



**HAL**  
open science

## Suivi de maturation de composts mixtes par spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-visible

Madi Guirema Abaker

► **To cite this version:**

Madi Guirema Abaker. Suivi de maturation de composts mixtes par spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-visible. Chimie organique. Université de Toulon, 2016. Français. NNT : 2016TOUL0019 . tel-01941712v2

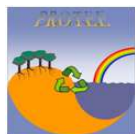
**HAL Id: tel-01941712**

**<https://theses.hal.science/tel-01941712v2>**

Submitted on 8 Jan 2019

**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.



Laboratoire PROcessus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement (PROTEE)  
Laboratoire Chimie de l'Environnement (LCE), Aix-Marseille Université (AMU)

## THÈSE de Doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur en Chimie - Géochimie

**Madi Guirema ABAKER**

# Suivi de maturation de composts mixtes par spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-Vis

Présentée et soutenue le 15 décembre 2016

### Thèse dirigée par :

**Dr MOUNIER Stéphane** Maître de conférences HDR, Université de Toulon (Campus La Garde, Directeur)

**Dr DOMEIZEL Mariane** Maître de conférences HDR, Aix-Marseille Université (Co-directrice)

### Jury :

**Dr MOUNIER Stéphane** Maître de conférences HDR, Université de Toulon (France)

**Dr DOMEIZEL Mariane** Maître de conférences HDR, Université d'Aix Marseille (France)

**Pr PFEIFER Hans-Rudolf** Professeur, Université de Lausanne (Suisse), Rapporteur

**Dr VOUBE Florence** Maître de conférences, Université de Perpignan (France), Examinatrice

**Pr BIKANGA Raphaël** Professeur, Université des Sciences et Techniques de Masuku (Gabon)  
Rapporteur

**Pr AMMAR Emna** Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax (Tunisie), Examinatrice.



A toute ma famille qui a supporté mon absence durant toutes ces années d'études,  
A ma dulcinée qui m'a toujours soutenu ainsi qu'à toute sa famille,  
A mon cher petit ange qui me remplit de joie,  
A mes amis(es) qui sont loin et qui n'ont pas pu assister à cette soutenance,  
Merci beaucoup !!!!



A mon père



## Résumé

Le recyclage des déchets organiques est une préoccupation environnementale importante tant du point de vue énergétique que du point de vue du réchauffement climatique. Le compostage permet la transformation d'un déchet en produit, le compost, mais permet aussi d'augmenter le stockage du carbone dans les sols. Parmi les déchets, les boues de station d'épuration sont un type de déchet urbain organique problématique et grandissant. La teneur élevée en matières organiques des boues peut ainsi être valorisée grâce au co-compostage avec des déchets verts. En effet, de nombreuses modifications chimiques se produisent au cours du processus de maturation d'un compost transformant les molécules simples en substances humiques bénéfiques aux sols. Cependant, il n'existe pas encore, à ce jour, de techniques rapides et universelles permettant de prédire la stabilité et la maturité du compost. Il est, en effet, nécessaire, pour suivre l'évolution d'un compost, de mesurer un nombre important de paramètres biologiques (test de respirométrie, test de germination), physiques (pH, température,...) et chimiques (potentiel d'oxydo-réduction, capacité d'échange de cations (CEC),...). Ceci n'est pas économiquement viable et rarement fait sur les plates-formes de compostage.

L'objectif de cette étude a donc été d'identifier quel(s) paramètre(s) pourrai(en)t être utilisé(s) pour suivre aisément, sur une plate-forme de compostage, l'évolution du compost sur le terrain. Pour cela, nous avons suivi un co-compostage de boues de station d'épuration au cours du processus de maturation dans des composteurs de particuliers (sur place et en serre) et dans l'andain (sur place) afin d'observer l'effet de la taille mais aussi l'effet des conditions climatiques sur le processus de compostage. Une méthode d'extraction simple et peu coûteuse de la matière organique extractible à l'eau (WEOM) utilisant un percolateur à eau à température ambiante est proposée. Ces extraits à l'eau ont été caractérisés par différents paramètres, tels que le carbone organique dissous ( $COD_{WEOM}$ ) et l'azote total ( $NT_{WEOM}$ ) ou les acides gras volatils ( $AGV_{WEOM}$ ) mais aussi par différentes techniques spectrométriques d'absorption UV-Visible et de fluorescence. Pour l'absorption, des indices nous informent sur l'aromaticité ( $SUVA_{254 WEOM}$ ), la taille moléculaire ( $E_2/E_3 WEOM$ ), le poids moléculaire ( $E_4/E_6 WEOM$ ) et sur les substitutions des composés organiques ( $E_{ET}/E_{BZ WEOM}$ ) de la matière organique. En ce qui concerne la fluorescence, les indices d'humification  $H_{LIF}$ ,  $Kalbitz_{WEOM}$ ,  $Milori_{WEOM}$ ,  $R_{a,c WEOM}$  et  $Zsolnay_{WEOM}$  ont été utilisés pour étudier les propriétés de la WEOM. De plus, à partir des matrices d'excitation-émission de fluorescence, les composants CP/PARAFAC ont été déterminés. Au total, ce sont 23 paramètres qui ont été suivis au cours du compostage.

Les résultats permettent de discriminer les indices les plus pertinents pouvant être utilisés sur le terrain. Ces indices sont le  $SUVA_{254 WEOM}$ , ainsi que les indices de  $Kalbitz_{WEOM}$  et de  $Milori_{WEOM}$ . La spectrométrie est une technique pertinente pour le suivi du compost sur le terrain. Il n'a pas été décelé d'influence de la météorologie pour les composteurs particuliers, mais bien un effet de taille pour certains paramètres.

Mots clefs : Boues de station d'épuration, Co-compostage, CP/PARAFAC, Maturation, PLS, Spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-Visible.





## Abstract

The recycling of organic waste is a major environmental concern both from an energetic perspective and the global warming. The composting allows the conversion of waste into a product, the compost, and also the increase of carbon storage in soils. Among the different wastes, sewage sludges are a problematic and increasing organic urban waste. The high level of organic matter in sludges can be valorized by co-composting with green waste. Indeed, many chemical changes occur in the compost maturation process, transforming the simple molecules in humic substances which are beneficial for soils. However, there are not yet, rapid and universal techniques which could predict the stability and the maturity of compost. It is necessary to measure a large number of biological (respirometric test, test of germination), physical (pH, temperature,...) and chemical (redox potential, cation exchange capacity (CEC),...) parameters in order to follow the compost evolution. These measurements are expensive and are rarely done on the composting platforms.

Our objective was therefore to determine which parameter(s) could be used to easily monitor the compost on the platform. For that, we followed a co-composting of sewage sludges during the maturation process in private compost bins (platform and greenhouse) and in swath (platform) in order to observe the size effect and the climatic condition effect on the composting process. An easy and little expensive extraction method of the water extractible organic matter (WEOM), using a percolator with water at room temperature was proposed. These water extracts were characterized by various parameters, such as dissolved organic carbon ( $\text{DOC}_{\text{WEOM}}$ ) and total nitrogen ( $\text{TN}_{\text{WEOM}}$ ) or the content of volatile fatty acids, but also, by various spectroscopic technics such as UV-Visible absorption and fluorescence. For UV-Visible absorption, indices provide data on the aromaticity ( $\text{SUVA}_{254 \text{ WEOM}}$ ), the molecular size ( $E_2/E_3 \text{ WEOM}$ ), the molecular weight ( $E_4/E_6 \text{ WEOM}$ ) and the substitutions of organic compounds ( $E_{\text{ET}}/E_{\text{BZ}} \text{ WEOM}$ ) of organic matter. Regarding fluorescence, humification indexes such as  $H_{\text{LIF}}$ ,  $\text{Kalbitz}_{\text{WEOM}}$ ,  $\text{Milori}_{\text{WEOM}}$ ,  $R_{\text{a,c}} \text{ WEOM}$  and  $\text{Zsolnay}_{\text{WEOM}}$  were used to study the properties of WEOM. In addition, from the excitation-emission fluorescence matrices, CP/PARAFAC components were determined. All in all, 23 parameters were followed during the composting.

We were thus able to distinguish the most relevant indices that can be used on the platform. These indices are the  $\text{SUVA}_{254 \text{ WEOM}}$  and indices of  $\text{Kalbitz}_{\text{WEOM}}$  and  $\text{Milori}_{\text{WEOM}}$ . The spectroscopy is a relevant technique for monitoring the compost in the field. No impact of climatic conditions was revealed for the private compost bins, but a size effect for some parameters was observed.

Keywords: Co-composting, CP/PARAFAC, Fluorescence spectroscopy, Maturation, PLS, Sewage sludge, UV-Visible absorption.



## Remerciements

Le moment le plus fatidique est arrivé à son terme, oui c'est la fin d'une série intitulée 'Thèse compost' qui avait 1095 épisodes et qui a duré trois ans. En tant que réalisateur et metteur en scène de la série, je tiens à remercier tous les acteurs qui ont contribué au bon déroulement de cette sensation qui plaira à nos spectateurs (lecteurs...). Oui, toute chose a belle et bien une fin !

A l'issue de la rédaction de cette thèse, il est important de rappeler que ce travail de doctorat n'aurait pas abouti sans les conseils et le soutien de nombreuses personnes des laboratoires, des plates-formes de compostage et de l'Agence Nationale des Bourses du Gabon. Merci à l'Ecole doctorale 548 pour l'aide à la mobilité pour la participation à un congrès. Que ces personnes trouvent dans cette page le témoignage de mon plus profond sentiment.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse et directeur du Laboratoire PROTEE, Monsieur **MOUNIER Stéphane**, maître de conférences à l'université de Toulon, pour m'avoir fait confiance en acceptant d'encadrer mes travaux de recherche et de m'avoir recueilli dans le laboratoire.

Je remercie également, ma co-directrice Madame **DOMEIZEL Mariane**, maître de conférences à l'université Aix-Marseille pour m'avoir suivi tout au long de mes travaux et m'avoir orienté sur le bon chemin. Je suis entièrement reconnaissant pour ce que vous (co-directrice et directeur) avez fait pour moi. Pour m'avoir guidé, encouragé, motivé et conseillé, merci à vous.

Je rends grâce à toutes les personnes qui ont suivi mes travaux et participé au comité de thèse, Madame **VOUVE Florence**, Monsieur **PFEIFER Hans-Rudolf**, Madame **MASSIANI Catherine** et à Monsieur **THERAULAZ Frédéric**.

Je remercie d'autant plus Madame **VOUVE Florence** et Monsieur **PFEIFER Hans-Rudolf** pour leur présence dans le jury de thèse, ainsi que Madame **AMMAR Emna** et Monsieur **BIKANGA Raphaël**.

Je souhaite exprimer ma gratitude au responsable du site de compostage d'Ensuès-la-Redonne en la personne de Monsieur **NERVI Claude**, pour son accueil, sa gentillesse et pour l'intérêt dont il a fait preuve envers mes travaux de recherche. Il a toujours répondu présent à mes sollicitations à chaque fois que j'en avais besoin. Je remercie également le personnel du site en la personne de Madame **CARTRAY Sylvie** et aux Messieurs **NOUVEL Laurent**, **MAGNAN Régis**, **CHWEIRTZLER Franck**, **MEJRI Anis**, **OUBEIDI Hadji** et **CANUEL Simon**. Merci à vous tous pour les moyens que vous avez mis en œuvre à chaque fois que j'ai eu besoin de quelque

chose.

Mes remerciements vont de tout cœur aux différents personnels des laboratoires d'accueil en commençant par le Laboratoire Chimie en Environnement (LCE).

Je témoigne ma reconnaissance à Monsieur Le Professeur **BOUDENNE Jean-Luc** responsable de l'équipe Développements Métrologiques et Chimie des Milieux (DMCM) de m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche et d'avoir toujours répondu à mes questions quand je le sollicitais.

