	0.0127	0.0011	0.0014	0.0009	0.0007	0.0016	0.0013	0.0061	0.0043	0.0044		
		dr	0.0027	0.0044	0.0069	0.0263	0.0335	0.0360	0.0002	0.0005	0.0004	0.0483	0.0500	0.0550		
		$RMSE-OP_{tot}$	81	51	84	115	68	75	58	45	80	81	75	103	915	1831
C Optimization of Kd (single value)	yes	Kd	1.0	1.0	1.5	2.9	2.5	2.7	23.2	21.5	15.0	3.1	3.2	2.5		
		Fr	0.0062	0.0061	0.0090	0.0012	0.0017	0.0011	0.0007	0.0016	0.0014	0.0062	0.0056	0.0047		
		dr	0.0028	0.0043	0.0087	0.0175	0.0210	0.0249	0.0002	0.0005	0.0003	0.0252	0.0328	0.0239		
		$RMSE-OP_{tot}$	79	49	70	82	50	59	57	45	63	63	59	67	743	2228
D Optimization of the Kd_i (i=1-5)	yes	$Kd_1=Kd_2$ (SOL)	0.0	1.4	0.1	0.0	2.7	10.0	68.4	38.5	42.2	3.0	9.1	8.5		
		Kd_3 (HEM)	0.3	0.0	0.0	0.0	8.9	6.8	14.3	28.4	15.0	12.2	0.0	0.0		
		Kd_4 (CEL)	0.0	0.0	4.5	8.7	0.0	0.0	26.7	29.0	15.4	0.0	1.0	4.0		
		Kd_5 (LIC)	3.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	0.0		
		Fr	0.0062	0.0061	0.0090	0.0012	0.0017	0.0011	0.0007	0.0016	0.0014	0.0062	0.0056	0.0047		
		dr	0.0028	0.0043	0.0087	0.0175	0.0210	0.0249	0.0002	0.0005	0.0003	0.0252	0.0328	0.0239		
		$RMSE-OP_{tot}$	75	48	68	79	43	57	57	44	60	56	58	66	711	4268

^a In all runs, Fr and dr were optimized.

^b Total mean square error of the OP module, $RMSE-OP_{tot}$

^c Sum of $RMSE-OP_{tot}$ multiplied by the number of parameters that request optimization

Table 6.3. Statistical evaluation of the efficiency of modeling in the simulations obtained with the model coupling OC and OP modules, and with Run B.

	Fraction of OP	Glyphosate			LAS			Fluoranthene			NP		
		GLY-1	GLY-2	GLY-3	LAS-1	LAS-2	LAS-3	FLT-1	FLT-2	FLT-3	NP-1	NP-2	NP-3
RMSE-OP	Soluble	7	30	17	38	44	35	20	12	31	53	38	59
	Sorbed	15	7	20	24	18	30	3	2	9	4	24	12
	NER	21	7	31	25	4	6	16	7	28	12	4	9
	¹⁴ C-CO ₂	38	6	16	29	2	4	19	24	11	13	10	23
	<i>RMSE-OP_{tot}</i>	81	51	84	115	68	75	58	45	80	81	75	103
\bar{D} ^a	Soluble	1.6	6.4	2.0	-3.3	-3.6	-2.4	0.2	-0.1	-1.1	-2.6	-1.6	-3.3
	Sorbed	-1.0	0.2	-3.4	4.7	5.9	9.0	0.2	0.6	3.1	-0.2	3.0	0.4
	NER	0.5	0.4	2.9	0.7	0.2	0.2	-0.3	-0.1	-1.6	2.7	0.6	2.1
	¹⁴ C-CO ₂	0.7	0.7	1.6	3.0	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	1.5	0.2	2.7
E_f ^b	Soluble	0.96	0.76	0.94	0.22	-2.89	-0.42	0.48	0.69	-0.57	-11.63	-0.94	-5.56
	Sorbed	0.82	0.98	0.87	0.89	0.95	0.90	0.58	0.96	0.36	1.00	0.94	0.98
	NER	0.99	1.00	0.98	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00	1.00
	¹⁴ C-CO ₂	0.77	0.99	0.95	0.88	1.00	1.00	0.93	0.92	0.97	0.96	0.97	0.85

^a Mean difference (in % of initial ¹⁴C)

^b Efficiency coefficient

Selection of the best run to calibrate the model

The Run B appeared to give the most efficient simulations. Indeed, requesting the optimization of only 2 parameters (dr and Fr), it showed the lowest weighted sum of $RMSE-OP_{tot}$. The simulated amount of soluble, sorbed, NER and mineralized OP with Run B represented more than 86% of the variability of the corresponding experimental values (Fig. 6.4) attesting that the COP-Compost model was able to satisfactorily predict experimental behavior of each studied OP. The best simulated pools were the NER and the mineralized $^{14}C-CO_2$ with average efficiency coefficient of 0.99 ± 0.01 and 0.93 ± 0.07 , respectively (Table 6.3). In addition, both the low average mean differences and its related standard error of $0.7 \pm 1.3\%$ of initial ^{14}C for NER simulations and $0.9 \pm 1.1\%$ for mineralized $^{14}C-CO_2$ indicated no bias in the simulations of these pools with the model. The simulations were also in agreement with experimental evolution of sorbed OPs, with an average efficiency coefficient of 0.85 ± 0.19 . The mean difference however indicated that the model over-estimated the sorbed amount of LAS in comparison to experimental data. The quality of fit of the soluble pool was satisfactory for glyphosate (average $E_f = 0.89$), was intermediate for fluoranthene (average $E_f = 0.20$) essentially because of heterogeneous experimental data and was poor for the two surfactants (average $E_f = -1.03$ for LAS and $E_f = -6.04$ for NP) because of high experimental K_d .

The experimental K_d determination on mature compost was proposed to calibrate the model since it constitutes an easily accessible characteristics that can be assessed without ^{14}C -labeled OPs. Nonetheless in the case of surfactants, analyses must be carefully performed. Median values of Fr and dr parameters (Table 6.2) were proposed for the calibration of the model for the four studied OPs: $Fr = 0.0066 d^{-1}$ and $dr = 0.0044 d^{-1}$ for glyphosate, $Fr = 0.0011$ and $dr = 0.0335$ for LAS, $Fr = 0.0013$ and $dr = 0.0004$ for fluoranthene, $Fr = 0.0044$ and $dr = 0.0500$ for NP.

The simulated evolutions of OP speciation during composting obtained with this calibration were in agreement with experimental data (Fig. 6.5). In some cases, the sum of the experimental pools was lower than 100% where volatilization and lixiviation were experimentally observed but not taken into account in the model. The NER formation from glyphosate was slightly over-estimated by the model at the beginning of composting but the predicted amount of NER in mature compost (39% of initial ^{14}C) remained realistic, as the sorbed amount of ^{14}C -residues (14%) and the mineralized $^{14}C-CO_2$ (30%). The soluble ^{14}C -residues of glyphosate in mature compost were however over-estimated by the model (17% of initial ^{14}C) in comparison with experimental data (median of 9% of recovered ^{14}C). For LAS, the predicted amount of sorbed ^{14}C -residues in mature compost was over-estimated (18% of initial ^{14}C) while the corresponding experimental median value was 5% of recovered ^{14}C . The predicted amounts of soluble ^{14}C -residues in mature compost (4% of initial ^{14}C), the NER in (13%) and the mineralized $^{14}C-CO_2$ (65%) matched with the experimental observations. The evolution of the fluoranthene speciation was well simulated: no mineralization was predicted, soluble ^{14}C -residues accounted for 3% of initial ^{14}C , sorbed for 68% and NER for 29%. For NP, the NER was slightly over-estimated in mature compost (54 % of initial ^{14}C) while only 45% of recovered ^{14}C was observed to form NER experimentally. However, the amounts of soluble ^{14}C -residues in mature compost (1% of initial ^{14}C), sorbed (5%) and mineralized (39%) were satisfactorily predicted. The amount of water

soluble residues, considered as directly available (Benoit and Barriuso, 1997), was globally low, suggesting low risk linked with direct OP assimilation by plant or leaching in soils.

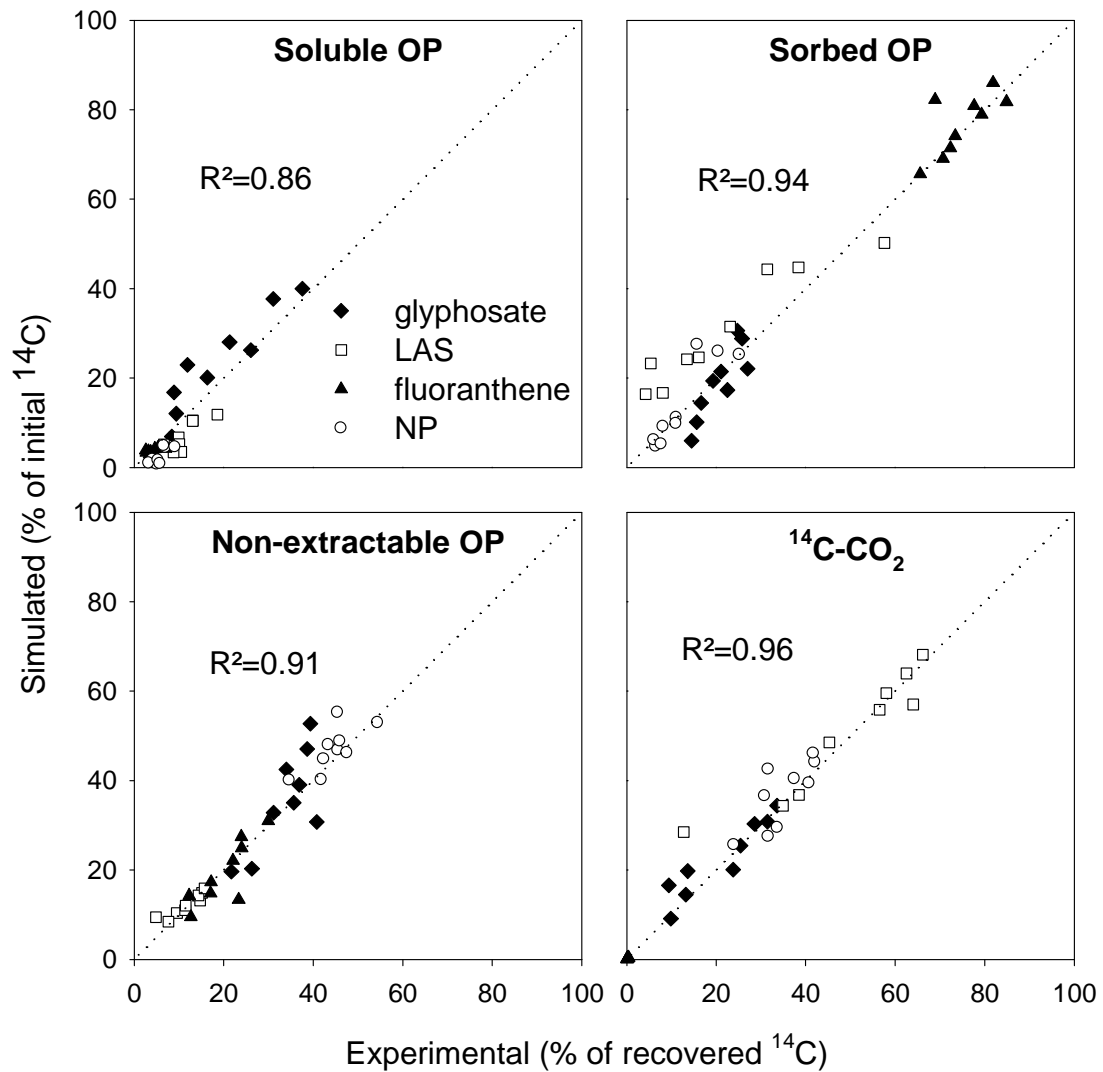


Figure 6.4. Relationships between experimental and simulated values of soluble, sorbed, non-extractable and mineralized OPs for the 4 OPs, with Run B. The dotted line is the 1: 1 line.

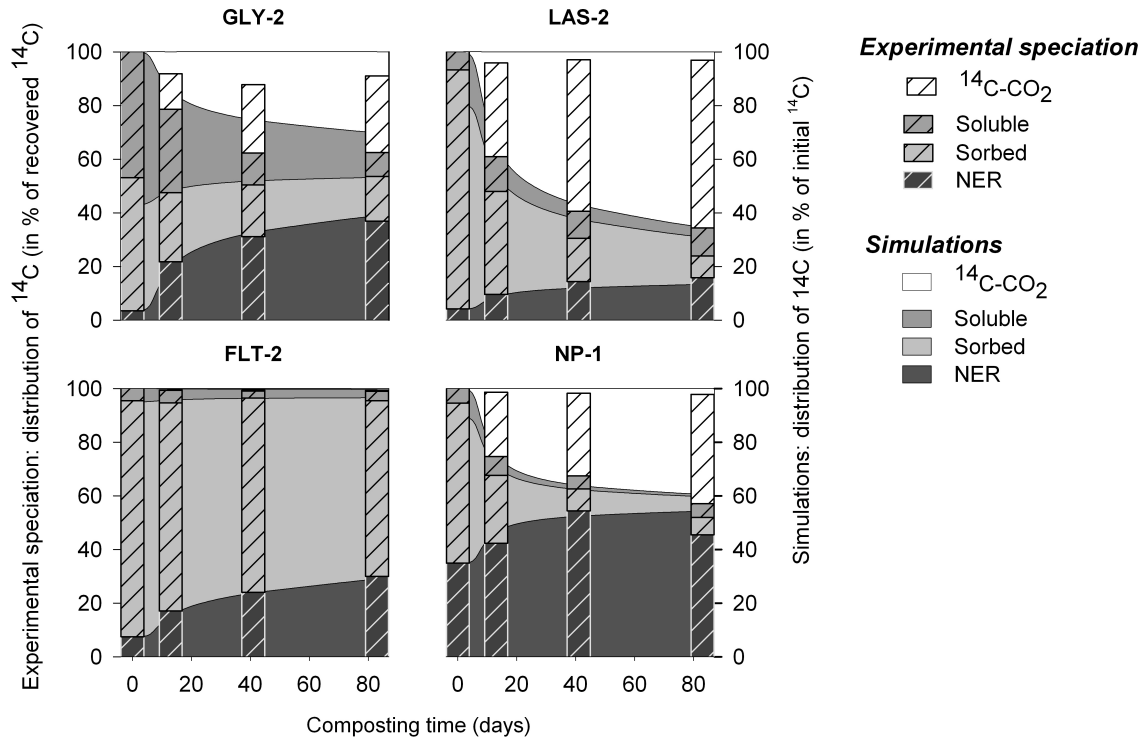


Figure 6.5. Experimental and simulated distribution kinetics during composting of ^{14}C between mineralized, soluble, sorbed and NER, from ^{14}C -labeled glyphosate, LAS, fluoranthene, NP applied at the beginning of the composting experiments. Simulations were obtained with the proposed calibration of the model coupling OC and OPs. GLY-2, LAS-2, FLT-2, and NP-1 represent median quality of simulations. Area plots represent simulations and hatched histograms represent experimental values.

Evaluation of the OC-OP coupling hypotheses

The assumption of overall sorption coefficient K_d as the sum of sorption coefficients K_d of the different OC pools (interaction 1) could not be supported by the results of this study. Nevertheless, the sorption properties of organic substrates change during composting. Contradictory results have been found with either increase of sorption properties (Benoit et al., 1996) or decrease (Lashermes et al., 2010). Thus, taking into account in the modeling the variation in the sorption properties of the organic matter undergoing composting would certainly improve the simulations of the soluble and sorbed pools. Further researches studying the influence of initial waste mixture with contrasted biochemical properties on OP behavior during composting should help evaluating this hypothesis.

On the other hand, the hypothesis of the microbial biomass as being active in OP degradation and NER formation could be validated (interactions 2 and 3). The description of the composting process at a microbiology scale, as firstly proposed by Kaiser (1996), was proved to be relevant to simulate OP behavior. When taking into account the influence of total microbial biomass size, the mineralization of the four studied OPs could be satisfactorily predicted by the coupled model. The limitation of considering one single microbial biomass have already been underlined (Sole-Mauri et al., 2007) especially if one considers that the different microbial populations succeeding during the process have contrasted capacities of OP mineralization (Haderlein et al., 2006). The model would thus be improved

with the addition of microbial populations with different growing conditions and contrasted abilities to degrade OPs.

Relationship between the Fr and dr parameters and experimental data

For the 4 studied OPs, a significant and positive correlation was found between the $^{14}\text{C-CO}_2$ mineralized after 7 d in mature compost incubation and dr parameters ($r=1.00$, $P >0.001$) (Fig. 6.6). This experiment required the use of ^{14}C -labeled OPs but incubations in mature compost are more accessible than full composting experiments and offered an interesting way to assess values of dr parameters for further OPs.

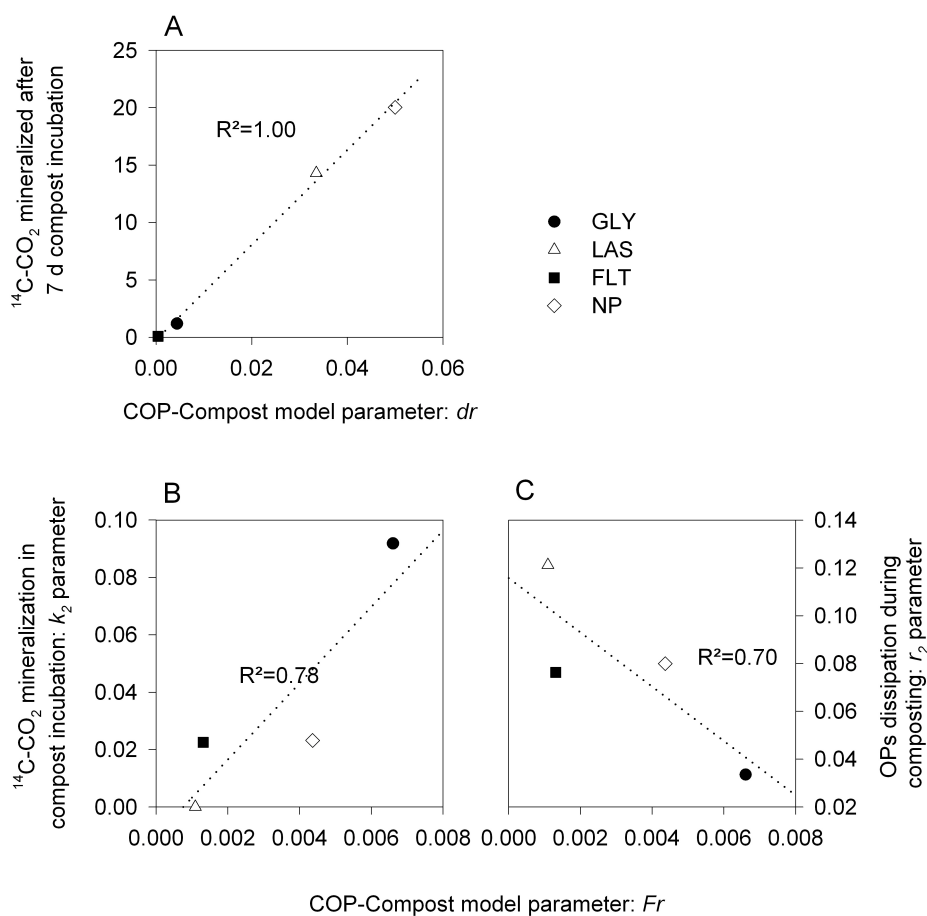


Figure 6.6. Relationship between the parameters dr and Fr of the COP-Compost model and experimental data: A) $^{14}\text{C-CO}_2$ mineralized after 7 days in mature compost incubation, B) the k_2 parameter of equation [11] describing the $^{14}\text{C-CO}_2$ mineralization of OPs in mature compost incubation and C) the r_2 parameter of equation [10] describing OP dissipation during composting, for the 4 studied OPs. Dotted lines represent linear regression line.

Moreover, a significant and positive correlation was found between k_2 parameters (equation [11]) describing the kinetics of $^{14}\text{C-CO}_2$ mineralization of OPs in mature compost incubation and Fr parameters ($r=0.88$, $P >0.05$). The k_2 parameters represented the degradation rate of a second less degradable pool, whose lower availability for mineralization has been attributed to rate-limiting process

such as desorption or diffusion (Benoit et al., 1999). The positive relation between k_2 and F_r would indicate that the more an OP is susceptible to form NER, the more it is susceptible to undergo slow mineralization, suggesting a competition between the two phenomena in the sorbed phase. In addition, a significant and negative correlation was observed between the r_2 parameters of the equation [10] describing the kinetics of OP dissipation observed during composting and F_r parameters ($r=-0.84$, $P > 0.05$).

6.8. Conclusions

In an innovative approach, the present model combined the dynamics of OC and OPs during composting, coupling two modules. The parameterization of the OC module, previously proposed, was validated even with a change of study scale. We proposed a calibration of the OP module for four OPs giving satisfactory predictions of the evolution of OP speciation during composting and availability in mature compost. Further researches on the modeling of the evolution of OP availability and remobilization of NER from compost in soil after spreading would be necessary in the assessment of the potential environmental impacts of compost use on cultivated soils.

Acknowledgements

We would like to thank ADEME (French Environment and Energy Management Agency) as well as the Environment and Agronomy Division of INRA (French National Institute for Agricultural Research) for their grants and Veolia Environment, Research and Development, for providing financial support for the experiments. We thank Laurent Lardon and Maelenn Le Villo-Poitrenaud for their constructive comments.

6.9. References

- AFNOR, 2005. Norme Française NFU 44-162. Amendements organiques et supports de culture – Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique. AFNOR, Paris, France.
- Barker, A.V., Bryson, G.M., 2002. Bioremediation of heavy metals and organic toxicants by composting. *Sci. World J.* 2, 407-20.
- Barriuso, E., Benoit, P., Dubus, I.G., 2008. Formation of pesticide non-extractable (bound) residues in soil: Magnitude, controlling factors and reversibility. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1845-1854.
- Benoit, P., Barriuso, E., 1997. Fate of C-14-ring-labeled 2,4-D, 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol during straw composting. *Biol. Fert. Soils* 25, 53-59.
- Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S., Calvet, R., 1996. Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Eur. J. Soil Sci.* 47, 567-578.

- Benoit, P., Barriuso, E., Soulas, G., 1999. Degradation of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol, and 4-chlorophenol in soil after sorption on humified and nonhumified organic matter. *J. Environ. Qual.* 28, 1127-1135.
- Benoit, P., Madrigal, I., Preston, C.M., Chenu, C., Barriuso, E., 2008. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 178-189.
- Bright, D.A., Healey, N., 2003. Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia. *Environ. Pollut.* 126, 39-49.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Furrer, R., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J., 2005. Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - A review of field studies. *J. Environ. Qual.* 34, 735-760.
- Doublet, J., 2008. Influence du co-substrat carboné sur la nature des matières organiques et les formes d'azote des composts de boue ; conséquences sur la disponibilité de cet azote. Dissertation. AgroParisTech, Paris, France.
- European Communities, 2005. Waste Generated and Treated in Europe 1995–2003. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Francou, C., Linères, M., Derenne, S., Villio-Poitrenaud, M.L., Houot, S., 2008. Influence of green waste, biowaste and paper-cardboard initial ratios on organic matter transformations during composting. *Bioresour. Technol.* 99, 8926-8934.
- Gaillardon, P., Gaudry, J.C., Calvet, R., 1983. Effect of organic-Matter added to Soil on the adsorption of herbicides - influence of the composition of the organic-matter. *Weed Research* 23, 333-338.
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ. Pollut.* 108, 3-14.
- Haderlein, A., Legros, R., Ramsay, B.A., 2006. Pyrene mineralization capacity increases with compost maturity. *Biodegradation* 17, 293-302.
- Kaiser, J., 1996. Modelling composting as a microbial ecosystem: A simulation approach. *Ecol. Model.* 91, 25-37.
- Kästner, M., Streibich, S., Beyrer, M., Richnow, H.H., Fritsche, W., 1999. Formation of bound residues during microbial degradation of [C-14]anthracene in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 1834-1842.
- Kocamemi, B.A., Çeçen, F., 2005. Cometabolic degradation of TCE in enriched nitrifying batch systems. *J. Hazard. Mater.* 125, 260-265.
- Laine, M.M., Haario, H., Jorgensen, K.S., 1996. Microbial functional activity during composting of chlorophenol-contaminated sawmill soil. Meeting on Substrate Use for Characterization of

- Microbial Communities in Terrestrial Ecosystems (SUBMECO). Elsevier Science Bv, Innsbruck, Austria, pp. 21-32.
- Lashermes G., Houot S., Barriuso E., 2010. Sorption and mineralization of organic pollutants during different stages of composting. *Chemosphere*, accepted.
- Mason, I.G., 2006. Mathematical modelling of the composting process: A review. *Waste Manag.* 26, 3-21.
- Rosso, L., Lobry, J.R., Flandrois, J.P., 1993. An unexpected correlation between cardinal temperatures of microbial-growth highlighted by a new model. *J. Theoretical Biol.* 162, 447-463.
- Sabljić, A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens, J., 1995. Qsar modeling of soil sorption - improvements and systematics of Log K-oc vs Log K-ow correlations. *Chemosphere*, 31, 4489-4514.
- Saffih-Hdadi, K., Bruckler, L., Barriuso, E., 2003. Modeling of sorption and biodegradation of parathion and its metabolite paraoxon in soil. *J. Environ. Qual.* 32, 2207-2215.
- Shelton, D.R., Doherty, M.A., 1997. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 1078-1084.
- Smith, P., Smith, J.U., Powlson, D.S., McGill, W.B., Arah, J.R.M., Chertov, O.G., Coleman, K., Franko, U., Frolking, S., Jenkinson, D.S., Jensen, L.S., Kelly, R.H., Klein-Gunnewiek, H., Komarov, A.S., Li, C., Molina, J.A.E., Mueller, T., Parton, W.J., Thornley, J.H.M., Whitmore, A.P., 1997. A comparison of the performance of nine soil organic matter models using datasets from seven long-term experiments. *Geoderma* 81, 153-225.
- Sole-Mauri, F., Illa, J., Magri, A., Prenafeta-Boldu, F.X., Flotats, X., 2007. An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresour. Technol.* 98, 3278-3293.
- Torchilin, V.P., 2001. Structure and design of polymeric surfactant-based drug delivery systems. *J. Controlled Release* 73, 137-172.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B., 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pestic. Manag. Sci.* 58, 419-445.
- Xing, B.S., McGill, W.B., Dudas, M.J., Maham, Y., Hepler, L., 1994. Sorption of phenol by selected biopolymers - isotherms, energetics, and polarity. *Environ. Sci. Technol.* 28, 466-473.
- Zhang, Y., Lashermes, G., Houot, S., Doublet, J., Steyer, J.P., Zhu, Y.G., Barriuso, B., Garnier, P. Modelling of organic matter dynamic during the composting process. *Bioresour. Technol.* Submitted.