Un grand merci à Monsieur **COULOMB Bruno** pour tous les services rendus, tu as toujours été disponible quand je rencontrais des problèmes d'ordinateur. Merci également à Monsieur **ROBERT-PEILLARD Fabien**, toujours disponible pour m'expliquer les AGVs. Merci à Madame **DEMELAS Carine** pour ton aide sur le site et pour « j'espère bien que les vers blancs (larves de hanneton) ont servi à quelque chose pour ton compost !!!! ». Merci encore pour ton aide côté analyses et pour tes conseils. Merci à Monsieur **VASSALO Laurent**, pour la bonne humeur « Avé moi » pour le salut, merci également, pour ton aide sur site, pour les analyses et pour les explications concernant certains appareils d'analyses. Merci à Monsieur **Di ROCCO Robert** pour ton aide.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame **PRUDENT Pascale** pour son aide sur le site, pour sa disponibilité quand j'en avais besoin et de m'avoir montré comment utiliser un minéralisateur et comment nettoyer les matras, merci également à vous pour le voyage en Grèce (congrès IHSS 2014 à Ioannina).

MERCI ! C'est à partir de ce mot de cinq lettres que j'exprime ma profonde gratitude à Madame **COULOMB Laurence**, merci car vous avez toujours été disponible quand j'avais un souci avec des documents administratifs, pour les ordres de missions, le voyage en Grèce (congrès) et surtout merci pour tous vos conseils. Merci à Monsieur **MENGUY Bruno**. Merci à Monsieur **HOHENER Patrick** pour l'intérêt que tu as accordé pour le compost et à toutes les questions que tu m'as posées.

Merci à Monsieur **GLIGOROVSKI Sasho** et à Monsieur **STREKOWSKI Rafal** pour vos conseils et vos encouragements.

Je dédie un grand merci à Mesdames **CHARDES Christine**, **BONFIGLIO Angélique**, et **HASSANI Andjouza** pour le nettoyage de la salle de préparation et surtout pour avoir supporter les odeurs du compost.

Mes remerciements vont également à l'endroit des personnes du Laboratoire PROTEE qui m'ont accueilli au sein de leur équipe CAPTE.

Je tiens à remercier Monsieur **LUCAS Yves** de m'avoir ouvert les portes du

laboratoire pour mon master.

Un grand merci à Madame **DAVY Marie-Christine** (grande sœur) qui a toujours gardé son sourire, sa bonne humeur et qui a toujours cherché à me contacter pour remplir les ordres de missions et les déplacements dans différents congrès.

Merci à Monsieur **MARTINO Christian** pour ton sourire et surtout pour les expériences que tu as pu partager avec nous. Je garderais cette phrase de toi « Madi va prélever dans l'alvéole comme s'il était à la plage...!!! ».

Merci à Monsieur **REDON Roland** pour les aides concernant le spectrophotomètre et CP/PARAFAC lorsque qu'il ne fonctionnait pas, Monsieur **RAYNAUD Michel** pour les statistiques et Messieurs **BALMAT Jean-François** et **LAFONT Frédéric** du Laboratoire des Sciences de l'Information et des Systèmes (LSIS) et responsables de la serre contrôlée.

Merci à Messieurs **GARNIER Cédric** et **LEPOUPON Christophe** sans oublier également, Mesdames **PATEL-SORRENTINO Nathalie** et **MERDY Patricia** qui m'ont prodigué des conseils. Merci à **LENOBLE Véronique** de m'avoir appris l'art du déguisement !!!!! J'ai aussi été ravi de partager ton bureau et surtout la bonne humeur que tu y mettais, merci encore pour tous tes conseils.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **DURRIEU Gaël** qui, en plus de m'avoir encadré lors des analyses réalisées, a toujours répondu présent à mes nombreuses sollicitations.

Je tiens à remercier **Ismahen SAMAALI** pour les services rendus lorsque j'étais en déplacement ou au laboratoire de Marseille.

Un grand merci à Mesdames **NINI Mina** et **MINGUY Valérie** pour le courage d'avoir supporté et nettoyé surtout les échantillons qui se trouvaient dans les sacs à ordures et qui avaient, parfois, un léger parfum !!! Merci pour vos sourires et la joie que vous apportez dans les bureaux chaque matin.

J'exprime ma plus sincère reconnaissance à tous les thésards que j'ai eu l'occasion de côtoyer au sein du Laboratoire LCE et du Laboratoire PROTEE et qui m'ont toujours réservé un bon accueil à savoir **Olsen Rainness MOULOUBOU** « on est ensemble jusqu'au bout !!!! », **Najib BEN ALI GAM**, **Tarek MANASFI**, **Ibrahim EL NAHHAL**, **Ayoub NOUHI**, **Tanalou DJAE**, **Bruna ROSSIN**, **Amanda TADINI**, **Rabia CHERFOUH**, **Amandine ANDERSON**, **Cédric DOUPOUX**, **Cheikh Tidiane GADIO**, **Huy DANG** (oui le compost a une odeur particulière... :)).

Je remercie chaleureusement Monsieur **RAPETTI Nicola** de m'avoir appris plein de choses sur les composts et surtout de m'avoir fait visiter toutes les plateformes de compostage de divers déchets organiques. Je tiens à dire merci à ta famille (**Pierre-Luigi**, **Simon** et **Frédérique**), qui m'a bien reçu dans votre maison et m'a permis de passer un bon moment dans la région du Languedoc Roussillon. Pierre-

Luigi et Simon, je n'oublierai pas tous les jeux que nous avons faits ensemble. Je reste toujours le grand gardien de but mes petits, j'espère cette fois-ci trouver du temps pour jouer avec vous.

Enfin, un grand merci à tous mes enseignants d'abord du Gabon puis de France qui ont fait de moi un étudiant curieux de tout, prêt à affronter de longues études et à mener à bout cette thèse.

Je remercie aussi la famille **MOUNIER Stéphane (Sophie, Lili et Joseph)** de m'avoir ouvert les portes de leur maison, pour y passer des nuits afin d'être prêt dès 6h00 du matin pour aller en prélèvements.

Un grand merci à Madame **HARTMANN Françoise** qui m'a toujours soutenu moralement et physiquement, tes conseils m'ont été d'une grande valeur. Merci également, à Monsieur **FONGE Eric**, je remercie toute la famille **MOULOUBOU** pour l'ambiance et la bonne humeur. Un grand merci à Monsieur **HUGUET Stéphane** et à sa famille pour les différents échanges concernant le traitement des déchets et les incinérateurs.

Merci également, à Madame **CASANOVA Patricia** de l'école doctorale 548 "Mers et Sciences" pour les conseils et pour l'aide concernant le remplissage de documents et les rappels des heures de formations doctorales.

Je fais une vague immense de merci à vous qui prenez la peine de lire ces remerciements et ce rapport de thèse et si j'ai omis de mettre vos noms et prénoms par inadvertance, j'en suis désolé mais apprenez que ce travail est le fruit d'un très long boulot et que parfois des choses sont oubliées...

## Table des matières

INTRODUCTION.....	15
Chapitre I : ETAT DE L'ART.....	21
I- Quelques définitions .....	23
I-1- Les supports de culture, engrais et amendements.....	23
I-2- Les normes.....	23
I-3- Le compost .....	25
I-4- Le compostage.....	25
II- Le processus aérobie de compostage .....	26
III- Différents types de déchets organiques.....	27
III-1- Les déchets verts (DV).....	27
III-2- Les biodéchets (BD) .....	28
III-2-1- Les déchets fermentescibles.....	28
III-2-2- Exemples de biodéchets particuliers .....	28
III-3- Les boues de station d'épuration (STEP).....	29
III-4- Le co-compostage .....	30
IV- Qu'est-ce que la maturité d'un compost ? .....	31
V- Les avantages et inconvénients du compost .....	33
VI- Evolution du compost.....	34
VI-1- Méthodes d'investigation du compost .....	35
VI-1-1- Extraction de la matière organique .....	35
VI-1-2- La spectrométrie d'absorption UV-Visible .....	36
VI-1-3- La spectrométrie de Fluorescence UV-Vis.....	37
VI-1-4- Résonance magnétique nucléaire.....	37
VI-2- Les paramètres de suivi d'un compost.....	38
VI-2-1- Evolution de la température.....	38
VI-2-2- Evolution du rapport C/N .....	38
VI-2-2-1- Rapport du carbone organique dissous sur l'azote total de la matière organique extraite à l'eau .....	38
VI-2-2-2- Rapport du carbone organique total sur l'azote total dans le solide.....	39
VI-2-3- La composition des substances humiques .....	39
VI-2-4- Acides gras volatils dans les extraits aqueux.....	44



VI-2-5- Les paramètres biologiques .....	44
VI-2-5-1- Indice de germination .....	44
VI-2-5-2- Indice de respirométrie .....	44
VI-2-6- Composants gazeux (CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ...) .....	45
VI-2-7- Compilation des résultats obtenus dans la littérature .....	46
VII- Le fonctionnement d'une plate-forme de compostage .....	48
VII-1- Généralités sur les plates-formes .....	48
VII-2- Exemple de Biotechna : compostage des boues de STEP .....	48
VIII- Objectifs de la démarche .....	51
Chapitre II : MATERIEL ET METHODES .....	53
I- Présentation des sites et campagnes de prélèvement .....	55
I-1- Présentation des sites .....	55
I-1-1- Plate-forme de compostage Biotechna .....	55
I-1-2- Composteurs sur le site de Biotechna .....	55
I-1-3- Composteurs en serre agricole .....	57
I-2- La campagne de prélèvements .....	58
I-2-1- Protocole de prélèvement .....	59
I-2-2- Quartage des échantillons .....	59
I-2-3- Conservation des échantillons .....	59
II- Extractions et analyses au laboratoire .....	63
II-1- Extraction pression à froid .....	63
II-2- Filtration des extraits à l'eau .....	64
II-3- Caractérisations physique et chimique .....	65
II-3-1- Teneur en eau .....	65
II-3-2- Mesure du pH au 1/5 <sup>ème</sup> .....	65
II-4- Analyses de la matière organique extractible à l'eau (WEOM) .....	65
II-4-1- Concentration en carbone organique dissous (COD <sub>WEOM</sub> ) .....	65
II-4-2- Azote total extrait à l'eau (NT <sub>WEOM</sub> ) .....	66
II-5- Carbone organique total (COT) et azote total Kjeldahl (N <sub>TK</sub> ) .....	66
II-5-1- Teneur en carbone organique total (COT) du compost sec .....	66
II-5-2- Dosage de la teneur en azote total par la méthode de Kjeldahl (N <sub>TK</sub> ) .....	67
II-5-2-1- Minéralisation .....	67
II-5-2-2- Distillation de l'ammoniac .....	68