6.10. Appendix 1. Equations of the organic C module

Variables, parameters and units are detailed in Table 6.1.

Dynamic of microbial biomass X:
$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - m_B \cdot X$$

with μ , the growth rate of microbial populations:
$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot f_T$$

with f_T , the temperature growth-limiting function:

$$f_T = \frac{(T - T_{\max}) \cdot (T - T_{\min})^2}{(T_{opt} - T_{\min}) \cdot [(T_{opt} - T_{\min}) \cdot (T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{\max}) \cdot (T_{opt} + T_{\min} - 2 \cdot T)]}$$

Hydrolysis of organic C pool C_i ($i = 2-5$):
$$\frac{dC_i}{dt} = -K_i \cdot C_i$$

Hydrolysis of organic C pool C_1 and recycling of dead microbial biomass in C_1 :

$$\frac{dC_1}{dt} = -K_1 \cdot C_1 + (1 - Y_{mcs}) \cdot m_B \cdot X$$

Decomposition of available organic carbon C_S :
$$\frac{dC_S}{dt} = \sum_{i=1}^5 K_i \cdot C_i - \frac{\mu X}{Y} + Y_{mcs} \cdot m_B \cdot X$$

Production of CO_2 :
$$\frac{dCO_2}{dt} = (1 - Y) \cdot \frac{\mu X}{Y}$$

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Pour pérenniser le compostage comme filière de recyclage des déchets d'origine urbaine il est primordial d'assurer la production de composts de qualité garantissant de faibles teneurs en polluants et leur innocuité vis-à-vis des sols agricoles. De nombreuses études montrent une dissipation des OPs au cours du compostage. Cependant, lorsque des analyses chimiques classiques sont réalisées, cela correspond à une diminution des quantités de OPs extraites et les différentes voies de dissipation ne peuvent être caractérisées. Au cours du compostage, les OPs sont en effet susceptibles d'être volatilisés ou entraînés dans les lixiviats, ce qui consiste en fait à un déplacement de la pollution. Ils peuvent également être stabilisés par sorption sur la matière organique ou formation de résidus liés. Dans ce cas, la disponibilité des OPs est diminuée bien que seule la biodégradation des OPs soit un réel mécanisme d'élimination. La caractérisation des différents mécanismes de dissipation des OPs au cours du compostage et la détermination de la part des résidus extractibles / non-extractibles a été très peu étudiée. Aucun modèle décrivant les mécanismes mis en jeu n'a été proposé. La caractérisation de la disponibilité des OPs au cours du compostage et dans les composts finaux sont pourtant des éléments d'information indispensables pour l'évaluation des risques liés à la pratique d'épandage des composts sur les sols agricoles.

L'objectif de cette thèse était de proposer et de paramétrer un modèle simulant l'évolution de la spéciation des OPs au cours du compostage en prenant explicitement en compte l'influence de la nature des déchets organiques compostés. Ce modèle est amené à être un outil apportant des éléments d'information sur la disponibilité des différents types de OPs dans les composts finaux en fonction du choix des déchets organiques compostés et du procédé de compostage afin d'apprécier les risques de dissémination des OPs au moment de l'épandage des composts sur les sols agricoles. L'évolution de la spéciation des OPs au cours du compostage a été caractérisée expérimentalement pour quatre OPs représentatifs des groupes fréquemment détectés dans les composts : le fluoranthène, le NP, un LAS et le glyphosate. Le compostage d'un mélange de déchets verts et de boue de station d'épuration a été étudié, le compostage de ces matières premières organiques étant en forte progression en France. L'utilisation de OPs radio-isotopiquement marqués (^{14}C) a permis de réaliser un bilan complet du devenir des OPs au cours du compostage.

Ce travail de thèse s'est déroulé en trois grandes étapes : I) la mise en place d'un dispositif de compostage en pilotes de petit volume permettant de composter de manière réaliste et reproductible des déchets organiques artificiellement contaminés avec des ^{14}C -OPs ; II) la caractérisation expérimentale du comportement des ^{14}C -OPs au cours du compostage d'un mélange de boue de station d'épuration et de déchets verts ; et III) la construction et le paramétrage d'un modèle décrivant les mécanismes de l'évolution conjointe de la matière organique et des OPs au cours du compostage.

Un dispositif de compostage incluant 6 pilotes de petit volume (4 L) fonctionnant en parallèle a été mis en place et testé, sans addition de ^{14}C -OPs en début de procédé. Six compostages ont été réalisés. Ils constituent 6 répétitions car le même mélange de déchets organiques a été utilisé et le même procédé de compostage a été appliqué.

L'évolution des teneurs en O_2 et CO_2 des gaz en sortie des pilotes a été très reproductible d'un compostage à l'autre. Les teneurs en O_2 ont légèrement diminué pendant les deux premières semaines puis se sont maintenues constantes, attestant de conditions aérobies. L'activité microbienne a entraîné une augmentation des teneurs en CO_2 pendant la première semaine et durant les jours consécutifs à la première date de prélèvement, après l'homogénéisation et l'humidification des composts. Pour tous les compostages, une élévation de la température supérieure à 69°C due à l'activité microbienne (auto-échauffement) a été observée au cours de la première semaine, assurant l'existence d'une phase thermophile. La phase thermophile a ensuite été prolongée artificiellement pendant quelques jours pour reproduire les profils de température classiquement observés lors du compostage. Le dessèchement des composts, provoqué par les températures élevées et l'aération forcée, a été limité par l'humidification de l'air insufflé et par un apport d'eau régulier. L'application d'un taux d'aération moins fort aurait cependant permis de limiter d'avantage ce dessèchement et entraîné une dilution moins importante du CO_2 produit par l'activité microbienne dans les gaz issus des pilotes.

Les pertes moyennes en matière sèche et en matière organique totale ont été respectivement de 40% et 46% par rapport aux quantités initiales, le rapport C/N a diminué de 16 à 12, montrant des coefficients de variation inférieurs à 12%. La stabilisation de la matière organique a été observée avec des potentiels de minéralisation de la matière organique dans les sols diminuant de 52% du carbone organique dans le mélange initial à 22% dans les composts finaux. Le déroulement du compostage a donc été reproductible d'un compostage à l'autre et similaire aux observations réalisées lors de compostage en pilotes de volume plus important (100–300 L) et sur plates-formes. L'évolution de la distribution de la matière organique dans les fractions biochimiques a été reproductible (coefficients de variation inférieurs à 19%), sauf pour la fraction HEM. Les diminutions des fractions H_2O , SOL, HEM, CEL et LIC ont été respectivement de 62%, 31%, 68%, 50% et 12% par rapport aux teneurs initiales au cours du procédé. Durant les premières semaines de compostage, les fractions H_2O et HEM ont été dégradées préférentiellement alors que la fraction CEL, plus récalcitrante, a été dégradée dans un second temps. La dégradation des fractions HEM et CEL a probablement entraîné un transfert de matière organique vers la fraction SOL, expliquant l'augmentation de cette fraction au cours du compostage. L'évolution de ces fractions biochimiques est cohérente avec l'évolution de la matière organique observée lors de compostages à plus grande échelle, que ce soit en pilote de volume important ou sur plate-forme. En revanche, la relative stabilité de la fraction LIC, aussi bien observée dans cette étude ou rapportée plus généralement lors de compostages en pilotes, contraste avec les taux de dégradation de lignine observés sur plate-forme. Il semble que la limitation de phase thermophile lors des compostages en pilotes (provoquée par une plus faible inertie du système) soit en cause, la durée de la phase thermophile étant cruciale pour la dégradation des lignines. De plus, l'absence de criblage lors des compostages en pilotes peut accentuer ce phénomène car en retirant

des refus principalement composés des fractions CEL et LIC, la réduction de ces fractions entre le mélange initial et le compost final est accentuée pour les compostages sur plate-forme.

La caractérisation expérimentale de l'évolution du comportement des ^{14}C -OPs au cours du compostage a été réalisée en deux étapes, les résultats sont synthétisés dans la Figure C.1. Dans un premier temps, les composts des 6 compostages réalisés sans addition de ^{14}C -OPs en début de procédé ont été prélevés aux étapes clés du compostage. Ces échantillons ont été utilisés pour déterminer l'évolution des propriétés de sorption des OPs de la matière organique et des capacités de minéralisation des OPs par la microflore des composts lors d'incubations menées en parallèle avec apport de ^{14}C -OPs. Dans un deuxième temps, la réalisation de compostages avec ajout de ^{14}C -OPs sur le mélange de déchets organiques en début de procédé a permis de suivre la minéralisation des ^{14}C -OPs au cours du compostage et de caractériser l'évolution de leur spéciation. Les compostages avec ajout de ^{14}C -OPs ont été réalisés avec le même mélange de déchets organiques et le même procédé de compostage que ceux effectués précédemment sans ajout de ^{14}C -OPs.

Les capacités de minéralisation les plus importantes ont été trouvées pendant la phase thermophile pour le LAS et le glyphosate et pendant la phase de refroidissement pour le NP. La minéralisation du fluoranthène a été observée dans certains cas, uniquement par la microflore de la phase de maturation. Les potentiels de minéralisation relevés après 92 jours d'incubation ont été élevés pour le LAS (60% du ^{14}C initial) et le NP (56%), plus faibles pour le glyphosate (33%) et pour le fluoranthène (21%). La minéralisation du LAS, NP et glyphosate dépend de l'activité microbienne totale bien que la minéralisation du NP soit ralentie aux températures élevées de la phase thermophile. Les phases actives du compostage sont donc primordiales pour l'optimisation de la dégradation de ces OPs et dans le cas du NP, la conduite d'une réelle phase mésophile au cours de laquelle les températures élevées sont évitées est préférable. La minéralisation du fluoranthène a probablement été réalisée par une biomasse microbienne spécifique en phase de maturation. La durée et le maintien de bonnes conditions pour l'activité microbienne pendant cette phase apparaissent donc essentiels pour une dégradation optimale des HAPs.

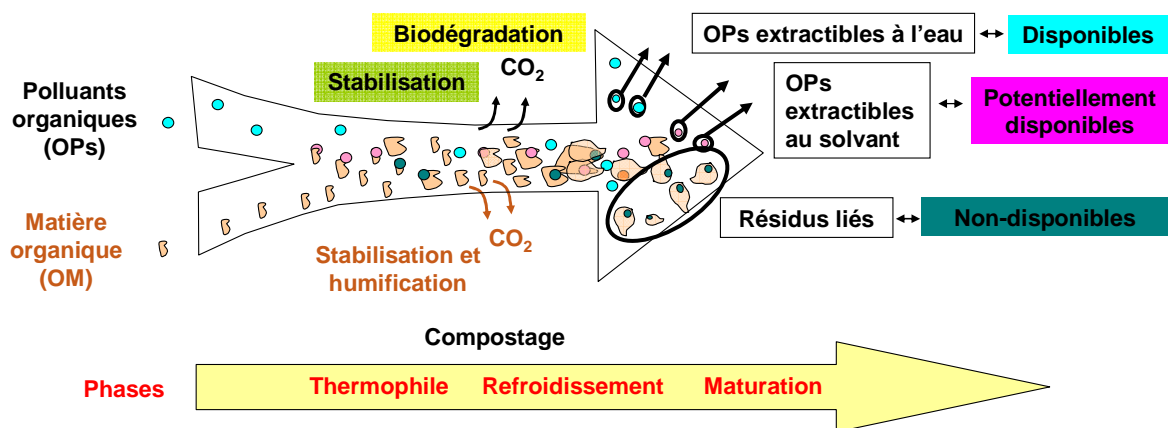
En parallèle, les capacités de sorption des composts sont les plus importantes pour le fluoranthène, puis pour le NP et le LAS, qui sont toutes beaucoup plus importantes que pour le glyphosate. L'intensité de la sorption est liée à l'hydrophobicité des molécules. Les capacités de sorption ont diminué au cours du compostage, sauf pour le glyphosate. Aucune relation n'a été trouvée entre les capacités de sorption des OPs et leur potentiel de minéralisation en considérant les 4 OPs étudiés. Toutefois, en écartant le fluoranthène dont la minéralisation semble plus dépendante du développement d'une microflore spécifique que de la biodisponibilité du OP, une corrélation positive et significative ($P < 0.001$) a été trouvée entre les valeurs de K_d (coefficient de distribution décrivant la sorption) et les potentiels de dégradation des OPs. Le taux de minéralisation est le plus élevé pour les OPs les plus sorbés. La sorption des OPs sur la matière organique des composts n'a donc apparemment pas limité la minéralisation, la minéralisation pouvant avoir été précédée par des

phénomènes de désorption, ou les microorganismes étant capables de dégrader les OPs sorbés sur la matière organique.

Lorsque les ^{14}C -OPs ont été ajoutés en début de compostage, les taux de dissipation observés sont comparables à ceux rapportés dans la littérature pour le fluoranthène, le LAS et le NP, aucune référence n'ayant été trouvée pour le glyphosate. La dissipation du LAS est importante et largement expliquée par sa minéralisation (64% du ^{14}C récupéré minéralisé en fin de compostage). Pour le NP et le glyphosate, la minéralisation (29% et 42% du ^{14}C récupéré, respectivement) et la formation de résidus liés (45% et 37% du ^{14}C récupéré, respectivement) contribuent de façon équivalente à la dissipation. La dissipation du fluoranthène est uniquement due à la formation de résidus liés (24% du ^{14}C récupéré) car, au cours du compostage, la minéralisation est négligeable. Il faut souligner par ailleurs que le fluoranthène reste majoritairement extractible par un solvant (72% du ^{14}C récupéré en fin de compostage) : les concentrations en fluoranthène des substrats organiques rapportées dans la littérature correspondraient donc effectivement aux quantités totales de fluoranthène présentes car, pour ce OP, les proportions de résidus liés formés sont relativement faibles.

La minéralisation des ^{14}C -OPs en fin de compostage a diminué dans un ordre identique aux potentiels de minéralisation maximaux relevés lors des incubations : LAS > NP > glyphosate > fluoranthène. Cependant, l'étendue de la minéralisation de ces OPs est moins importante au cours du compostage que pendant les incubations après apport direct des ^{14}C -OPs sur les composts échantillonnés au cours du compostage, notamment pour le NP et le fluoranthène. La durée totale de l'incubation (92 jours), supérieure à la durée de compostage (83 jours) peut en être une première cause. De plus, la minéralisation du NP a pu être limitée par les températures élevées de la phase thermophile. En revanche la minéralisation du NP au cours de l'incubation s'est réalisée à des températures inférieures, proches des conditions optimales de dégradation. Pour le fluoranthène, la durée du compostage n'a peut-être pas été assez longue pour permettre la colonisation du compost par des microorganismes capables de dégrader les composés présentant plusieurs cycles aromatiques fusionnés.

Les proportions de ^{14}C -résidus (molécules mères et/ou métabolites) extraits à l'eau, donnant des informations sur la disponibilité des OPs, sont peu élevées, sauf pour le glyphosate en début de procédé (30% du ^{14}C total récupéré). Cependant, en fin de compostage, les quantités de ^{14}C -résidus extraits à l'eau sont faibles pour l'ensemble des OPs étudiés (inférieures à 11% du ^{14}C récupéré), suggérant un risque limité d'assimilation directe par les plantes ou de transferts dans l'eau du sol. Les proportions de ^{14}C -résidus extraites avec un solvant, considérées comme potentiellement disponibles après désorption, sont faibles pour le NP (7% du ^{14}C récupéré) et le LAS (6%), intermédiaires pour le glyphosate (18%) et très élevées pour le fluoranthène (72%).



Caractéristiques de la molécule

simple (GLY)	++	++	+	
1 noyau benzénique (NP, LAS)	+++	+++	++	Biodégradation
plusieurs cycles aromatiques fusionnés (FLT)	0	0	+	
simple (GLY)	0	+	0	
1 noyau benzénique (NP, LAS)	+++	++	++	Stabilisation (sorption)
plusieurs cycles aromatiques fusionnés (FLT)	+++	++	++	
hydrophile (GLY)	+++	++	++	
hydrophile et hydrophobe (NP, LAS)	+	+	+	Disponibles
hydrophobe (FLT)	0	0	0	
simple (GLY)	++	+	+	
1 noyau benzénique (NP, LAS)	+++	++	0	Potentiellement disponibles
plusieurs cycles aromatiques fusionnés (FLT)	+++	+++	+++	
simple (LAS)	0	+	+	
groupement réactif : amine, phosphate, acide carboxylique (GLY)	0	+	++	Non-disponibles (résidus liés)
groupement très réactif : phénol, aniline (NP)	++	++	+++	
plusieurs cycles aromatiques fusionnés (FLT)	0	+	+	

GLY, glyphosate ; NP, nonylphénol ; FLT, fluoranthène ; LAS, Alkylbenzènesulfonates linéaires

Figure C.1. Synthèse du devenir des polluants organiques au cours du compostage, la structure des molécules est présentée en Annexe 1.

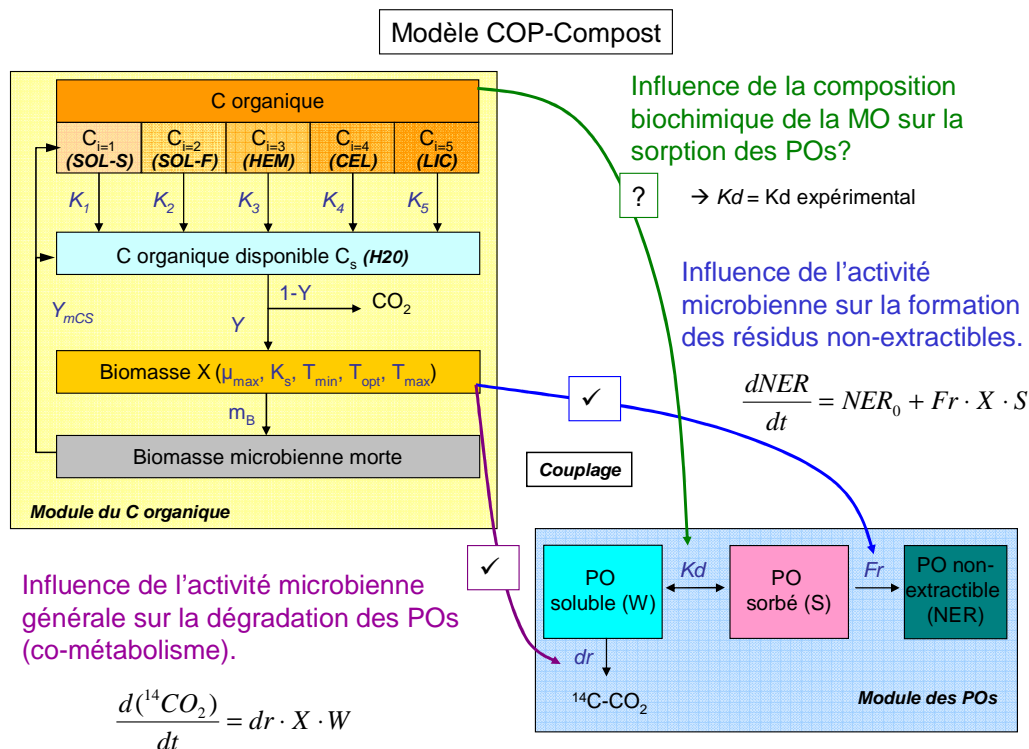
La construction et le paramétrage d'un modèle appelé « COP-Compost » décrivant les mécanismes de l'évolution conjointe du C de la matière organique et des OPs ont été réalisés en trois étapes. Un module simulant l'évolution des populations microbiennes et des transformations biochimiques de la matière organique au cours du compostage a d'abord été proposé, paramétré et validé sur un jeu de données indépendant. Un module décrivant l'évolution de la spéciation et la minéralisation des OPs au cours du compostage a ensuite été proposé. Enfin, des hypothèses de

couplage entre les deux modules ont été avancées et testées afin de retenir le meilleur modèle, qui a été calibré grâce aux données expérimentales obtenues dans ce travail de thèse (Fig. C.2).

Dans le module simulant l'évolution de la matière organique, le C organique des déchets compostés est divisé en différents compartiments de biodégradabilité décroissante. La nature et la taille de ces compartiments a été approchée expérimentalement grâce au fractionnement biochimique de la matière organique distinguant les fractions SOL, HEM, CEL et LIC. La fraction SOL a été subdivisée en deux parties, constituant respectivement un compartiment facilement (SOL-F) et difficilement biodégradable (SOL-S). Une hydrolyse de l'ensemble de ces compartiments conduit à la formation d'une source de C disponible pour la biomasse microbienne. Le compartiment de C disponible a été évalué expérimentalement l'assimilant à la fraction H₂O. Le module simule l'évolution de tous ces compartiments, de la biomasse microbienne et du CO₂ produit par respiration du C disponible. Une partie de la biomasse microbienne morte rejoint le compartiment de C disponible pour la biomasse microbienne vivante, une autre rejoint la partie difficilement biodégradable de la fraction SOL (SOL-S). Le module a été paramétré et validé sur un jeu de données obtenu lors de compostages en pilotes de volume important (170 L). Le paramétrage proposé a été utilisé pour simuler l'évolution de la matière organique du mélange de déchets organiques au cours du compostage en pilote de petit volume (4 L). La comparaison entre les simulations et les données expérimentales a confirmé la cohérence des hypothèses proposées.

Dans le module simulant le comportement des OPs, 3 compartiments sont considérés : les OPs solubles, sorbés et liés à la matière organique. Ces compartiments ont été assimilés respectivement aux ¹⁴C-résidus extraits à l'eau, extraits par un autre solvant et non-extractibles. Le module simule également l'évolution du ¹⁴C-CO₂ produit lors de la minéralisation des ¹⁴C-OPs. Il suppose que les résidus liés sont formés uniquement à partir des OPs sorbés et n'ont pas le temps d'être remobilisés à l'échelle de temps du compostage. Il suppose également que la minéralisation des OPs se déroule dans la phase soluble. La répartition des OPs entre les compartiments soluble et sorbé est un équilibre instantané décrit par un coefficient de sorption (K_d). Ce module peut être utilisé seul ou couplé au module simulant l'évolution de la matière organique.

Dans le cadre du couplage, trois hypothèses ont été formulées : i) la sorption des OPs par la matière organique correspond à la somme des capacités de sorption des différentes fractions biochimiques qui la composent ; ii) la biodégradation des OPs est influencée par l'évolution de la taille de la biomasse microbienne, elle-même dépendante de la décomposition de la matière organique; et iii) la formation des résidus liés est également influencée par la taille de la biomasse microbienne. Ce couplage a permis d'améliorer les simulations du comportement des OPs au cours du compostage. La première hypothèse n'a pas pu être validée avec le jeu de données acquis au cours de cette thèse et mériterait d'être évaluée ultérieurement. Les deuxième et troisième hypothèses ont pu être validées. Une calibration du module a été proposée pour les 4 OPs étudiés, elle permet d'obtenir une prévision du comportement des OPs de qualité satisfaisante (Fig. C.2).



Module du C organique

Symbole	Description	Valeur proposée	Unité
K_1	Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=1}$ (SOL-S)	0.018	jour ⁻¹
K_2	Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=2}$ (SOL-F)	0.061	jour ⁻¹
K_3	Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=3}$ (HEM)	0.019	jour ⁻¹
K_4	Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=4}$ (CEL)	0.009	jour ⁻¹
K_5	Constante d'hydrolyse du compartiment $C_{i=5}$ (LIC)	0.001	jour ⁻¹
Y	Rendement d'assimilation du C organique disponible par la biomasse microbienne	0.5	
μ_{max}	Taux de croissance spécifique maximale de la biomasse microbienne	5.996	jour ⁻¹
K_s	Constante de saturation de la cinétique de Monod	101.1	% du COT initial
T_{min}	Température minimale pour la croissance microbienne	0	°C
T_{max}	Température maximale pour la croissance microbienne	49	°C
T_{opt}	Température optimale pour la croissance microbienne	83	°C
m_B	Taux de mortalité de la biomasse microbienne	0.2290	jour ⁻¹
Y_{mcs}	Rendement de disponibilité de la biomasse microbienne morte	0.4	

Module des OPs

Symbole	Description	Valeur proposée				Unité
		GLY	LAS	FLT	NP	
K_d	Coefficient de sorption du OP sur le C de la matière organique	0.9	4.8	21.9	6.4	g C sorbé g ⁻¹ C soluble
Fr	Taux de formation des résidus non-extractibles	0.0066	0.0011	0.0013	0.0044	jour ⁻¹
dr	Taux de dégradation du OP	0.0044	0.0335	0.0004	0.0500	jour ⁻¹
NER_0	Résidus non-extractibles dans le mélange initial	3.9	4.6	5.4	27.4	% du ¹⁴ C initial

Figure C.2. Schéma récapitulatif du modèle COP-Compost et de la calibration proposée.