II-5-2-3- Titration .....	68
II-6- Mesure des acides gras volatils (AGVs) par chromatographie ionique à haute performance (HPIC) .....	69
II-7- Teneurs en métaux : concentration pseudo-totale .....	69
II-8- Extraction des acides humiques et des acides fulviques : protocole IHSS .....	71
II-8-1- Extraction à l'acide chlorhydrique des acides fulviques .....	71
II-8-2- Obention du résidu 1 (B1) par l'hydroxyde de sodium.....	71
II-8-3- Acidification du surnageant 2 (A2).....	72
II-8-4- Purification du culot B3 .....	72
II-8-5- Purification des acides fulviques (AF1 et AF2).....	73
II-9- Composition élémentaire des substances humiques.....	73
III- Analyses spectrophotométriques.....	73
III-1- Spectrophotométrie d'absorbance UV-Visible.....	73
III-1-1- Indice SUVA <sub>254</sub> (Specific UV Absorbance) .....	74
III-1-2- Indice E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> .....	75
III-1-3- Indice E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> .....	75
III-1-4- Indice E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> .....	76
III-2- Spectrophotométrie de fluorescence .....	77
III-2-1- Mesure de la fluorescence 2D .....	77
III-2-2- Mesure de la fluorescence 3D et traitement PARAFAC .....	77
III-2-2-1- Spectre tridimensionnel des différents fluorophores .....	80
III-2-2-2- Indice de Kalbitz .....	82
III- 2-2-3-Indice de Milori.....	83
III-2-2-4- Indice R <sub>(a,c)</sub> .....	84
III-2-2-5- Indice de Zsolnay .....	84
III-3- Spectrophotométrie de fluorescence induit par laser .....	85
III-4- Analyses statistiques .....	85
III-4-1- Les corrélations .....	85
III-4-2- Les analyses en composantes principales .....	86
III-4-3- La régression des moindres carrés partiels (PLS).....	86
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	91
I- Les conditions climatiques à Ensuès-la-Redonne.....	95
II- Caractérisation chimique des échantillons .....	97

II-1- Méthodes quantitatives .....	97
II-1-1- Evolution des matières organiques mises à composter du taux d'humidité .....	97
II-1-2- Evolution des matières organiques mises à composter : $pH_{WEOM}$ .....	98
II-1-3- Variation du carbone et azote organique dissous des extraits à l'eau .....	100
II-1-3-1- Evolution du carbone organique dissous (COD) et de l'azote organique dissous (NT) WEOM .....	100
II-1-3-2- Evolution du rapport $COD/NT_{WEOM}$ des échantillons frais et secs .....	102
II-1-4- Carbone et azote organique total dans le solide .....	103
II-1-4-1- Evolution du carbone organique total (COT) et de l'azote total ( $N_{TK}$ ).....	103
II-1-4-2- Evolution du rapport $COT/N_{TK}$ .....	104
II-1-5- Evolution des acides gras volatils des extraits frais et secs.....	105
II-2- Caractérisations qualitatives : fractionnement des acides humiques et fulviques.....	107
II-2-1- Evolution des teneurs en carbone total et azote total des substances humiques .	107
II-2-2- Evolution du rapport $C_T/N_T$ des acides humiques et fulviques .....	108
II-2-3- Rapport d'humification des acides humiques et fulviques ( $C_{AH}/C_{AF}$ ).....	109
II-3- Dosage des concentrations pseudo-totales en métaux.....	110
III- Spectrométrie d'absorption UV-Visible .....	112
III-1- Rapport $E_2/E_3_{WEOM}$ .....	112
III-2- Rapport $E_4/E_6_{WEOM}$ .....	113
III-3- Rapport $E_{ET}/E_{BZWEOM}$ .....	115
III-4- $SUVA_{254_{WEOM}}$ .....	116
IV- Spectrométrie de fluorescence UV-Vis .....	118
IV-1- Indice de Kalbitz $_{WEOM}$ .....	118
IV-2- Indice de Milori $_{WEOM}$ .....	119
IV-3- Indice de Zsolnay $_{WEOM}$ .....	120
IV-4- Indice $R_{a,c_{WEOM}}$ .....	121
IV-5- Etude spectrométrique de fluorescence 3D du WEOM.....	122
IV-5-1- Matrices d'émission-excitation de fluorescence (MEEF) .....	122
IV-5-2- Traitement CP/PARAFAC $_{WEOM}$ et composants obtenus .....	125
IV-5-3- Evolution des composants CP/PARAFAC $_{WEOM}$ .....	126
IV-6- Indice d'humification $H_{Fil}$ .....	129
V- Etude statistique des composts frais et secs .....	129
V-1- Corrélations obtenues pour les composts frais et sec à $pH_N$ et $pH_8$ .....	130

V-2- Analyse en Composantes Principales (ACP) : Plan principal 3D pour le compost frais et sec du site CP .....	132
V-3- La régression des moindres carrés partiels (PLS) .....	135
V-3-1- Vérification du modèle avec l'âge du compost .....	135
V-3-1-1- Composts secs .....	135
V-3-1-1-1- Composteurs serre .....	135
V-3-1-1-2- Composteurs plate-forme .....	138
V-3-1-2- Composts frais .....	141
V-3-1-2-1- Composteurs serre .....	141
V-3-1-2-2- Composteurs plate-forme .....	143
V-3-2- Explication du COT, du $N_{TK}$ et du $COD_{WEOM}$ par les indices de fluorescence ..	145
V-3-2-1- Le carbone organique total (COT) .....	145
V-3-2-1-1- Composteurs serre .....	145
V-3-2-1-2- Plate-forme .....	146
V-3-2-1-3- Composteurs plate-forme .....	147
V-3-2-2- L'azote total Kjeldahl ( $N_{TK}$ ) .....	148
V-3-2-2-1- Composteurs serre .....	149
V-3-2-2-2- Plate-forme .....	150
V-3-2-2-3- Composteurs plate-forme .....	151
V-3-2-3- Le carbone organique dissous ( $COD_{WEOM}$ ) .....	152
V-3-2-4- Comparaison des résultats avec pH <sub>N</sub> et pH <sub>8</sub> .....	152
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	 155
 Références bibliographiques .....	 163
 Annexes .....	 181

## Liste des Figures

Figure 1 : Courbe théorique d'évolution de la température au cours du compostage.....	26
Figure 2 : Evolution des apports en déchets verts pendant l'année 2006 de la compostière de Vieux-Charmont.....	27
Figure 3 : Exemple de structure des acides fulviques.....	40
Figure 4 : Exemple de structure des acides humiques.....	40
Figure 5 : Processus de compostage des boues de STEP et déchets verts.....	50
Figure 6 : (a) Echantillonnage sur l'andain de la plate-forme (PF) et (b) dans les composteurs de la plate-forme (CP) et de la serre (CS).....	61
Figure 7 : Conditionnements et analyses des échantillons.....	62
Figure 8 : Extraction et préparation des échantillons pour analyse.....	64
Figure 9 : Extraction des acides humiques et fulviques ainsi que de la fraction non humifiée.....	70
Figure 10 : Indice $E_2/E_3$ .....	75
Figure 11 : Indice $E_{ET}/E_{BZ}$ .....	76
Figure 12 : Indice $E_4/E_6$ .....	76
Figure 13 : Spectre tridimensionnel des différents fluorophores.....	82
Figure 14 : Indice de Kalbitz.....	83
Figure 15 : Indice de Milori.....	83
Figure 16 : Indice $R_{a,c}$ .....	84
Figure 17 : Indice de Zsolnay.....	85
Figure 18 : Conditions climatiques extérieures à Ensues-la-Redonne.....	95
Figure 19 : Température du composteur plate-forme.....	96
Figure 20 : Température du composteur serre agricole.....	97
Figure 21 : Evolution des matières organiques mises à composter par le suivi du taux d'humidité en fonction du temps.....	98
Figure 22 : Evolution des matières organiques mises à composter par la mesure du pH : (a) $pH_{WEOM,F}$ des échantillons frais, (b) $pH_{WEOM,S}$ des échantillons secs en fonction du temps.....	99
Figure 23 : Evolution du $pH_{1/5}$ en fonction du temps.....	100
Figure 24 : Evolution au cours du compostage du carbone organique extractible à l'eau ( $COD_{WEOM}$ ) et azote extractible à l'eau ( $NT_{WEOM}$ ) ramené à la quantité (en mg/g) des matières organiques mises à composter : (a et b) échantillons frais et (c et d) secs.....	101
Figure 25 : Evolution du rapport $COD/NT_{WEOM}$ des échantillons frais (a) et secs (b) extraits à l'eau en fonction du temps de compostage.....	103
Figure 26 : Evolution du carbone organique total (COT, a) et de l'azote total Kjeldahl ( $N_{TK}$ , b) du solide en fonction du temps de compostage.....	104
Figure 27 : Evolution du rapport COT/ $N_{TK}$ en fonction du temps de compostage.....	105
Figure 28 : Evolution de la concentration des $AGV_{WEOM}$ des extraits frais (a) et secs (b) en fonction du temps de compostage.....	105
Figure 29 : Evolution en fonction du temps de compostage des teneurs en carbone total ( $C_T$ ) et azote total ( $N_T$ ) des acides humiques (AHs, a et b) et fulviques (AFs : c et d).....	107
Figure 30 : Evolution du rapport $C_T/N_T$ des acides humiques (a) et fulviques (b) en fonction du temps de compostage.....	109
Figure 31 : Evolution du rapport $C_{AH}/C_{AF}$ en fonction du temps de compostage.....	109
Figure 32 : Evolution du rapport $E_2/E_3_{WEOM}$ des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.....	112
Figure 33 : Evolution du rapport $E_4/E_6_{WEOM}$ des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.....	114
Figure 34 : Evolution du rapport $E_{ET}/E_{BZ_{WEOM}}$ des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.....	115

Figure 35 : Evolution de l'indice du $SUVA_{254\ WEOM}$ des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage. ....	116
Figure 36: Evolution de l'indice de $Kalbitz_{WEOM}$ des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage. ....	118
Figure 37 : Evolution de l'indice de $Milori_{WEOM}$ des extraits frais pHN en fonction du temps de compostage. ....	119
Figure 38 : Evolution de l'indice de $Zsolnay_{WEOM}$ des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage. ....	121
Figure 39 : Evolution de l'indice $R_{a,c\ WEOM}$ des extraits secs pHN (a) et pH8 (b) en fonction du temps de compostage. ....	122
Figure 40 : Les MEEFs au cours du compostage pour les échantillons frais à pHN du site CP. ....	124
Figure 41 : Composants CP/PARAFAC $_{WEOM}$ pour les composteurs de la plate-forme (CP) : a : composant 1 frais, b : composant 2 frais, c : composant 1 sec et d : composant 2 sec. ....	125
Figure 42 : Evolution des composantsCP/PARAFAC $_{WEOM}$ 1 (C1) et 2 (C2) (traits pleins) pour les composteurs de la plate-forme (CP) et les extraits frais à pHN et des rapports C1/C2 et C2/C1 (traits pointillés) en fonction du temps de compostage (basé sur pHN). ....	127
Figure 43 : Evolution de l'indice d'humification $H_{FIL}$ en fonction du temps de compostage. ....	129
Figure 44 : ACP : Plan principal 3D pour le site CP frais (a) et sec (b). ....	133
Figure 45 : ACP : Cercle de corrélation du site CP pour les échantillons frais (a) et secs (b). ....	134
Figure 46 : Représentation en composantes principales pour les 3 sites (PF, CP et CS) avec les échantillons frais. ....	134
Figure 47 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CS et les échantillons secs par régression PLS. ....	137
Figure 48 : Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CS avec les échantillons secs par régression PLS. ....	137
Figure 49 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CP et les échantillons secs par régression PLS. ....	139
Figure 50 : Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CS avec les échantillons secs par régression PLS. ....	139
Figure 51 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CS et les échantillons frais par régression PLS. ....	142
Figure 52 : Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CP avec les échantillons frais par régression PLS. ....	142
Figure 53 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CP et les échantillons frais par régression PLS. ....	143
Figure 54 : Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CP avec les échantillons frais par régression PLS. ....	144
Figure 55 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COT pour le site CS et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le COT estimé et calculé par régression PLS. ....	146
Figure 56 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COT pour le site PF et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le COT estimé et calculé par régression PLS. ....	147
Figure 57 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COT pour le site CP et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le COT estimé et calculé par régression PLS. ....	148

Figure 58 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le $N_{TK}$ pour le site CS et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le $N_{TK}$ estimé et calculé par régression PLS.....	149
Figure 59 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le $N_{TK}$ pour le site PF et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le $N_{TK}$ estimé et calculé par régression PLS.....	150
Figure 60 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le $N_{TK}$ pour le site CP et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le $N_{TK}$ estimé et calculé par régression PLS.....	151
Figure 61 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le $COD_{WEOM}$ pour le site CP et les échantillons frais à pHN ainsi que l'erreur relative entre le $COD_{WEOM}$ estimé et calculé par régression PLS. ....	152
Figure 62 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le $NT_{WEOM}$ pour le site PF et les échantillons frais à pHN ainsi que l'erreur relative entre le $NT_{WEOM}$ estimé et calculé par régression PLS. ....	153
Figure 63 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le $NT_{WEOM}$ pour le site PF et les échantillons frais à pH8 ainsi que l'erreur relative entre le $NT_{WEOM}$ estimé et calculé par régression PLS. ....	154

## Liste des Photographies

Photographie 1 : Vue aérienne de la plate-forme de compostage de Biotechna à Ensues-La-Redonne.....	56
Photographie 2 : Serre agricole à l'université de Toulon (Campus La Garde). ....	57
Photographie 3 : Composteurs de la serre, les mêmes que ceux installés sur le site Biotechna. ....	57
Photographie 4 : Percolateur modifié de type Senseo et filtre échantillon en nylon. ....	63
Photographie 5 : Support et les 6 matras contenant les différents minéralisats. ....	67
Photographie 6: Extraction des acides fulviques (surnageant, AF2) et humiques (culot, B3). ....	72
Photographie 7 : Dissolution des acides humiques. ....	72



## Liste des Tableaux

Tableau 1 : Les différentes normes françaises pour les matières fertilisantes en fonction de leurs origines. ....	24
Tableau 2 : Valeurs limites en éléments traces métalliques et composés traces organiques dans un compost. ....	25
Tableau 3 : Paramètres représentant la stabilité et la maturité d'un compost répertoriés dans les publications. ....	31
Tableau 4 : Méthodes utilisées et les paramètres mesurés pour prédire la stabilité et la maturité du compost. ....	32
Tableau 5 : Principales longueurs d'onde et leurs comportements en absorption UV-Vis. ....	36
Tableau 6 : Proportion (%) des éléments chimiques contenus dans les acides fulviques et humiques. ....	41
Tableau 7 : Composition élémentaire des substances humiques.....	42
Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes de caractérisation des substances humiques. ....	43
Tableau 9 : Valeurs de composts non mature et mature de boues de STEP et déchets verts obtenus dans la littérature.....	47
Tableau 10 : Planning des prélèvements sur le site Biotechna (PF, CP) et à l'université de Toulon (CS).....	58
Tableau 11 : Programme de minéralisation des échantillons de compost.....	69
Tableau 13: Paramètres d'acquisition des différentes mesures. ....	77
Tableau 12 : Les différents types de fluorophores et les couples Ex/Em correspondants. ....	78
Tableau 14 : Teneurs en métaux des composts secs pour les sites CP, CS et PF. ....	111
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des jeux de données pour les MEEFs des 3 sites. ....	126
Tableau 16 : Corrélations obtenues pour les échantillons frais.....	131
Tableau 17 : Corrélations obtenues pour les échantillons secs. ....	132
Tableau 18 : Les 19 variables pour les échantillons secs du site CS et leurs coefficients de régression. ....	136
Tableau 19 : Les 19 variables pour les échantillons secs du site CP et leurs coefficients de régression. ....	138
Tableau 20 : Les 23 variables pour les échantillons frais du site CS et leurs coefficients de régression. ....	141
Tableau 21 : Les 15 variables pour les échantillons frais du site CP et leurs coefficients de régression. ....	143
Tableau 22 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CS et leurs coefficients de régression. ....	145
Tableau 23 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site PF et leurs coefficients de régression. ....	146
Tableau 24 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CP et leurs coefficients de régression. ....	147
Tableau 25 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CS et leurs coefficients de régression. ....	149
Tableau 26 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site PF et leurs coefficients de régression. ....	150
Tableau 27 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CP et leurs coefficients de régression. ....	151
Tableau 28 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site PF et leurs coefficients de régression. ....	152
Tableau 29 : Résultats obtenus sur les échantillons frais à pHN. ....	158



## Liste des Annexes

Annexe 1 : Publications contenant le mot « compost » dans le titre ou le résumé (PubMed, septembre 2016). .....	183
Annexe 2 : Le marché des composts en région PACA (juin 2007, GERES).....	184
Annexe 3 : Température et humidité dans la serre contrôlée.....	185
Annexe 4 : Spectre RMN du <sup>13</sup> C pour les échantillons PF. ....	186
Annexe 5 : Concentration des AGVs pour les sites CP, CS et PF en mg/L.....	187
Annexe 6 : Résultats obtenus pour les différents métaux (Ag, As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) pour les sites PF, CP et CS. ....	190
Annexe 7 : Les MEEFs au cours du compostage pour les échantillons frais à pHN du site CS. ....	195
Annexe 8 : Les MEEFs au cours du compostage pour les échantillons frais à pHN du site PF. ....	196
Annexe 9 : Composants PARAFAC <sub>WEOMP</sub> pour les composteurs de la serre (CS) : a : composant 1 frais, b : composant 2 frais, e : composant 1 sec et f : composant 2 sec, et pour l'andain de la plate-forme (PF) : c : composant 1 frais, d : composant 2 frais, g : composant 1 sec et h : composant 2 sec .....	197
Annexe 10 : Evolution du composant 1 des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage. ....	199
Annexe 11 : Evolution du composant 2 des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage. ....	200
Annexe 12 : Matrice de corrélation du site PF des extraits frais à pHN (a) et pH8 (b). p<0,05 et p<0,01.....	201
Annexe 13 : Matrice de corrélation du site CP des extraits frais à pHN (a) et pH8 (b). p<0,05 et p<0,01.....	202
Annexe 14 : Matrice de corrélation du site CS des extraits frais à pHN (a) et pH8 (b). p<0,05 et p<0,01.....	203
Annexe 15 : Matrice de corrélation du site PF des extraits secs à pHN (a) et pH8 (b). p<0,05 et p<0,01.....	204
Annexe 16 : Matrice de corrélation du site CP des extraits secs à pHN (a) et pH8 (b). p<0,05 et p<0,01.....	205
Annexe 17 : Matrice de corrélation du site CS des extraits secs à pHN (a) et pH8 (b). p<0,05 et p<0,01.....	206
Annexe 18 : Cercle de corrélation de CS et PF.....	207
Annexe 19 : Plan principal 3D de PF des échantillons frais et secs.....	208
Annexe 20 : Plan principal 3D de CS des échantillons frais.....	209

## Liste des Acronymes

*ACP : Analyses en Composantes Principales*

*AF: Acide Fulvique*

*AFNOR : Association Française de NORmalisation*

*AGV : Acide Gras Volatil*

*AH : Acide Humique*

*Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail*

*BD : BioDéchets*

*C<sub>AH</sub> : Carbone Acide Humique*

*C<sub>AF</sub> : Carbone Acide Fulvique*

*CE : Electrophorèse Capillaire*

*C.E.C. : Capacité d'Echange Cationique*

*CI : Carbone Inorganique*

*CLD : Chimiluminescence*

*COD : Carbone Organique Dissous*

*CORCONDIA : CORe CONSistency DIAgnostic*

*COT : Carbone Organique Total*

*CP : Relatif au Composteur Plate-forme*

*CP/PARAFAC : Canonical Poliadic/PARAllel FACtor Analysis*

*CS : Relatif au Composteur Serre-agricole*

*C<sub>T</sub> : Carbone Total*

*CTO : Composé Trace Organique*

*ddl : degré de liberté*

*DRIFT : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed (spectrométrie infrarouge à réflexion diffuse)*

*DV : Déchets Verts*

*E<sub>ET</sub> : Indice à la longueur d'onde 253 nm correspondant au transfert des électrons de type  $\sigma$*

*E<sub>BZ</sub> : Indice à la longueur d'onde 203 nm correspondant aux sites de type benzénique*

*FIL : Fluorescence Induite par Laser*

*FNH : Fraction Non Humifiée*

*HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique*

*HDPE : High Density Polyethylene (Polyéthylène de haute densité)*

*HPIC : High Pressure Ion Chromatography (chromatographie ionique à haute performance)*

*HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance*

*Hu : Humine*

*ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement*

*IR : InfraRouge*

*IRTF : InfraRouge à Transformée de Fourier*

*IRTFD : InfraRouge à Transformée de Fourier à réflexion Diffuse*

*IHSS : International Humic Substance Society*

*LCE : Laboratoire de Chimie de l'Environnement Aix-Marseille Université*

*MB : Matière Brute*

*MEEF : Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence*

*MIATE : Matières d'Intérêt Agronomique issues du Traitement des Eaux*

*MO : Matière Organique*

*MRC : Matériau de référence certifié (ou CRM : certified reference material)*

*MS : Matière Sèche*

*NDIR : Non Dispersive InfraRed spectroscopy*

*NOD : Azote Organique Dissous*

*NT : Azote Total*

*N<sub>TK</sub> : Azote Total Kjeldahl*

*OM : Ordure Ménagère*

*OMR : Ordure Ménagère Résiduelle*

*PACA : Provence-Alpes-Côte d'Azur*

*PCB : PolyChloroBiphényles*

*PEHD : Polyéthylène Haute Densité en anglais High-density polyethylene (HDPE)*

*PES : Polyethersulfone*

*PF : Relatif aux andains de la Plate-forme de compostage Biotechna à Ensuès-La-Redonne*

*p<sub>HN</sub> : pH naturel de l'échantillon*

*PLS : Partial Least Squares (régression des moindres carrés partiels)*

*PROTEE : PROcessus de Tranferts et d'Echanges dans l'Environnement*

*RMN : Résonance Magnétique Nucléaire*

*RPE : Résonance Paramagnétique Electronique*

*RSE : Résonance de Spin Electronique*

*STEP : Station d'Épuration*

*SUVA : Specific UV Absorbance*

*UV-Visible : Lumière à la longueur d'onde ultraviolet à visible (200-800 nm)*

*WEOM : Water Extractible Organic Matter (matière organique extractible à l'eau)*

# **INTRODUCTION**



## Introduction

Le compost existe certainement depuis que l'Homme s'est mis à l'agriculture et l'élevage à l'époque du Néolithique. Comme en forêt, un tas de feuilles devient "terre" ou humus après dégradation lente. Dès l'Antiquité, les Romains mais aussi les Grecs prévoient l'évacuation des déchets et des excréments hors des villes dans des fosses. Un traité d'agronomie, parlant du compost, le livre d'agriculture nabatéenne de Qûâtâmâ, a été écrit au III-IV<sup>ème</sup> siècle (El Faïz, 1995). Le tas de fumier couramment observé dans les cours de ferme ou les tas de déchets verts au fond des jardins sont des composts en préparation. Jean Pain, à Villecroze (Var) invente le compost de broussailles en 1970 et édite un livre sur "les méthodes Jean Pain" (Pain et Pain, 1979). De nos jours, avec l'importance, de plus en plus grande accordée à l'agriculture biologique et au développement durable, de nombreux sites et associations sont apparus pour prôner les avantages du compost et surtout comment le réussir. Le compostage est de plus valorisé depuis la COP21 en France et l'émergence de l'action 4 pour 1000 (<http://4p1000.org/>) qui encourage le retour du carbone dans les sols à des fins d'amélioration de la soutenabilité agricole et pour la lutte contre le réchauffement climatique. Ainsi, certaines communes mettent gratuitement à la disposition des particuliers des composteurs individuels et incitent aussi les particuliers à amener leurs déchets verts en déchèterie ou mettent en place des collectes. Des plates-formes de compostage se sont aussi développées un peu partout. Malgré cet engouement, il faut rappeler qu'une démarche scientifique rigoureuse est nécessaire pour bien comprendre le processus de compostage afin d'obtenir un compost de qualité qui ne sera pas nocif pour les cultures, l'environnement et aussi les êtres vivants.