Pour conclure, le déroulement du procédé de compostage ainsi que les transformations biochimiques de la matière organique lors du compostage en pilote de petit volume ont été comparables aux compostages en pilotes de volume important et en plate-forme, à l'exception de la dégradation de la lignine, plus importante sur plate-forme qu'en pilotes. Globalement, une bonne reproductibilité a par ailleurs été observée lors des 6 répétitions de compostage. Le dispositif de compostage en pilotes de petit volume mis en place a donc permis de composter de manière réaliste et reproductible des déchets organiques.

Les expérimentations de compostage réalisées avec des ^{14}C -OPs ont permis de caractériser l'évolution de la spéciation des OPs au cours du compostage. Ainsi, le compostage apparaît comme un moyen efficace pour diminuer la disponibilité directe des OPs et donc le risque de dissémination des OPs dans l'environnement lors de l'apport de composts sur les sols agricoles. Le potentiel de formation de résidus liés est cependant important pour le nonylphénol et le glyphosate et les quantités de OPs potentiellement disponibles après désorption sont intermédiaires pour le glyphosate et élevées pour le fluoranthène. Dans le cadre d'une évaluation des risques, il serait cependant nécessaire d'apporter des compléments d'information en priorité sur : i) la remobilisation éventuelle des résidus liés formés au cours du compostage après apport des composts sur les sols agricoles, notamment pour le NP et le glyphosate, et ii) le suivi de l'évolution de l'extractibilité des OPs, en particulier pour le fluoranthène et le glyphosate.

Ces résultats expérimentaux ont montré qu'au cours du compostage, les processus de sorption, de biodégradation et de formation des résidus liés se déroulent simultanément, influençant le devenir des OPs. La modélisation numérique simulant l'évolution conjointe de la matière organique et des OPs a permis une description générique des mécanismes interagissant lors du compostage, et cette description pourrait être extrapolable à d'autres OPs. Le modèle COP-Compost proposé constitue ainsi un outil fonctionnel. Il a permis de conceptualiser notre compréhension des interactions entre la matière organique et les OPs se déroulant lors du compostage et de confronter cette représentation à des données expérimentales.

Plusieurs pistes de travail peuvent être proposées comme perspectives de recherche complémentaires par rapport aux résultats acquis au cours de cette thèse.

En premier lieu, le dispositif prototype de mini-pilotes de compostage mis en place a montré la faisabilité du compostage à petite échelle, donnant plus de souplesse dans le nombre de répétitions et le nombre de modalités expérimentales testées. Cet outil peut être utilisé pour étudier l'évolution au cours du compostage de OPs supplémentaires, mais également de pathogènes ou de types de matière organique variés, incluant ou non différents types de marquages isotopiques (^{14}C , ^{13}C , ^{15}N , etc.). Il peut également être utilisé pour l'obtention de matériel composté en vue d'expérimentations complémentaires d'apport de ces composts sur le sol.

Par ailleurs, l'utilisation de ^{14}C -OPs a permis d'effectuer un bilan complet du devenir des OPs au cours du compostage et de proposer un paramétrage du modèle. Cependant, la finalité de ce modèle est de simuler l'évolution de OPs non marqués. Les expérimentations ont été réalisées avec apport de ^{14}C -OPs. La validation du modèle nécessite une étape supplémentaire de simulation du devenir des OPs présents « naturellement » dans les déchets ou les matières organiques fraîches entrant en compostage. La confrontation des prédictions du modèle avec des teneurs réellement observées (sans utilisation de ^{14}C) au cours de compostage pour les 4 OPs étudiés reste nécessaire.

Dans cette étude, l'ensemble des considérations a été basé sur les résidus ^{14}C . Le marquage des OPs se trouve dans la partie la plus stable de la molécule mais nous n'avons aucune information sur l'étendue de la transformation des OPs et une partie du ^{14}C extrait correspond probablement à des métabolites des OPs. La prise en compte des métabolites et de leur toxicité serait utile pour compléter l'analyse des impacts potentiels sur l'environnement des OPs (Hartlieb et al., 2003 ; Bonnet et al., 2007). L'identification expérimentale des différentes molécules contenues dans les résidus ^{14}C extraits nécessite l'utilisation de méthodes d'analyses chromatographiques. La teneur en matière organique très importante des échantillons de compost pose cependant des problèmes analytiques car de nombreux constituants de la matrice organique sont co-extraits lors de la phase d'extraction, ainsi que des substances susceptibles d'interférer avec la détection des molécules recherchées (Brändli et al., 2006). Ces problèmes sont accentués lorsqu'une étape de concentration des extraits est nécessaire pour obtenir une quantité de radioactivité suffisante pour être détectée à l'analyse. L'utilisation de doses de radioactivité élevées peut contourner cette dernière limitation. D'une manière générale, l'analyse des teneurs en OPs dans des matrices organiques telles que les composts nécessite des phases importantes de mise au point analytique. Le devenir des métabolites au cours du compostage pourrait être simulé par le modèle COP-Compost, en considérant dans un premier temps les différents métabolites formés comme un ensemble ayant sa propre dynamique de sorption, dégradation et de formation de résidus non-extractibles (Fig. C.3).

Une autre voie d'amélioration de ce travail est la caractérisation expérimentale de la composante microbienne dans la matière organique totale du compost, notamment par l'évaluation du C microbien et par la détermination de l'évolution des différentes populations microbiennes. L'analyse de profils en acides gras phospholipidiques (PLFA) permettrait notamment de caractériser les proportions relatives de bactéries et de champignons au cours des différentes étapes du compostage (Eiland et al., 2001). Le modèle COP-Compost pourrait évoluer afin de prendre en compte plusieurs populations microbiennes se succédant au cours du compostage, en fonction de la température et de leurs conditions optimales de croissance (Fig. C.3). Des potentialités différentes de dégradation des OPs pourraient être attribuées à ces populations microbiennes, permettant ainsi de représenter des changements dans les capacités de dégradation des OPs au cours du compostage. Dans le cas de la mise en évidence du développement d'une biomasse microbienne capable de dégrader les OPs selon un métabolisme spécifique, il faudrait cependant modifier le formalisme du modèle et ajouter une biomasse microbienne se développant à partir des OPs, indépendamment de l'évolution de la matière organique.

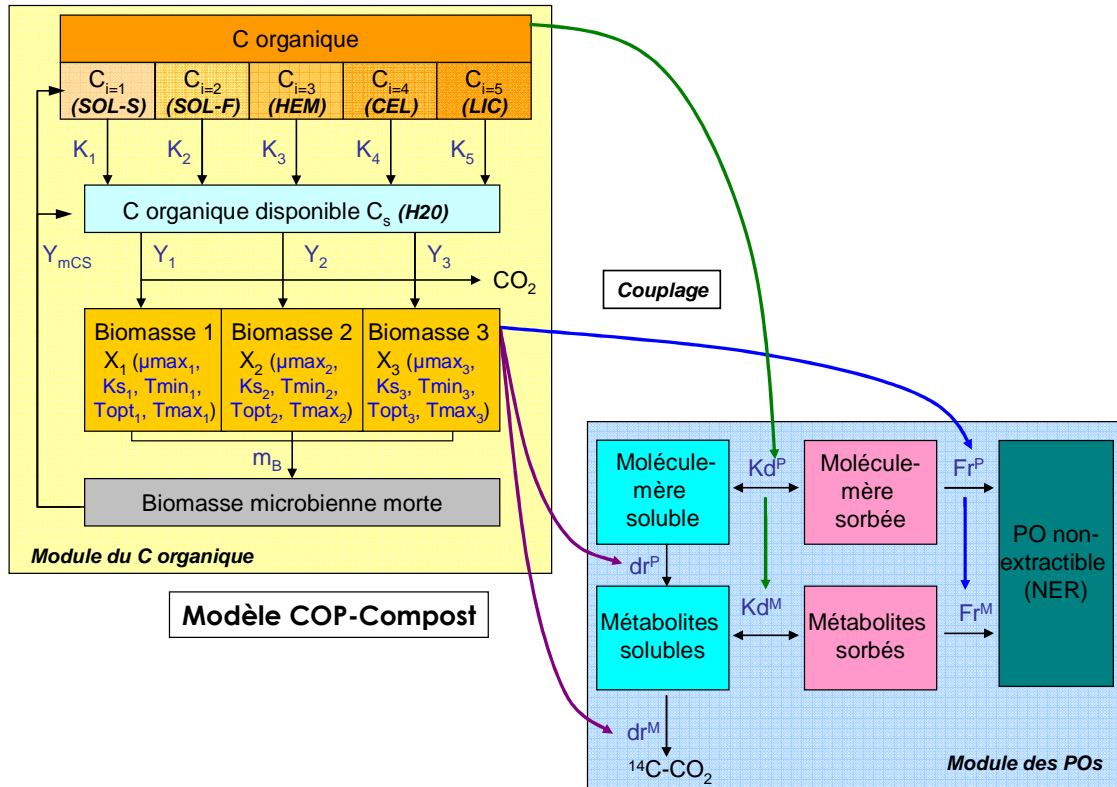


Figure C.3. Proposition d'évolution du modèle COP-Compost pour prendre en compte plusieurs biomasses microbiennes et le devenir des métabolites issus de la dégradation de la molécule-mère des OPs

Un autre type de perspectives porte sur l'influence de la qualité de la matière organique sur le devenir des OPs. Il serait pertinent d'étudier le comportement d'un même OP lors du compostage de déchets organiques de qualités biochimiques contrastées. Pour les 4 OPs étudiés, la simulation du devenir au cours du compostage de 4 mélanges initiaux différents par le modèle COP-Compost montre une réelle influence du mélange organique initial sur la dynamique de la biomasse microbienne (Fig. C.4). Celle-ci agit alors directement sur la dégradation des OPs et la formation des résidus non-extractibles dans le modèle couplé et indirectement sur les proportions de OPs solubles et sorbés, après rééquilibrage des flux de OPs entre les différents compartiments. L'effet le plus significatif est visible sur la quantité de OPs minéralisés (sauf pour le fluoranthène car la constante de dégradation est proche de 0) : la minéralisation des OPs augmente de 30 à 50% lors du compostage d'un mélange facilement dégradé (riche en fractions SOL et HEM) par rapport à un mélange plus difficilement biodégradable (riche en fractions LIC, voire CEL). Pour le fluoranthène, jusqu'à 40% de résidus non-extractibles supplémentaires sont formés lorsque le mélange initial est facilement biodégradable. Selon le formalisme du modèle COP-Compost proposé dans ce travail, le fractionnement biochimique de la matière organique a été proposé pour prédire la stabilisation de la matière organique et l'évolution des propriétés de sorption des OPs au cours du compostage, à partir de la caractérisation biochimique du mélange de déchets organiques initial et des propriétés de sorption des différentes fractions

biochimiques. Des travaux de recherche complémentaires sont cependant nécessaires pour évaluer la pertinence de cette hypothèse.