Le compost est réalisé à partir de déchets organiques. Il est clair que la lutte contre l'envahissement des "déchets" est une action importante pour le bien-être de notre société. Les déchets sont sources de plusieurs facteurs négatifs comme les odeurs et l'insalubrité. En effet, le manque ou la mauvaise gestion des déchets peuvent donner lieu à l'accumulation de déchets à un endroit donné ce qui, au bout d'un moment, sera nuisible pour la santé des populations en contact avec ces déchets. Selon la loi n°75-633 du 15 juillet 1975, le déchet est "le résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation" au sens large du terme, c'est aussi "toute substance, matériau, produit ou tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon". Cette définition est toujours dans le code de l'environnement (article L541-1) dont la dernière version en vigueur date du 19 août 2015. La directive du 2008/98/CE du 19 novembre 2008 définit le "déchet" comme "toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire". Cette directive insiste également sur la valorisation et le recyclage des déchets organiques. Ainsi, le déchet organique en particulier est appelé à devenir une richesse potentielle.

Pour cela, de nombreuses entreprises de compostage collectent des déchets afin de réduire considérablement leur quantité avec, la participation des mairies dans le cas des ordures ménagères et des déchets verts. Le compostage, quels que soient les déchets compostés, s'avère un moyen efficace de lutte contre l'envahissement des déchets organiques



## Introduction

en les valorisant.

L'évolution de la législation européenne (directive du 2008/98/CE du 19 novembre 2008) et nationale (ordonnance du 17 décembre 2010 et décret du 11 juillet 2011 pour transposer la loi européenne dans le droit français) en termes de valorisation des déchets organiques incite au développement de filières de valorisation parmi lesquelles le compostage. De plus, la loi du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte s'attaque à la lutte contre le gaspillage et à la promotion de l'économie circulaire (de la conception des produits jusqu'à leur recyclage) : "La transition vers une économie circulaire vise [...] à la prévention de la production de déchets, notamment par le réemploi des produits, et, suivant la hiérarchie des modes de traitement des déchets, à une réutilisation, à un recyclage ou, à défaut, à une valorisation des déchets". Cette loi vise aussi à "augmenter la quantité de déchets faisant l'objet d'une valorisation sous forme de matière, notamment organique, [...] que chaque citoyen ait à sa disposition une solution lui permettant de ne pas jeter ses biodéchets dans les ordures ménagères résiduelles, afin que ceux-ci ne soient plus éliminés, mais valorisés. La collectivité territoriale définit des solutions techniques de compostage de proximité ou de collecte". Le compostage se situe en première ligne grâce à la présence au sein du compost de substances humiques lui conférant une plus-value marchande en agriculture. Il est également à prendre en compte vu les intérêts environnementaux et sociétaux liés à la gestion intégrée des déchets avec l'utilisation durable des sols. De part l'intérêt économique des composts, des normes ont été mises en place pour les exploitants.

En conséquence, de nombreux chercheurs à travers le monde se sont intéressés au compost et de plus en plus d'études sont réalisées chaque année (Annexe 1), entre 2000 et 2016, sur PubMed, les publications contenant le mot "compost" dans le titre ou le résumé sont passées d'une 50<sup>aine</sup> à 300 par an. Ceci montre l'intérêt croissant du monde scientifique pour la valorisation des déchets par la méthode de compostage. Divers déchets peuvent être compostés (ordures ménagères, déchets verts, boues de station d'épuration,...) seuls ou en mélange. Plus particulièrement, les boues peuvent être utilisées directement pour l'épandage agricole, pour la réalisation de compost ou alors être incinérées. Cette thèse est focalisée sur le compostage mixte de déchets verts et de boues de stations d'épuration car en région PACA, selon un rapport du GERES pour l'ADEME (GERES, 2007, Annexe 2) les boues de STEP sont les déchets les plus compostés (composte mixte) alors qu'au niveau national, ce sont les déchets verts seuls. Les boues de STEP sont les déchets issus de l'épuration des eaux usées (principalement ménagères ou agricoles). Elles sont récupérées lors des décantations primaire et secondaire des eaux usées dans les bassins c'est-à-dire après les traitements biologiques et chimiques puis lors de la clarification des eaux épurées. L'objectif de ce travail est d'obtenir, après comparaison de nombreuses techniques et de leurs résultats, un ou plusieurs paramètres pertinents pour caractériser le compost et son évolution. Ces paramètres pourront alors être utilisés pour développer un outil de terrain permettant de suivre, pendant la fabrication, l'évolution du compost jusqu'à sa maturité ou sa stabilité.

La présentation de ce travail s'articule autour de quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art. Nous donnons, tout d'abord, quelques définitions concernant notamment les normes et le compost, puis nous parlerons du processus de compostage des déchets organiques en milieu aérobie. Ensuite, nous présenterons les différents types de déchets organiques à composter avant de parler des avantages et inconvénients du compost. Une partie plus importante présentera les paramètres et les techniques permettant de suivre l'évolution et la stabilisation du compost. Puis, nous décrirons le fonctionnement d'une plate-forme de compostage en prenant comme exemple la plate-forme de traitement des boues de station d'épuration Biotechna située dans les Bouches-du-Rhône à Ensues-la-Redonne. Une grande partie des prélèvements a été faite sur le site de Biotechna. Enfin, cette synthèse bibliographique se terminera par les objectifs et la démarche suivie pour cette thèse.

Le deuxième chapitre regroupe l'ensemble des matériels et méthodes utilisés au cours de cette thèse. Tout d'abord, nous présenterons les différents sites et campagnes de prélèvements. Ensuite, les échantillons seront traités et conditionnés avant que les extractions et analyses ne soient effectuées au laboratoire.

Le troisième chapitre contient les différents résultats obtenus lors des analyses. Tout d'abord, nous parlerons des conditions climatiques de la plate-forme de compostage d'Ensues-la-Redonne. Puis, nous décrirons et discuterons des résultats concernant l'utilisation de techniques classiques pour l'étude de la matière organique avant de passer aux techniques spectrométriques d'absorption et fluorescence UV-Visible. Enfin, une étude statistique des résultats obtenus sera présentée.

Ce travail s'achèvera par une conclusion générale qui rassemblera toutes les informations obtenues dans les précédents chapitres en matière d'analyses chimiques et physico-chimiques. Cette partie a pour but de synthétiser et de proposer des indices de suivi pour l'évolution du compost.

La conclusion sera suivie de perspectives.



# **Chapitre I : ETAT DE L'ART**



## **Chapitre I : Etat de l'art**

### **I- Quelques définitions**

#### ***I-1- Les supports de culture, engrais et amendements***

Les supports de culture sont des produits destinés à servir de milieu de culture pour les végétaux. Ils ont une porosité en air et en eau permettant la culture des plantes. Dans ces supports de culture, il y a les tourbes blondes, noires ou de sphaignes, mais aussi le terreau, les écorces, les fibres de coco ou la perlite entre autres (Norme-NFU44-551, mai 2002).

Les engrais servent à amener des éléments nutritifs (phosphore, potassium, azote...) aux plantes. Les engrais sont, selon la réglementation française, des produits contenant au moins 3 % d'un élément nutritif majeur (P, N ou K) tandis que les amendements ont, en plus, pour but d'améliorer les propriétés du sol en apportant, entre autres, du calcaire ou des matières organiques. Pour les amendements organiques, la somme P + N + K ne doit pas dépasser 7 % de la matière brute (Norme-NF U 44-051, avril 2006). Les amendements organiques sont des "matières fertilisantes composées principalement de combinaison carbonées d'origine végétale ou animale en mélange, destinées à l'entretien ou à la reconstitution du stock de matière organique du sol et à l'amélioration de ses propriétés physiques et/ou chimiques et/ou biologiques".

Pour être mis sur le marché, les supports de culture, les engrais et les amendements doivent être évalués par l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) de façon à vérifier leur innocuité vis-à-vis des personnes amenées à être en contact avec ces produits (travailleurs et consommateurs) mais aussi des animaux et de l'environnement. L'Anses vérifie également l'efficacité agronomique des produits et la qualité de la production végétale obtenue en utilisant ces produits.

#### ***I-2- Les normes***

Les normes nationales sont régies par l'Association Française de Normalisation (AFNOR) qui propose et/ou modifie des textes existant auparavant. Il existe plusieurs normes applicables en France concernant le compost produit à partir des déchets organiques et d'origine anthropique (agricoles, agro-alimentaires, boues,...). Les Normes Françaises NFU sont essentiellement regroupées par catégorie de matières fertilisantes respectant ainsi le cadre réglementaire sur la valorisation agronomique des déchets organiques (Tableau 1).

**Tableau 1** : Les différentes normes françaises pour les matières fertilisantes en fonction de leurs origines.

Nom des groupes	Type	Normes	Composition
Groupe de support de culture	Support de culture +/- Engrais	NFU44-551	Produits destinés à servir de milieu de culture à certains végétaux.
Groupe des engrais	Engrais	NFU42-001	Matières fertilisantes apportant aux plantes des éléments directement utiles à leur nutrition.
Groupe des amendements calciques et/ou magnésiens	Amendement calciques et/ou magnésiens	NF U 44-001	Matières fertilisantes contenant du calcium ou du magnésium généralement sous forme de carbonates, d'oxydes ou d'hydroxydes, destinés principalement à maintenir ou à élever le pH du sol et à en améliorer les propriétés.
	Amendement calciques et/ou magnésiens-Engrais	NF U 44-203	Matières fertilisantes ayant des caractéristiques mixtes (amendements minéraux et engrais).
Groupe des amendements organiques	<b>Amendement organique +/- Engrais</b>	<b>NF U 44-051</b>	<b>Compost fabriqué à partir des déchets végétaux, animaux et composts urbains fabriqués à partir des ordures ménagères.</b>
	<b>Amendement organique MIATE</b>	<b>NFU 44-095</b>	<b>Compost produit à base de boues de station d'épuration. MIATE : matières d'intérêt agronomique issues du traitement des eaux.</b>

Dans ce travail, les déchets verts (DV) et les boues de station d'épuration (STEP) sont les matières premières du compost que nous étudions. Les composts de DV doivent répondre à la norme NF U 44-051 (avril 2006) tandis que, pour les boues de STEP, c'est la norme NF U 44-095 (mai 2002) qui doit être respectée. Les normes ne définissent pas la durée de compostage mais des critères qui doivent être respectés pour autoriser l'utilisation et donc la vente du produit en tant que compost. Les boues de STEP doivent obligatoirement être compostées avec un co-composant végétal (Norme NF U 44-095). Le contenu des normes spécifie certaines propriétés du compost comme avoir une teneur en matière sèche  $\geq 30$  % de la matière brute (MB) pour la NF U 44-051 et  $\geq 50$  % de MB pour la NF U 44-095. Les teneurs en matière organique, en éléments majeurs (N,  $P_2O_5$  ou  $K_2O$ ) et la somme des éléments majeurs (N + P + K) sont identiques pour les 2 normes avec  $\geq 20$ ,  $< 3$  et  $< 7$  % de MB respectivement. Si les quantités en éléments majeurs sont supérieures à ces valeurs, le produit doit être considéré comme un engrais organique et suivre la norme NF U 42-001. Dans le compost, les taux en éléments traces métalliques et composés traces organiques doivent être inférieurs aux limites fixées par les normes (Tableau 2). De plus, des flux limites sur 10 ans sont aussi à respecter selon le type de sol. Des valeurs limites en microorganismes d'intérêt sanitaire sont aussi fixées. Pour la norme NF U 44-095, ces valeurs sont différentes selon l'utilisation du compost (cultures maraîchères ou non). Par exemple, la présence d'*Escherichia coli* ne doit pas excéder  $10^3$  bactéries par gramme de matière brute pour les cultures maraîchères alors que  $10^4/g$  de MB sont autorisés pour d'autres utilisations. Les valeurs limites sont beaucoup plus drastiques pour les cultures maraîchères de façon à protéger les consommateurs des récoltes (intérêt sanitaire). Il est important de noter que les composts de boues de STEP ne sont pas autorisés à être utilisés en agriculture biologique puisqu'ils ne sont pas dans la liste du règlement (CE-889-2008-Mai-2011) relatif à la production biologique.