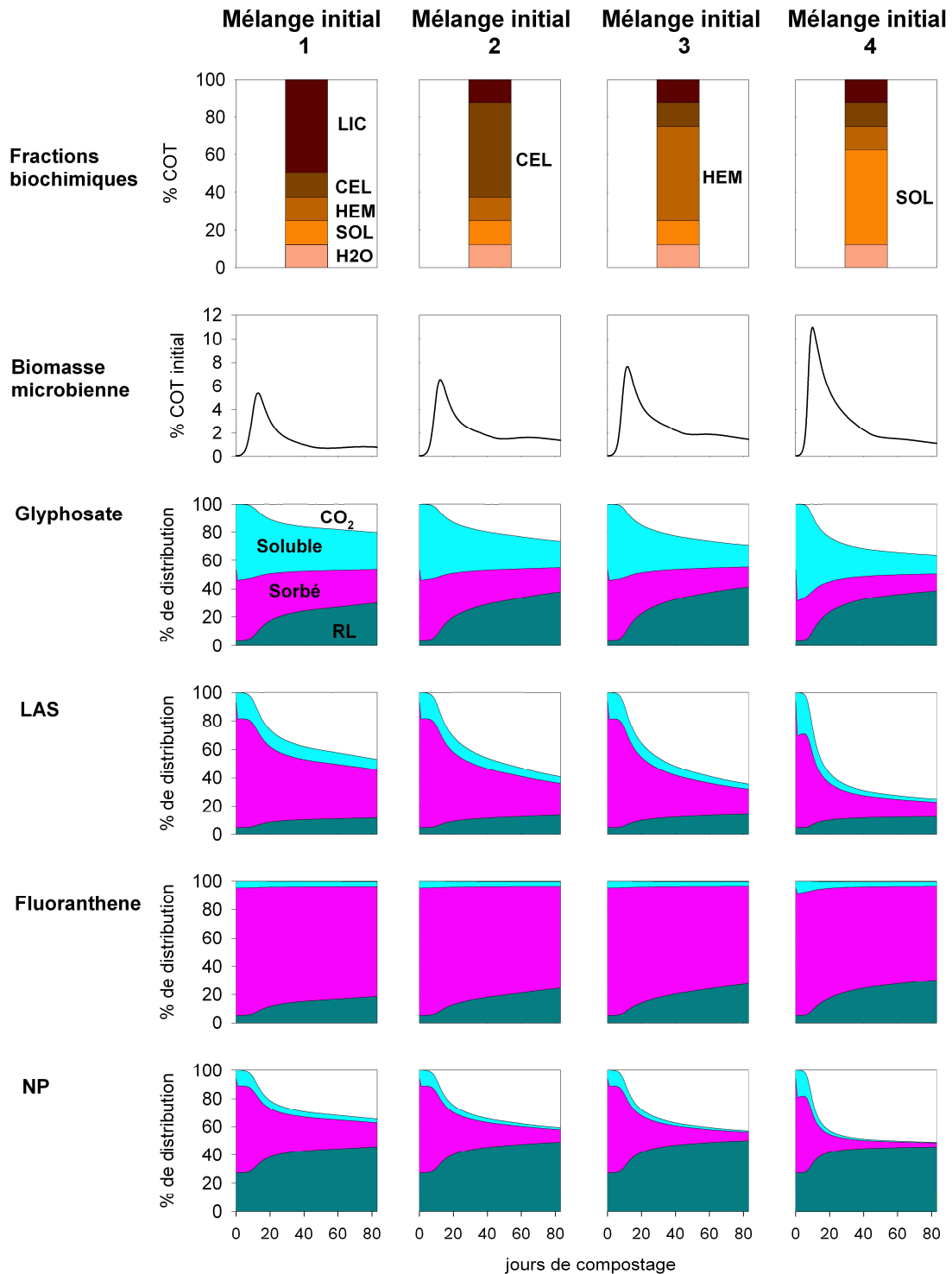


Figure C.4. Simulations de l'évolution de la biomasse microbienne, de la spéciation et de la minéralisation du glyphosate, LAS, fluoranthène et NP au cours du compostage de 4 mélanges de déchets organiques contrastés (avec le paramétrage du modèle COP-Compost proposé).

Un exemple de simulation, proposée pour le glyphosate, illustre l'importance de l'influence de la qualité du mélange initial sur le devenir des OPs en considérant des propriétés de sorption différentes pour chaque fraction biochimique (Fig. C.5). Le fractionnement granulométrique de la matière organique peut également être une piste envisagée pour décrire l'évolution de la dégradabilité de la matière organique et ses propriétés de sorption. Tester et al. (1978) et Angers et Recous (1997) ont montré en réalisant des fractionnements secs de composts et de résidus végétaux que les potentiels de dégradation du C étaient modifiés par la taille des fractions de matière organique. Un fractionnement granulométrique « humide », inspiré du fractionnement granulo-densimétrique de la matière organique des sols, appliqué sur un compost de boue permet également d'obtenir des cinétiques de minéralisation du C différentes selon des fractions (Doublet et al., 2010). De plus, la répartition des résidus non-extractibles varie en fonction de la fraction granulométrique de sol considérée (Loiseau et Barriuso, 2002) suggérant que les propriétés de sorption des OPs seraient influencées par la taille des fractions. Par ailleurs, la caractérisation expérimentale des capacités de sorption des différentes fractions granulométriques peut être effectuée.

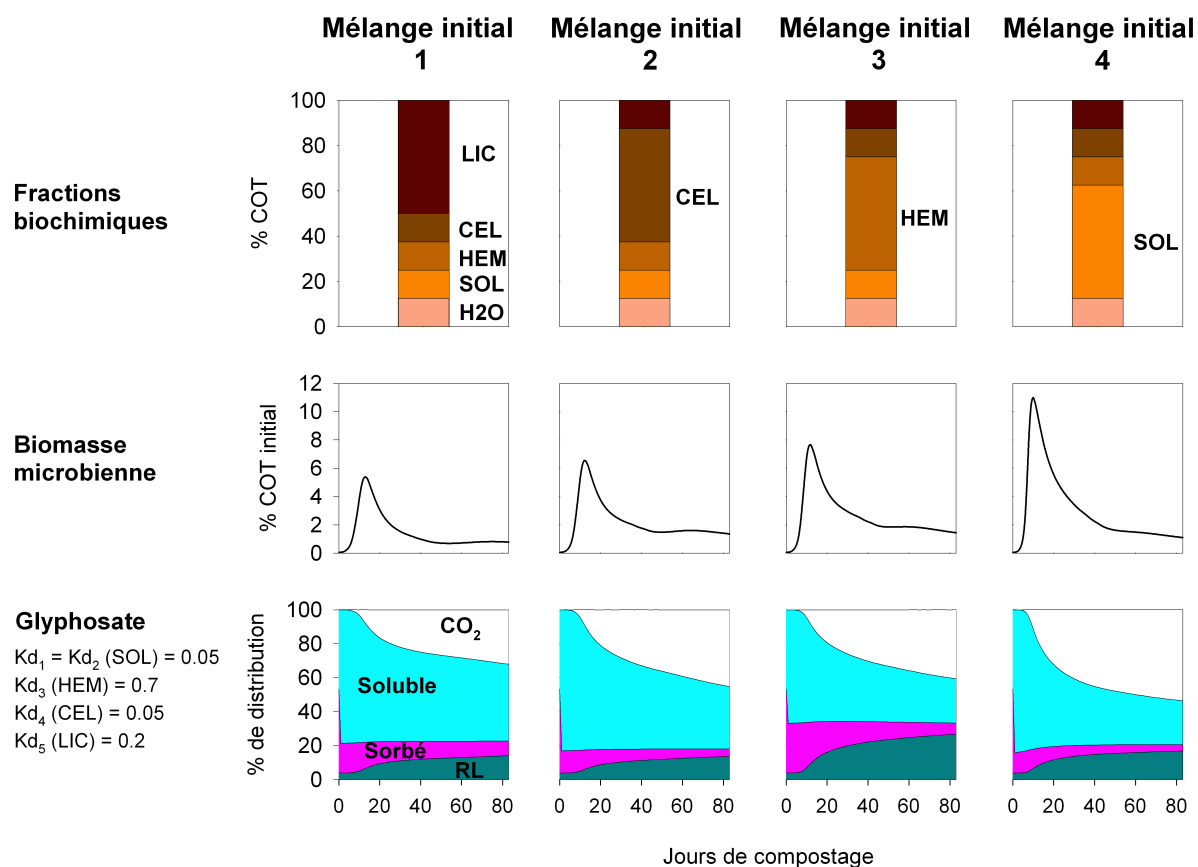


Figure C.5. Simulations de l'évolution de la biomasse microbienne, de la spéciation et de la minéralisation du glyphosate cours du compostage de 4 mélanges de déchets organiques contrastés, en considérant un Kd_i ($i=1 - 5$) (fictif) différent pour chaque fraction biochimique.

Enfin, la caractérisation du devenir des OPs des composts dans les sols après l'épandage est indispensable à l'évaluation des risques liés aux pratiques de recyclage des déchets organiques en agriculture. Des tests de laboratoire complémentaires permettraient d'accéder à des informations sur la stabilisation ou la mobilité potentielle des ^{14}C -OPs incorporés dans les composts, dans des situations proches des conditions d'utilisation agronomique des composts. Des mélanges de sol et de composts pourraient être mis à incuber en conditions contrôlées afin de suivre les capacités de dégradation et de remobilisation des OPs par la microflore du sol. Les potentiels de transfert vers l'eau du sol pourraient être étudiés en parallèle en suivant la lixiviation des ^{14}C -OPs par des percolations en colonnes de mélange de sol et de compost. Il serait également intéressant d'évaluer le transfert éventuel des OPs vers le compartiment plante en mesurant les quantités de ^{14}C absorbées par une plante modèle lors d'essais biologiques. Un bilan complet de la radioactivité mobilisée pourrait alors être effectué. Ces données permettraient de calibrer un nouveau modèle COP-Soil, couplé au modèle COP-Compost, simulant l'évolution de la matière organique des sols et des OPs associés aux composts après épandage des composts sur les sols (Fig. C.6). L'utilisation des données sur l'évolution des OPs sur le site QualiAgro (Houot et al., 2009) permettrait d'approcher des démarches de validation, ainsi que la proposition de différents scénarii d'utilisation des composts.

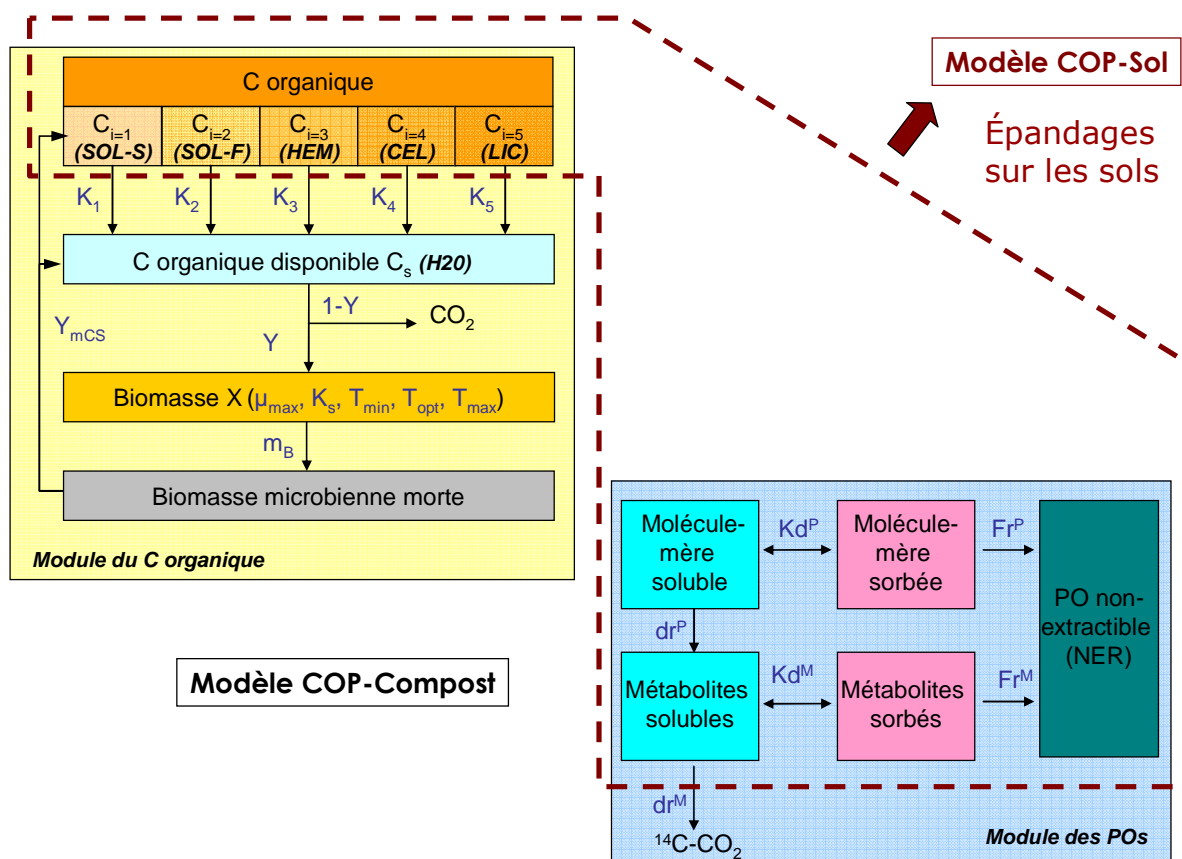


Figure C.6. Perspectives d'évolution du modèle COP-Compost vers un modèle COP-Soil simulant le devenir des OPs après apport des composts sur les sols.