**Tableau 2 :** Valeurs limites en éléments traces métalliques et composés traces organiques dans un compost.

		Eléments	Valeur limite (mg/kg de MS)
Eléments traces métalliques		As	18
		Cd	3
		Cr	120
		Cu	300
		Hg	2
		Ni	60
		Pb	180
		Se	12
	Zn	600	
Composés traces organiques	PCB	7 PCBi	0,8*
	HAP	Fluoranthène	4
		Benzo[b]fluoranthène	2,5
		Benzo[a]pyrène	1,5

PCB = PolyChloroBiphényles, les 7 PCBi sont les PCB indicateurs les plus présents dans l'environnement (PCB28, 52, 101, 118,138, 153 et 180).\* pour la NF U 44-095.

HAP = Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

### ***1-3- Le compost***

Selon Mustin (1987), le compost est aussi défini comme "le résultat de la décomposition des constituants organiques des sous-produits et déchets organiques en un produit organique stable riche en composés humiques : le compost". C'est le résultat du recyclage des déchets organiques. Leege et Thompson (1997) ont également défini le compost comme "le produit résultant de la décomposition biologique contrôlée des déchets organiques qui ont été désinfectés et stabilisés à un degré qui est potentiellement indispensable pour la croissance des plantes lorsqu'il est utilisé comme amendement pour le sol".

Toutes ces définitions font ressortir que le compost est obtenu après décomposition de la matière organique par des micro-organismes en condition aérobie, que le produit obtenu est stable et hygiénisé et qu'il peut être utilisé pour améliorer le développement des cultures et les propriétés biologiques, chimiques et physiques des sols.

### ***1-4- Le compostage***

Le compostage est la décomposition de la matière organique par des procédés biologiques qui se fait par une voie naturelle de recyclage avec minéralisation et condensation qui a continuellement lieu dans la nature. Ainsi, il existe plusieurs définitions assez voisines du processus de compostage qui permettent de le définir (Mustin, 1987), parmi lesquelles "le compostage est la décomposition de résidus de plantes et d'autres biomatériaux par des processus biologiques en milieu aérobie" (Vergnoux et al., 2009). Il est également défini comme un processus contrôlé de dégradation des constituants organiques d'origine végétale et animale, par une succession de communautés microbiennes évoluant en conditions aérobies,



entraînant ainsi une montée en température, et conduisant à l'élaboration d'une matière organique humifiée et stabilisée. Le produit ainsi obtenu est appelé compost (Blaise, 2001 ; de Bertoldi et al., 1983). C'est aussi un processus naturel par lequel un biodéchets est oxydé par des micro-organismes à l'aide de l'oxygène atmosphérique dans des conditions contrôlées (Sanchez Arias et al., 2012).

Parmi ces définitions, nous retiendrons que le compostage est un processus biologique contrôlé de dégradation de la matière organique en condition aérobie.

## II- Le processus aérobie de compostage

Le processus de compostage aérobie s'effectue en présence d'oxygène. La température du tas de compost atteint rapidement 60 à 70 °C dans les premiers jours de compostage. Le compostage de la matière organique des déchets verts, des biodéchets ou encore des boues de station d'épuration repose, selon Mustin (1987), essentiellement sur le principe de la dégradation intensive de la matière organique aussi appelée fermentation. Cette dégradation est accompagnée par une production de chaleur qui est essentiellement issue de l'activité de décomposition de la matière organique par les micro-organismes. Ainsi, l'évolution de la température d'un andain passe par différentes phases qui se succèdent lors de la maturation du compost : mésophile, thermophile, de refroidissement et de maturation (Figure 1) (Francou, 2003). Les phases mésophile et thermophile font partie de l'étape de fermentation pendant laquelle il y a une forte dégradation de la matière organique facilement biodégradable, le plus souvent en conditions aérobies. Pour d'autres auteurs, le processus de compostage se divise en deux grandes étapes : bio-oxydation et maturation (Bernal et al., 1996 ; Bernal et al., 2009 ; Chen et Inbar 1993 ; Keener et al., 2000). L'étape de bio-oxydation comprend les phases mésophile et thermophile.

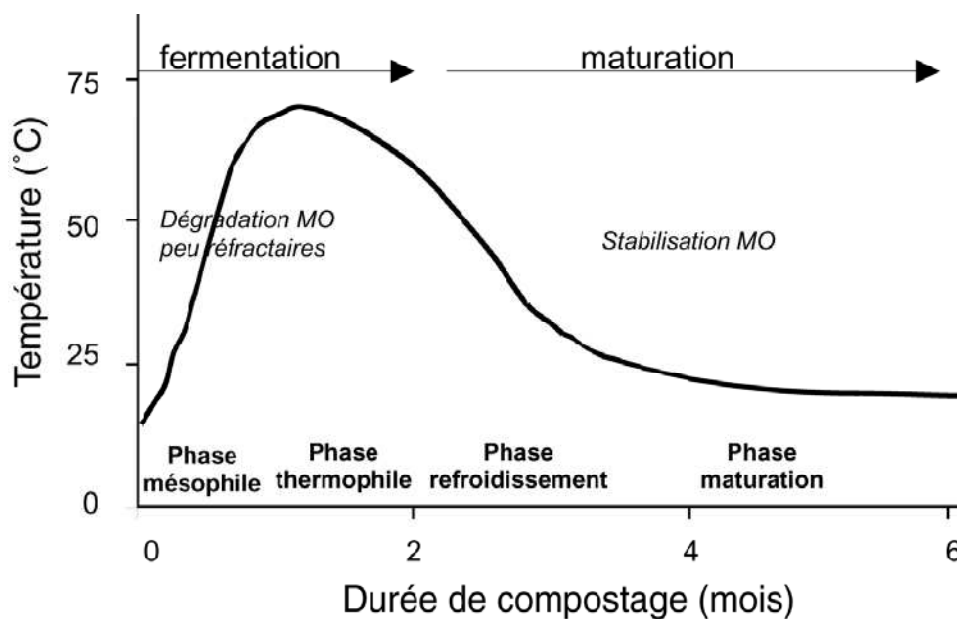


Figure 1 : Courbe théorique d'évolution de la température au cours du compostage (Francou, 2003).

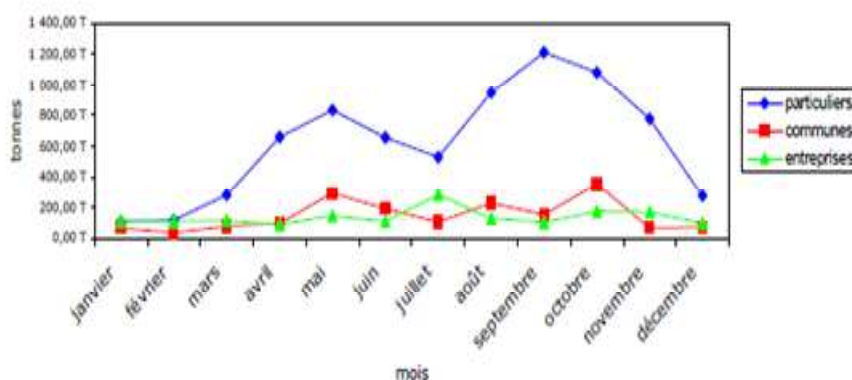
Ces différentes phases voient se succéder différentes populations microbiennes qui dégradent le compost (Zhao et al., 2013). Les micro-organismes mésophiles ont une température optimale de croissance entre 20 et 45 °C et commencent à dégrader la matière organique facilement biodégradable comme les sucres et les acides aminés. Leur activité produit de la chaleur jusqu'à une température où ces micro-organismes vont voir leur activité bloquée. A ce moment-là, des champignons mais surtout des bactéries thermophiles ayant pour optimum 50 à 70 °C entrent en jeu pour continuer le processus. Les bactéries thermophiles vont s'attaquer à la cellulose ainsi qu'à la lignine. L'augmentation de la température permet d'assainir le compost en tuant la plupart des pathogènes (Khalil et al., 2011 ; Nafez et al., 2015) et une grande partie des graines d'adventices (Larney et Blackshaw, 2003). La phase suivante est la phase de refroidissement due à la diminution de la quantité de matières organiques facilement biodégradables. Les micro-organismes mésophiles peuvent de nouveau coloniser le compost pour finir la dégradation de la matière organique et la transformation d'une partie de celle-ci en substances humiques. Pendant les phases de biodégradation, la matière organique est principalement dégradée en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> gaz hilarant transformé ensuite en nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> grâce à la respiration. Enfin, pendant la phase de maturation, il y a stabilisation et humification de la matière organique avec des recombinaisons moléculaires permettant l'apparition de composés humiques.

### III- Différents types de déchets organiques

On peut distinguer plusieurs types de composts en fonction du type de déchet utilisé pour la fabrication du compost (Tableau 1). Ils sont réalisés à partir de déchets tels que les déchets verts, les boues de stations d'épuration ou d'autres biodéchets plus spécifiques.

#### III-1- Les déchets verts (DV)

Un déchet vert est désigné comme tout résidu d'origine végétale résultant de l'entretien des espaces verts publics et privés (feuilles mortes, arbustes, taille de haie, branches d'élagage, fleurs et jardin) (Norme NF U 44-051). En fonction des saisons, le type de déchet vert et leur quantité varient (Figure 2).



**Figure 2 :** Evolution des apports en déchets verts pendant l'année 2006 de la compostière de Vieux-Charmont (d'après le rapport d'activité de la compostière, 2006).

La saisonnalité des apports et la variété des déchets verts obligent les plates-formes à s'adapter pour maintenir un processus globalement invariant afin d'avoir une qualité de compost la plus régulière possible.

### **III-2- Les biodéchets (BD)**

Nous allons décrire, dans cette partie, quelques compostages typiques réalisés à partir de déchets fermentescibles, mais aussi de marc de raisin et de déjections animales.

#### **III-2-1- Les déchets fermentescibles**

Ce sont des déchets organiques fermentescibles provenant de l'activité domestique quotidienne des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, composés essentiellement de matières organiques biodégradables telles que les épluchures de fruits et de légumes et les restes alimentaires (directive du 2008/98/CE du 19 novembre 2008). Ce type de biodéchets peut être produit à grande échelle par les collectivités et les entreprises agro-alimentaires. La loi « Grenelle 2 » (article 204 de la loi du 12 juillet 2010) impose aux producteurs de biodéchets de les trier, les collecter et les valoriser si la production de ces biodéchets dépasse 10 tonnes par an (mise en application au 1<sup>er</sup> janvier 2016). La loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte du 17 juillet 2015 étend la loi « Grenelle 2 » à tous les professionnels producteurs de biodéchets (application en 2025). Ces ordures ont souvent un fort taux d'humidité. Elles sont fréquemment utilisées pour la méthanisation, puis le digestat fait alors l'objet d'un compostage. Parfois, ces biodéchets peuvent faire l'objet d'un compostage direct, mais il est alors nécessaire de sécher les déchets pour réduire leur teneur en eau afin d'augmenter l'aération et éviter une dégradation anaérobie. Les biodéchets peuvent être valorisés en interne par compostage ou alors récupérés par des prestataires extérieurs pour le compostage ou la méthanisation. Le compost produit doit être conforme à la norme NFU-44-051 (IDE Environnement pour l'ADEME, 2013).