Références

- Angers, D.A., Recous, S., 1997. Decomposition of wheat straw and rye residues as affected by particle size. *Plant and Soil*, 189, 197-203.
- Bonnet, J.L., Bonnemoy, F., Dusser, M., Bohatier, J., 2007. Assessment of the potential toxicity of herbicides and their degradation products to nontarget cells using two microorganisms, the bacteria *Vibrio fischeri* and the ciliate *Tetrahymena pyriformis*. *Environmental Toxicology*, 22, 78-91.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J., 2006. Optimised accelerated solvent extraction of PCBs and PAHs from compost. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86, 505-525.
- Doublet J., Francou C., Pétraud J.P., Dignac M.F., Poitrenaud M., Houot S., 2010. Distribution of C and N mineralization of a sludge compost within particle size fractions. *Bioresource Technology* 101, 1254–1262.
- Eiland, F., Klamer, M., Lind, A.M., Leth, M., Baath, E., 2001. Influence of initial C/N ratio on chemical and microbial composition during long term composting of straw. *Microbial Ecology*, 41, 272-280.
- Hartlieb, N., Erturic, T., Schaeffer, A., Klein, W., 2003. Mineralization, metabolism and formation of non-extractable residues of C-14-labelled organic contaminants during pilot-scale composting of municipal biowaste. *Environmental Pollution*, 126, 83-91.
- Houot S., Cambier P., Benoit P., Bodineau G., Deschamps M., Jaulin A., Lhoutellier C, Barriuso E. 2009. Effet d'apports de composts sur la disponibilité de micropolluants métalliques et organiques dans un sol cultivé. *Étude et Gestion des Sols*, Volume 16, 3/4, 255-274
- Loiseau, L., Barriuso, E., 2002. Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 36, 683-689.
- Tester C.F., Sokora L.J., Taylor J.M. and Parr J.F. 1978. Decomposition of sewage sludge compost in soil: III. Carbon, nitrogen, and phosphorus transformations in different sized fractions. *Journal of Environmental Quality*, 8:1979-1982.

ANNEXES

Annexe 1. Propriétés physico-chimiques des polluants organiques étudiés et caractéristiques des solutions utilisées

Polluant organique	Structure chimique	pKa	Log Kow	Solubilité dans l'eau mg L ⁻¹	Solutions marquées		Solutions non marquées
					Activité spécifique M Bq mmol ⁻¹	Pureté du marquage %	Pureté %
fluoranthene			5.16 ^a	0.26 ^a	1665	98.3	99.0
4-n-nonylpenol			5.76 ^a	7 ^a	1924	99.0	99.5
LAS	 n=12 pour le ¹⁴ C-LAS n=10-13 pour les LAS non marqués		1.23- 2.73 ^a	250000 ^a	230.9	92.7	79.9
glyphosate		<2, 2.6, 5.6, 10.6 ^b	-3.4 ^a	10500 ^a	81.4	93.8	98.0

Kow = coefficient de distribution octanol-eau

^aSyracuse Research Corporation. PHYSPROP database.

^b(Sprankle et al., 1975)

Annexe 2. Dispositif de compostage en mini-pilotes, utilisé pour les premières phases du compostage

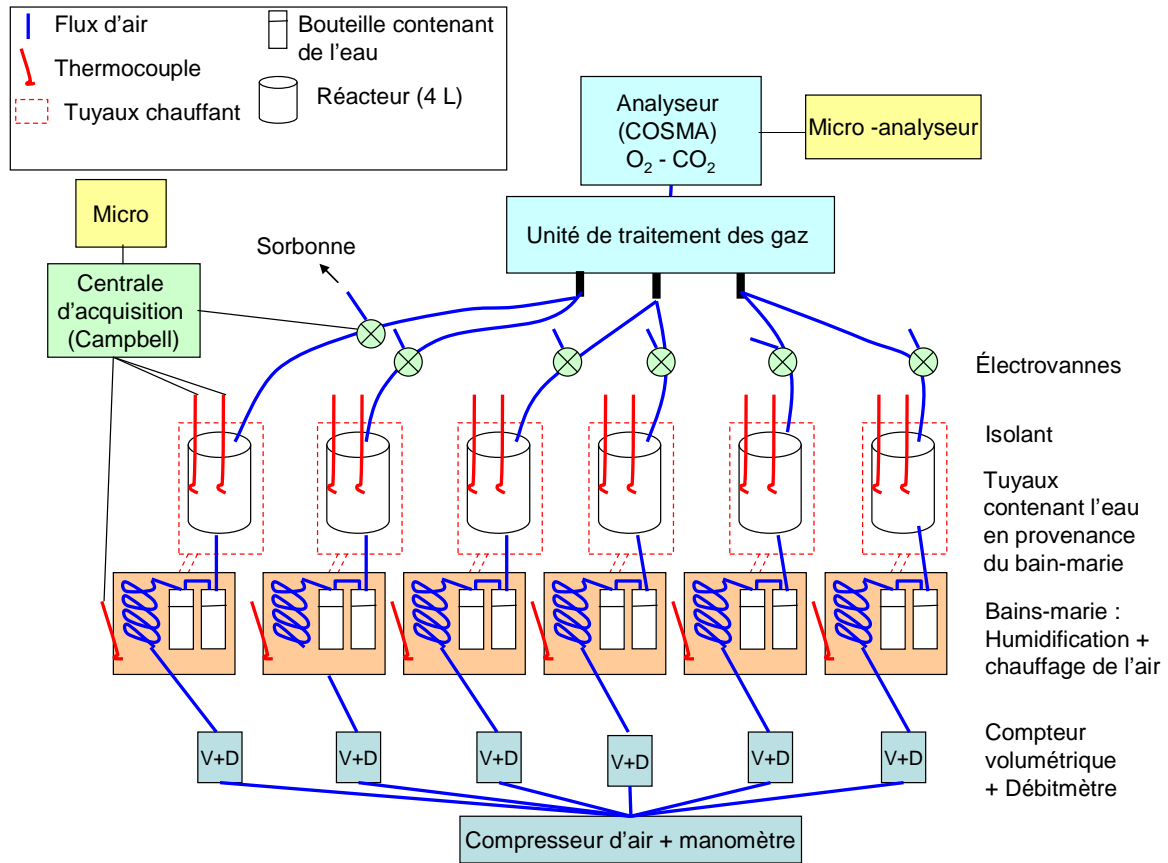


Schéma et photographie du dispositif de compostage miniaturisé (utilisé les 41 premiers jours du compostage) comprenant 6 réacteurs fonctionnant en parallèle, sans utilisation de marquage ^{14}C .

Annexe 2. Dispositif de compostage en mini-pilotes

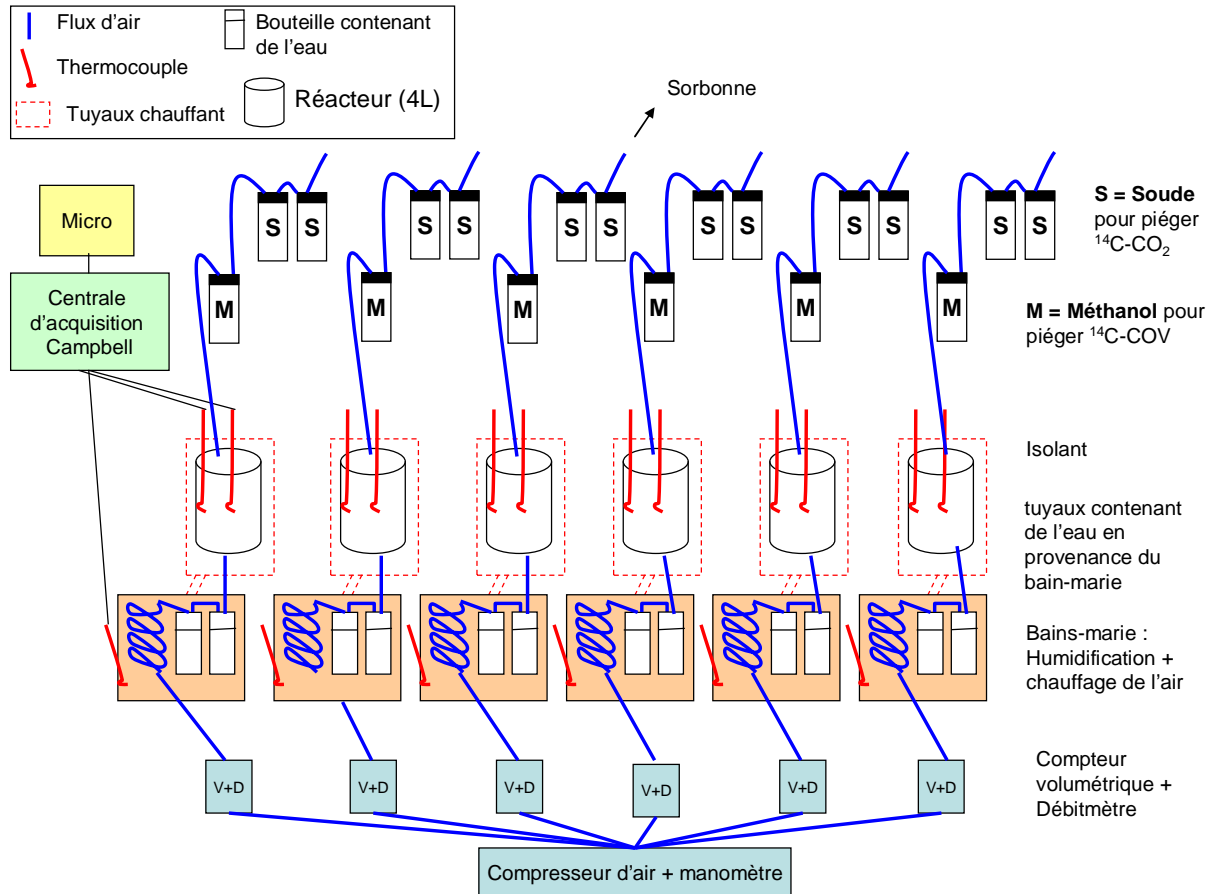


Schéma et photographie du dispositif de compostage miniaturisé (utilisé les 41 premiers jours du compostage) comprenant 6 réacteurs fonctionnant en parallèle, compatible avec l'utilisation de molécules radiomarquées.

Annexe 3. Dispositif de compostage utilisé pour la phase de maturation



Photographies du dispositif de compostage utilisé pour la phase de maturation (du 42^{ème} au 83^{ème} jour de compostage) comprenant 6 dessiccateurs de 21 L contenant les composts et 1 dessiccateur contenant un volume équivalent de sable. Les dessiccateurs sont placés dans une chambre thermostatée à 28°C. Un pulvifier de soude est placé sur le fond du dessiccateur à côté du compost pour piéger le CO₂ produit. L'air des dessiccateurs est renouvelé tous les 2 à 3 jours afin d'assurer le maintien de conditions aérobies. Ce dispositif de maturation a été utilisé dans toutes les séries de compostage (avec ou sans molécules radiomarquées).

Annexe 4. Minéralisation du CO₂ des composts lors de la phase de maturation

Du 42^{ème} au 83^{ème} jour de compostage, lors de la phase de maturation, les composts ont été retirés des mini-pilotes et transférés dans des dessiccateurs (21 L) placés dans une chambre thermostatée à 28 °C. La minéralisation du CO₂ des composts de la première série de 6 compostages (C1 à C6), sans addition de ¹⁴C-OPs en début de processus, a été suivie.

Un pilulier, contenant 55 mL de NaOH à 10 mol L⁻¹ lors des deux premières semaines puis 100 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ ensuite, est disposé sur le fond du dessiccateur, à côté du compost. Ce pilulier est remplacé tous les 2 à 3 jours. A cette occasion, l'air du dessiccateur est renouvelé ce qui permet d'assurer le maintien de conditions aérobies indispensables au déroulement du compostage. Un blanc est réalisé en plaçant un pilulier de NaOH dans un dessiccateur sans compost. La quantité de carbone contenue dans la soude est mesurée par colorimétrie en flux continu (appareil SKALAR).

Les résultats d'analyses montrent une minéralisation continue des composts au cours de la phase de maturation atteignant en moyenne 3.2 ± 0.3 % du C organique (Figure 1).

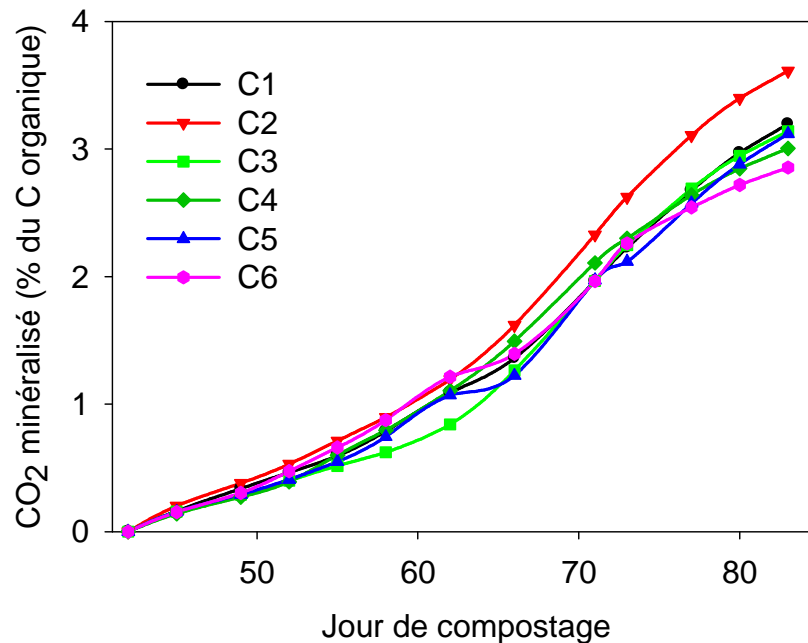


Figure 1. Cinétique de minéralisation des composts C1 à C6 lors de la phase de maturation à 28°C, de 42 à 83 jours de compostage.

Annexe 5. Teneurs en lipides du mélange initial de déchets organiques et des échantillons de compost

Les teneurs en lipides du mélange initial et des échantillons de compost prélevés lors de la première série de 6 compostages (C1 à C6) sans addition de ^{14}C -OPs en début de processus ont été analysées. Le protocole expérimental comprend une extraction solide-liquide à l'eau (pour éliminer les molécules carbonées hydrosolubles qui ne sont pas des lipides et procéder à un dessalage) suivie d'une double extraction solide-liquide au dichlorométhane-méthanol (CH_2Cl_2 -MeOH) et d'une évaporation à sec. La quantité de lipides est obtenue par pesée.

Un échantillon de compost de 4 g de MS, sec à 40 °C, broyé à 1 mm, est d'abord mis à agiter avec 100 mL d'eau osmosée pendant 16h avant d'être filtré sur microfibrilles de verre (1.2 μm). Le filtrat est jeté, l'échantillon sur le filtre est récupéré et séché à 40 °C pendant 72h. L'échantillon est ensuite mis à agiter avec 120 mL d'un mélange de dichlorométhane-méthanol (2:1 v/v) pendant 4h puis filtré sur microfibrilles de verre (1.2 μm). Le filtrat est conservé. L'échantillon est mis une seconde fois à agiter avec 120 mL d'un mélange de dichlorométhane-méthanol (2:1 v/v) pendant 16h avec d'être filtré sur microfibrilles de verres (1.2 μm). Les deux filtrats de 120 mL de dichlorométhane-méthanol sont mélangés avant d'être filtrés sur filtre HVLP (0.45 μm). Ils sont ensuite évaporés à 20 °C sous une pression de 0.8 bar afin de récupérer l'extrait lipidique. Celui-ci est pesé, son poids est ramené en pourcentage de la matière sèche initiale.

Les résultats des analyses montrent une diminution de la fraction lipidique au cours du compostage (Table 1).

Table 1. Teneurs en lipides du mélange initial et des composts prélevés au cours des compostages C1 à C6 (sans addition de ^{14}C -OPs en début de processus).

Echantillon	Date de prélèvement	Lipides
	Jour	% MS
Mélange initial	0	3.43
C1 + C2 + C3	13	3.06
C4 + C5 + C6	13	3.12
C1 + C2 + C3	41	1.84
C4 + C5 + C6	41	2.09
C1	83	1.50
C2	83	1.90
C3	83	2.15

Annexe 6. Teneurs en C organique soluble des déchets organiques, mélange initial et des échantillons de compost

Les teneurs en C organique total (COT) soluble des déchets organiques, du mélange initial et des échantillons de compost prélevés lors de la première série de 6 compostages (C1 à C6) sans addition de ^{14}C -OPs en début de processus ont été analysées. Un gramme d'échantillon de matière organique sec à 40°C, broyé à 1 mm, a été extrait avec 100 mL d'eau distillée à 20°C pendant 30 min. L'extrait a été filtré à 0.7 μm et la teneur en COT du filtrat a été analysée (appareil TOC 5050).

Les résultats montrent que les feuilles et la boue sont les déchets initiaux contenant le plus de COT soluble, suivis par les tailles de haies et les tontes (Table 1). Le bois contient peu de COT soluble considéré comme étant directement assimilable par les microorganismes. Au cours du compostage, la teneur en COT diminue très fortement, essentiellement pendant la première phase du compostage lors de laquelle l'activité microbienne est la plus importante : la teneur en COT soluble de mélange initial est de 19.4 ± 0.2 % du COT, elle diminue à en moyenne 6.9 ± 1.0 % du COT après 13 jours de compostage puis à 4.9 ± 0.6 et 5.1 ± 0.3 % du COT après respectivement 41 et 83 jours de compostage.

Annexe 6. Teneurs en C organique soluble des composts

Table 1. Teneurs en COT soluble des déchets organiques, du mélange initial et des composts prélevés au cours des compostages C1 à C6 (sans addition de ^{14}C -OPs en début de processus).

Echantillon	Date d'échantillonnage	COT soluble
	jour	% du COT
Bois		8.3 ± 0.4 ^a
Tontes		15.5 ± 0.1
Boue		20.0 ± 0.0
Taille de haie		18.1 ± 0.6
Feuilles		31.1 ± 0.7
Mélange Initial	0	19.4 ± 0.2
C1	13	8.0
C2		6.8
C3		6.1
C4		8.3
C5		6.7
C6		5.8
C1	41	5.6
C2		4.2
C3		5.3
C4		4.9
C5		4.3
C6		4.9
C1	83	5.7 ± 0.1
C2		4.8 ± 0.1
C3		5.1 ± 0.2
C4		5.1 ± 0.1
C5		4.7 ± 0.2
C6		5.1 ± 0.2

^a moyenne ± écart-type (n=3)

Abstract

Composts may contain organic pollutants (OPs) because of their presence in feedstock materials. Numerous studies have reported the dissipation of OPs during composting. Indeed, they are susceptible to be degraded, volatilized, lixiviated or stabilized through sorption interactions with waste organic matter, culminating with the formation of non-extractable residues (bound residues). In this case, the availability of OPs is reduced although biodegradation is the only true mechanism of OP elimination. It is necessary to use ^{14}C -labeled OPs in order to make a distinction between these phenomena which have been poorly characterized in the literature.

In this work, we characterized and modeled the evolution of OP speciation during the composting of organic wastes in order to estimate OP availability in final composts and provide information to better assess environmental impacts related to compost use on cultivated soils. The use of ^{14}C -labeled OPs made it possible to assess the evolution of OPs during the composting of a sewage sludge and green waste mixture. Four OPs representing some of the major groups of OPs detected in composts were used: a polycyclic aromatic hydrocarbon (fluoranthene), two surfactants (4-n-nonylphenol, NP, and sodium linear alkylbenzene sulfonate, LAS) and a widely used herbicide (glyphosate).

An experimental set-up including six small-scale composting pilots was built. It was used to simulate the composting process with a good reproducibility, at a size compatible with the use of ^{14}C -OPs.

Six composting experiments were first carried out, without ^{14}C -OPs addition. The compost materials were sampled at different stages of composting in order to assess compost sorption properties, as well as the potential for compost microflora to degrade OPs using incubation experiments with ^{14}C -OPs addition. The results showed that i) the active composting phases should be favored to maximize the biodegradation of simple molecules (such as glyphosate, LAS and NP) and ii) the duration and maintenance of good conditions for microbial activity during maturation are essential for the optimal degradation of complex molecules with fused aromatic cycles (such as fluoranthene). Sorption decreased as compost maturity increased, except for glyphosate. No relationship was found considering the four OPs between sorption and total OP mineralization.

Secondly, 12 composting experiments with ^{14}C -OPs addition on the initial mixture at the beginning of composting were performed in order to assess the evolution of OP speciation during composting. The dissipation of LAS was largely due to mineralization. For NP and glyphosate, both mineralization and formation of non-extractable residues appeared to equally contribute to dissipation. For fluoranthene, the dissipation was only related to non-extractable residues formation. Composting appeared as an effective treatment reducing the direct availability of OPs and thus the related dissemination risks when composts are used on agricultural soils. The extent of non-extractable residue formation was however high for NP and glyphosate and the amounts of potentially available OPs after desorption were moderate for glyphosate and high for fluoranthene.

A model called COP-Compost was developed to simulate the C of organic matter and Organic Pollutant evolutions during COMPOSTing. It included two modules. The first one simulated the evolution of microbial populations and the biochemical transformations of the organic matter during composting. It was parameterized and validated using data found in the literature. The second one described the evolution of the OP speciation and mineralization during composting. It was calibrated using experimental data of the present work. Three coupling hypotheses describing the interactions between the two modules were proposed. The first one stipulated that the overall OP sorption on the organic matter would be the sum of the individual sorption on the different biochemical fractions of organic matter. This hypothesis could not be validated with the experimental data. The second and third hypotheses, specifying that the OP biodegradation and the formation of non-extractable residues would be dependent of the overall microbial activity driven by organic matter decomposition, were validated.

Résumé

Les composts peuvent être vecteurs de polluants organiques (OPs) car ceux-ci sont potentiellement présents dans les déchets organiques initiaux. De nombreuses études montrent une dissipation des OPs au cours du compostage. Ils sont en effet susceptibles d'être dégradés, volatilisés, entraînés dans les lixiviats, ou stabilisés par des processus de sorption sur la matière organique pouvant évoluer jusqu'à la formation de résidus non-extractibles (résidus liés). Dans ce cas, la disponibilité des OPs est diminuée bien que seule la biodégradation des OPs soit un réel mécanisme d'élimination. La distinction entre les différents mécanismes de dissipation des OPs au cours du compostage, nécessitant l'utilisation de OPs marqués au ^{14}C , a été très peu étudiée.

Cette thèse se propose de caractériser et de modéliser l'évolution de la spéciation des OPs au cours du compostage de déchets organiques afin d'évaluer leur disponibilité dans les composts finaux et d'apporter des éléments d'information indispensables à l'évaluation des risques liés aux pratiques de recyclage des composts sur les sols agricoles. L'utilisation de OPs radio-isotopiquement marqués (^{14}C) a permis de réaliser un bilan complet du devenir des OPs au cours du compostage d'un mélange de déchets verts et de boue de station d'épuration. Quatre OPs représentatifs des groupes fréquemment détectés dans les composts ont été choisis comme molécules modèles : un hydrocarbure aromatique polycyclique (le fluoranthène), deux surfactants (le 4-n-nonylphénol – NP et un alkylbenzène sulfonate linéaire – LAS) et un herbicide (le glyphosate).

Un dispositif de compostage comprenant six mini-pilotes et permettant de composter des déchets organiques de manière réaliste et reproductible, à une taille compatible avec l'utilisation de ^{14}C , a été mis en place.

Six compostages sans addition de ^{14}C -OPs ont d'abord été réalisés. Des échantillons de compost ont été prélevés aux étapes clés du compostage afin de déterminer l'évolution des propriétés de sorption des OPs par la matière organique et les capacités de minéralisation des OPs des microflores grâce à des incubations menées en parallèle avec apport de ^{14}C -OPs. Les résultats ont montré que, i) les phases actives (thermophiles) du compostage sont primordiales pour l'optimisation de la dégradation des molécules présentant une structure simple (glyphosate, LAS et NP), et ii) la durée et le maintien de bonnes conditions pour l'activité microbienne pendant la phase de maturation apparaissent essentiels pour une dégradation optimale des molécules complexes présentant plusieurs cycles aromatiques (fluoranthène). Les capacités de sorption ont diminué au cours du compostage, sauf pour le glyphosate. Aucune relation n'a été trouvée entre les capacités de sorption des OPs et leur potentiel de minéralisation en considérant les quatre OPs étudiés.

Dans un deuxième temps, la réalisation de 12 compostages avec ajout de ^{14}C -OPs en début de procédé a permis de caractériser l'évolution de la spéciation des OPs. La dissipation du LAS a été largement provoquée par sa minéralisation. Pour le NP et le glyphosate, la minéralisation et la formation de résidus liés ont contribué de façon équivalente à la dissipation. La dissipation du fluoranthène a été uniquement due à la formation de résidus liés. Le compostage est apparu comme un moyen efficace pour diminuer la disponibilité directe des OPs et donc le risque de dissémination des OPs dans l'environnement lors de l'apport de composts sur les sols agricoles. Le potentiel de formation de résidus liés est cependant important pour le nonylphénol et le glyphosate et les quantités de OPs potentiellement disponibles après désorption sont intermédiaires pour le glyphosate et élevées pour le fluoranthène.

Un modèle nommé COP-Compost (*C of organic matter and Organic Pollutant evolutions during COMPOSTing*) simulant l'évolution conjointe de la matière organique et des OPs au cours du compostage est proposé. Il est composé de deux modules. Le premier simule l'évolution des populations microbiennes et des transformations biochimiques de la matière organique au cours du compostage. Il a été paramétré et validé sur des jeux de données issues de la littérature. Le second module décrit l'évolution de la spéciation et la minéralisation des OPs au cours du compostage. Il a été calibré grâce aux données expérimentales obtenues dans ce travail de thèse. Le couplage entre les deux modules permet d'améliorer les simulations du comportement des OPs au cours du compostage. Des hypothèses de couplage sont avancées. Une première hypothèse suppose que la sorption des OPs par la matière organique résulte de la somme des capacités de sorption des différentes fractions biochimiques qui la composent ; cette hypothèse n'a pas pu être validée avec le jeu de données acquis au cours de cette thèse. Par contre, les hypothèses selon lesquelles la biodégradation des OPs et la formation de résidus liés sont influencées par l'évolution de la taille de la biomasse microbienne, elle-même dépendante de la décomposition de la matière organique, ont pu être validées.