#### **III-2-2- Exemples de biodéchets particuliers**

##### **✓ Le marc de raisin**

Le marc de raisin est constitué des résidus de pressurage des raisins frais. Jusqu'en 2014, les sous-produits vinicoles (marc de raisin et lie de vin) devaient obligatoirement être envoyés dans des distilleries (prestation vinique). Historiquement, cela permettait d'améliorer la qualité du vin en évitant le surpressurage des raisins et la filtration trop importante des lies de vin, puis de protéger l'environnement des sous-produits qui contiennent une forte teneur en alcool et beaucoup de matière organique (Carmona et al., 2012 ; Lempereur et Penavayre, 2014). Entre 2010 et 2013, une expérimentation nationale sur la valorisation des sous-produits vinicoles a été menée par l'Institut Français de la Vigne et du Vin. Elle a comparé la distillation avec 3 autres alternatives possibles qui sont la méthanisation, le compostage et l'épandage (Lempereur et Penavayre, 2014). Le décret du 18 août 2014 relatif à la

valorisation des résidus de la vinification permet désormais aux viticulteurs de passer par les distilleries mais aussi par les plates-formes de compostage et de méthanisation. Il leur permet aussi de composter eux-mêmes les marcs de raisin ou d'installer des structures pour la méthanisation sur leur exploitation avec des coûts supplémentaires pour la mise aux normes et le suivi du produit. Un bon nombre d'études ont été faites sur l'utilisation des composts de marc de raisin comme engrais organiques et amendements pour le sol (Bustamante et al., 2007 ; Moldes et al., 2007 ; Ranalli et al., 2001). Selon un rapport du GERES pour l'ADEME (GERES, 2007), le compostage de marcs de raisin n'est pas rentable et va disparaître.

### ✓ **Les déjections animales**

Les déjections animales contiennent beaucoup d'éléments dits traces comme le cuivre, le zinc ou l'arsenic (Jackson et al., 2003). Le fumier de volailles a une très forte teneur en azote (Young et al., 2016) mais contient aussi des antibiotiques ce qui pose problème si le fumier est directement étalé sur les sols ( Ho et al., 2012). De nombreuses bactéries pathogènes pour les humains sont transportées par l'intermédiaire des animaux. Chez la volaille, on trouve une forte concentration en bactéries *Salmonella* qui peuvent proliférer dans les endroits avec peu ou pas d'oxygène, comme dans le fumier (Hachicha et al., 2006). Pour être utilisable, le fumier de déjections animales doit être composté et le plus souvent, il est co-composté. Tang et al. (2006) mélangent le fumier de bovins avec de la paille de riz, le fumier de vaches laitières avec la paille de blé (Liang et al., 2006) mais aussi le fumier de porc avec de la lignite (roche sédimentaire organique d'origine végétale) pour Georgacakis et al. (1996).

### **III-3- Les boues de station d'épuration (STEP)**

Dans le premier chapitre du décret 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées, les boues sont considérées comme des "déchets" au sens de la loi du 15 juillet 1975. Les boues de stations d'épuration sont essentiellement constituées des déchets qui proviennent des dispositifs d'épuration, de l'entretien des réseaux d'évacuation des eaux usées urbaines. Le traitement des boues se fait par voie biologique, chimique, physique ou thermique (JORF, 1997). Dans le cas du compostage, les boues issues de floculation sont généralement mélangées avec des structurants tels que des copeaux de bois ou des déchets végétaux (Moreau, 2002) afin d'obtenir un produit stable et hygiénique qui servira d'épandage pour les cultures.

L'utilisation des boues de STEP en agriculture permet d'apporter des nutriments comme le phosphore, l'azote et les matières organiques qui vont amender le sol. Le premier état membre de l'Union Européenne sur les 27 états qui recyclent les boues de STEP pour l'agriculture est le Royaume-Uni avec une quantité de boues recyclée de 1 050 526 tonnes de matière sèche (MS) correspondant à 68 % de la production, suivi de la France avec 787 500 tonnes de MS soit 70 % de la production, et en 3<sup>ème</sup> position l'Espagne avec 687 037 tonnes de MS soit 65 % de la production pour l'année 2007 (Commission européenne, 2008). Un rapport de l'ADEME (INERIS, 2014) estime qu'en France, environ un million de tonnes de MS de boues sont produites par an et qu'entre 2009 et 2011, 70 à 75 % des boues produites ont été épandues, sans compostage préalable, sur des sols agricoles.

Un problème avec les boues de STEP est qu'elles peuvent contenir un grand nombre de substances telles que les PCB, les HAP, les dioxines mais aussi des substances dites émergentes (ou micro-polluants) qui peuvent être des antidépresseurs, des antibiotiques ou encore des conservateurs (INERIS, 2014). Les boues de STEP, suite au traitement des eaux usées, accumulent aussi des métaux lourds tels que le zinc, le cuivre, le cadmium ou encore le plomb (Fytili et Zabaniotou, 2008). Il est important de vérifier les teneurs en métaux lourds qui dépendent beaucoup de l'origine des boues (Fytili et Zabaniotou, 2008). Fuentes et al. (2004) ont étudié quatre boues provenant de différents traitements des eaux usées pour déterminer la mobilité des métaux lourds. Ils ont montré que les boues digérées en anaérobie ne peuvent pas être utilisées en agriculture car elles contiennent beaucoup trop de chrome. Les métaux lourds contenus dans les boues après traitement des eaux usées pourraient être indirectement incorporés par les produits de cultures ou lessivés jusqu'aux nappes phréatiques (Wei et Liu, 2005). Malgré cela, les boues sont très intéressantes car elles contiennent beaucoup de matières organiques ce qui en fait un bon fertilisant après compostage (Song et Lee, 2010). De plus, selon Song et Lee (2010), la disponibilité des métaux lourds est diminuée si les boues de station d'épuration sont co-compostées avec des déchets verts tels que des sciures et des écorces.

De plus en plus, les boues de STEP sont co-compostées plutôt qu'épandues directement dans les champs de façon à éliminer au maximum les risques sanitaires. La norme NF U44-095 impose de toute manière le co-compostage des boues de STEP.

### ***III-4- Le co-compostage***

Pour certains déchets, le manque d'eau ou encore une déficience en carbone posent problème pour leur valorisation grâce au compostage. Pour remédier à cela, il est intéressant de faire du co-compostage, c'est-à-dire d'ajouter un autre élément comme de la paille pour le fumier de volailles (Young et al., 2016), ou des marcs de raisin pour le fumier de volailles mais aussi de bétail (Bustamante et al., 2008). D'autres co-compostages peuvent être utilisés comme le mélange des boues issues de l'industrie agro-alimentaire avec des morceaux de sarments de vigne ou des déchets d'élagage de poivrons (*Capsicum annuum* L.) (Morales et al., 2016). Ces auteurs ont montré que l'utilisation des sarments donne un meilleur compost pour la culture des melons que le compost contenant les déchets de poivrons. Il est donc important de tester différents agents de liaison (bulking agent).

Le co-compostage de boues de station d'épuration augmenterait leurs qualités en diminuant leur teneur en eau mais aussi la disponibilité des métaux lourds et la présence de micro-organismes pathogènes (Smith, 2009 ; Wei et Liu, 2005). Pour Song et Lee (2010), le compost mixte boues de STEP, compost recyclé et mélange de sciures et écorces (40/30/30, v/v/v) améliore de façon significative les propriétés physico-chimiques du sol tandis que les teneurs en métaux lourds n'ont pas augmenté sauf pour le cuivre, bien que restant en-dessous des normes en vigueur. Le co-compostage des boues de station d'épuration permet aussi d'éliminer les agents pathogènes à partir de l'augmentation de la chaleur au cours du processus de compostage (Déportes et al., 1998 ; Ros et al., 2006). Lorsque le processus de compostage n'est pas correctement effectué, il peut y avoir un risque avec les agents pathogènes pour les travailleurs qui manipulent le compost et un risque également pour les

plantes (Meekings et al., 1996). Selon les auteurs (Millner et al., 1977 ; 2007 ; Haines, 1995), on peut également trouver des champignons microscopiques qui ressemblent à la moisissure comme *Aspergillus fumigatus* dans les boues de STEP et les déchets verts. La transmission se fait, chez l'Homme, par inhalation lors de la mise en suspension des poussières contaminées.

Après avoir vu le processus de compostage et ses différentes phases (bio-active et de maturation) ainsi que quelques exemples de déchets à composter, nous allons essayer de définir ce qu'est la maturité d'un compost comme elle apparaît dans la littérature.

#### IV- Qu'est-ce que la maturité d'un compost ?

La définition de la maturité d'un compost est très complexe quelque soit le type de compost. En effet, selon la définition du dictionnaire Larousse, la maturité est "la caractéristique d'un écosystème ayant atteint un état d'équilibre". Mais il n'est pas précisé quel équilibre dans cette définition. Selon Hue et Liu (1995), la maturité du compost est associée à la croissance des plantes et à la phytotoxicité à la différence de la stabilité qui est liée à l'activité microbienne. Plusieurs paramètres peuvent être utilisés pour déterminer la stabilité et la maturité du compost. En effet, ADAS Consulting Limited (2005) a effectué une étude statistique basée sur le recensement des diverses définitions proposées dans la littérature. Le Tableau 3 récapitule les paramètres représentant la stabilité et la maturité en pourcentage d'apparition dans la littérature. ADAS Consulting Limited (2005) a montré que 12 paramètres différents sont décrits pour le terme de stabilité (dans 49 références bibliographiques) alors qu'il y en a 7 pour le terme de maturité (dans 44 références bibliographiques).

**Tableau 3 :** Paramètres représentant la stabilité et la maturité d'un compost répertoriés dans les publications. (ADAS Consulting Limited, 2005).

Stabilité	(%)	Maturité	(%)
Activité biologique ou respiration	35	Effets néfastes sur les plantes	45
Degré ou stade de décomposition	20	Degré de décomposition	23
Mauvaises odeurs	14	Activité biologique ou respiration	11
Consommation d'azote	8	Avantages agricoles (rétention d'eau ...)	9
Disponibilité des éléments nutritifs	6	Odeurs	9
Phytotoxicité	4	Pathogènes	4
Carbone disponible ou autres sources	2	Couleur	2
Couleurs	2		
Dissolution des métaux lourds	2		
Teneur en eau	2		
Risques environnementaux pour la santé	2		
Texture	2		
	100		100

Un certain nombre de méthodes pour tester la stabilité et la maturité du compost ont été proposées au cours de ces dernières décennies. Ces méthodes mettent l'accent sur la mesure des produits de décomposition de la matière organique. Dans le Tableau 4, les méthodes d'analyse ont été regroupées ainsi que les paramètres analysés.

**Tableau 4 :** Méthodes utilisées et les paramètres mesurés pour prédire la stabilité et la maturité du compost (Kuo et al., 2004).

Méthodes	Paramètres
Analyses physiques	pH, Humidité, température, couleurs
Analyses chimiques	Matière organique (MO), carbone organique total (COT), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), $\text{C}_{\text{WEOM}}$ , rapport C/N, CEC, AGV, acides fulviques et humiques,...
Analyses biologiques	Test de respirométrie, test de germination
Analyses spectrométriques	Absorption et fluorescence UV-visible, RMN $^{13}\text{C}$ , FTIR, CP/MAS,...

De manière générale, la maturité d'un compost pourrait se baser sur trois critères qui définiront son terme. D'abord, il y a le critère physique, par l'observation du compost, par sa couleur, son odeur (proche de l'humus) et sa granulométrie (des matières organiques non encore dégradées sont-elles présentes ?). Ensuite, selon un critère biologique, le compost peut être évalué par les tests biologiques qui consistent en la croissance des semences ou des plantes (Bernal et al., 1998a ; Emino et Warman, 2004) en étudiant son effet pathogène et phytotoxique sur les plantes (test de germination et respirométrie). Enfin, selon le critère chimique, de nombreuses modifications chimiques se produisent au cours du processus de maturation du compost, tels que les changements dans la capacité d'échange cationique (Harada et Inoko, 1980), l'augmentation du pH dans les premières étapes de la dégradation de la matière organique en raison de la libération d'ammoniac (Itävaara et al., 1997) ou la présence croissante de substances humifiées (Domeizel et al., 2004). En se basant sur le protocole d'extraction de la matière organique à l'eau (WEOM), de nombreux indices tels que le  $\text{SUVA}_{254}$ , ou encore les matrices d'excitation-émission de fluorescence ont été utilisés (He et al., 2011 ; Shao et al., 2009). Les activités de plusieurs enzymes telles que la glucosidase, la lipase, la phosphatase (Herrman et Shann, 1993) et la déshydrogénase (Vuorinen et Saharinen, 1997) montrent clairement la dégradation de la matière organique des déchets mis à composter et par conséquent la maturité du compost.

Ainsi tous ces critères basés sur des indices physiques, biologiques et chimiques sont utilisés pour évaluer le degré de maturité de la matière organique du compost en formation afin d'obtenir un produit de bonne qualité qui sera utile pour le sol et les plantes.

## V- Les avantages et inconvénients du compost

Le compost présente de nombreux avantages pour les sols et l'environnement mais comme dans toute chose, il y a aussi des inconvénients en cas de mauvaise utilisation ou mauvaise qualité.

Un sol est fertile lorsque plusieurs caractéristiques sont présentes : une structure (agencement des particules du sol) adéquate pour l'agriculture c'est-à-dire grumeleuse avec beaucoup de complexes argilo-humiques ce qui donne une bonne aération, une bonne capacité de rétention et circulation de l'eau, un échange suffisant de minéraux, et aussi l'activité biologique d'organismes vivants (micro-organismes, lombrics...). Du point de vue agronomique, l'apport du compost a un rôle important dans le maintien, la structure et la qualité du sol en augmentant la quantité de complexes argilo-humiques (agrégats), permettant ainsi une meilleure circulation de l'air et une bonne infiltration de l'eau dans le sol. Les agrégats permettent aux racines de mieux pénétrer dans les sols ce qui est bénéfique pour la plante (ancrage et nutrition) et la structure grumeleuse favorise aussi la respiration racinaire et est propice aux bactéries aérobies. De plus, le compost apporte des minéraux qui pourront être utilisés par les plantes et surtout de la matière organique qui va servir de matière première pour nourrir les micro-organismes qui, à leur tour, fourniront des minéraux après dégradation de cette matière organique (minéralisation). Grâce aux éléments nutritifs libérés, le compost permet de satisfaire pleinement la plante au fur et à mesure de la dégradation de la matière organique (Mamo et al., 1999). Selon Calvet et al. (2011), la valeur agronomique d'un compost est constituée de sa valeur amendante (apport de matière organique) et de sa valeur fertilisante ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ...). Comme amendement, le compost a la capacité d'entretenir et d'augmenter la teneur en matière organique des sols (Calvet et al., 2011). Au cours du processus de compostage, la quantité de matière organique diminue (Bernal et al., 1998b ; Khalil et al., 2011 ; Nafez et al., 2015). La diminution de la quantité de MO entraîne la diminution de la quantité de matière sèche.

Les bénéfices de l'utilisation du compost sur les propriétés chimiques, physiques et biologiques des sols sont liés au type de sol lui-même, à la qualité de la matière organique, aux quantités incorporées mais aussi à la technique et à la fréquence d'incorporation (Adani et al., 2007 ; Kowaljow et Mazzarino, 2007 ; Weber et al., 2007). En ce qui concerne la matière organique du compost, des taux élevés de matière labile favorisent l'activité biologique et le relargage de nutriments tandis qu'une matière organique qui se décompose plus lentement, c'est-à-dire les substances humiques, améliorera le stockage d'eau et de nutriments ainsi que la structure du sol qui résistera à l'érosion grâce à la formation de complexes argilo-humiques (Kowaljow et Mazzarino, 2007).

Lors de l'élaboration du compost, les inconvénients peuvent être les mauvaises odeurs si le retournement n'est pas bien effectué (manque d'aération), s'il n'est pas mature ou s'il y a un déséquilibre entre les matières organiques riches en carbone et celles riches en azote. De plus, lors de la pratique de compostage dite bord de champ, il est nécessaire de ne pas placer le tas de compost à proximité de puits ou autres sources d'eau car le lixiviat pourrait les atteindre. Dans le cas des plates-formes de compostage, qui ont obligation d'avoir une dalle



étanche, ce lixiviat est récupéré pour pouvoir servir à la réhydratation du compost (arrêté du 22 avril 2008 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les installations de compostage soumises à autorisation).

Plusieurs auteurs énumèrent les différents problèmes liés à l'utilisation d'un compost immature (Jiménez et García, 1992 ; Gómez-Brandón et al., 2008 ; Grigatti et al., 2011). Un compost immature peut aussi contenir des composés phytotoxiques (ammoniac ou acide acétique par exemple). En effet, la concentration en  $\text{NH}_4^+$  diminue au cours du compostage tandis que le  $\text{NO}_3^-$  apparaît (Bernal et al., 1998b). Une forte teneur en  $\text{NH}_4^+$  reflète un compost non stabilisé (Zucconi et de Bertoldi, 1987). Les pertes en azote se font par volatilisation de l'ammoniac au début du compostage (Ogunwande et al., 2008 ; Witter et Lopez-Real, 1988) et il a été observé que les composts avec un faible C/N perdent plus d'azote que ceux avec un C/N élevé (Sánchez-Monedero et al., 2001). De plus, le compost immature peut limiter la biodisponibilité de l'azote dans le sol pour les plantes car il est aussi utilisé par les micro-organismes (Bernal et al., 1998b). Ce phénomène est appelé la faim d'azote (Duchaufour, 1950 ; Sérémé et Phal, 2008), les micro-organismes se multiplient et pour cela ont besoin d'azote qui est utilisé notamment dans la fabrication de protéines. L'apport de composés riches en carbone comme la paille ou les copeaux permet aux micro-organismes de les utiliser comme source d'énergie et stimule l'assimilation de l'azote ce qui permet de réduire la perte d'azote par volatilisation (Li et al., 2013 ; Meng et al., 2016). Enfin, la décomposition rapide de ce compost entraîne une diminution de la teneur en oxygène du sol peu propice à la germination des plantes car les micro-organismes aérobies, attirés par les composés facilement biodégradables du compost immature, utilisent l'oxygène disponible.

Il est donc nécessaire de définir la maturité d'un compost avant utilisation si l'on souhaite éliminer ces inconvénients mais également pour aider à la gestion de sa fabrication. Toutefois, comme le montre le Tableau 4, les techniques sont nombreuses et ne font pas forcément consensus, en particulier en ce qui concerne les méthodes rapides. En l'absence d'un paramètre unique de maturité ou de stabilité du compost, il convient de continuer les investigations sur la mise au point d'un indicateur rapide et simple, mais aussi sur la définition de la maturité d'un compost. C'est ce que nous nous proposons de faire dans ce travail en ce qui concerne la mise en place de paramètres fiables et rapide en ciblant plus particulièrement les techniques de spectrométrie de l'absorption et de fluorescence UV-Visible.

## **VI- Evolution du compost**

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux méthodes souvent utilisées pour suivre l'évolution du compost telles que la spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-Visible pour lesquelles l'extraction de la matière organique est nécessaire. Ensuite, la température, puis d'autres paramètres comme le rapport C/N ou encore la composition en substances humiques sont aussi utilisés pour suivre le compost pendant le processus de compostage.

## ***VI-1- Méthodes d'investigation du compost***

### **VI-1-1- Extraction de la matière organique**

De nos jours, un certain nombre de procédé est utilisé pour extraire la matière organique du sol ou du compost. Cette extraction est indispensable pour certaines mesures comme les mesures de spectrophotométrie UV-Visible ou de fluorescence. Il est important de bien choisir le protocole d'extraction de la matière organique qui sera utilisé car, selon les protocoles, la MO extraite diffère en fonction des paramètres tels que le solvant, le pH ou la température. Nous allons décrire brièvement différents protocoles d'extraction de la MO.

En premier lieu, l'extraction alcaline (NaOH) des substances humiques permet de les extraire sur la base de leur solubilité en fonction du pH. Les acides humiques sont solubles dans un milieu alcalin et précipitent par acidification de l'extrait alcalin à  $\text{pH} < 2$  ; les acides fulviques sont solubles dans l'eau dans toutes les conditions de pH et les humines sont insolubles dans l'eau quelque soit le pH (Aiken et al., 1985 ; Stevenson, 1994). En second lieu, l'extraction Soxhlet extrait séquentiellement la matière organique et ce, selon la polarité du solvant utilisé (Corradini et al., 2006 ; Marinari et al., 2010). Les extractions au pyrophosphate sont aussi réalisées pour extraire la matière organique des sols (Mouloubou et al., 2016). Toutes ces extractions chimiques sont notées "EOM" pour extraction de la matière organique (Extractable Organic Matter) car elles cherchent à extraire la matière organique dans sa globalité.

Une autre extraction de la matière organique peut se réaliser à froid ou à chaud. L'extraction à l'eau chaude (HWE) est une procédure d'extraction impliquant des températures plus élevées, allant de 60 à 100 °C, pour extraire une plus grande quantité de matière organique soluble comparé aux extractions qui sont réalisées à température ambiante (Gregorich et al., 2003 ; Guigue et al., 2014 ; Kader et al., 2010 ; Nkhili et al., 2012). Une température élevée est connue pour hydrolyser les structures organiques, dissocier la matière organique provenant des colloïdes inorganiques et lyser les cellules (Nelson et al., 1994). En revanche, l'extraction à l'eau froide ou l'extraction à froid ou encore l'extraction de la matière organique à l'eau notée WEOM (Water Extractable Organic Matter) permet d'obtenir un mélange hétérogène de composés ayant différentes tailles et des complexités moléculaires allant des sucres simples, des acides organiques aux protéines complexes (Traversa et al., 2010). Plusieurs auteurs ont rapporté que la concentration en carbone organique dissous extrait à l'eau diminue au cours du processus de compostage et par conséquent ce paramètre est lié au processus de stabilisation (Bernal et al., 1998a ; Chefetz et al., 1998 ; Iannotti et al., 1993).

Après avoir énuméré les différentes manières d'extraire la matière organique, ce travail se concentrera sur la WEOM extraite à froid et sous faible pression à l'aide d'un appareil commercial de percolation (type Senseo). Ce choix a été fait dans le but de travailler sur un appareillage peu coûteux, susceptible de fournir une WEOM rapidement caractérisable par mesures spectrométriques. Ceci afin de permettre à terme, et en cas de succès, le développement d'un outil de suivi et gestion des composts. Toutefois, les protocoles divergent selon les proportions (m/v), la température, la pression, les durées d'agitation et de

centrifugation appliquées à différents types de matières organiques (sol, compost de déchets verts, compost de boues de STEP,...).

## VI-1-2- La spectrométrie d'absorption UV-Visible

L'absorbance UV-Visible (UV-Vis) de l'extraction à l'eau est largement utilisée pour la caractérisation des substances humiques (Domeizel et al., 2004 ; Hassouna (2006) ; Mouloubou et al., 2016 ; Thomas et al., 1993 ; Zhang et al., 2011). Les avantages pratiques des techniques d'absorption UV-Vis sont que les mesures peuvent être réalisées dans un court laps de temps, en utilisant un petit volume d'échantillon et ne nécessitent généralement pas de traitement préalable de l'échantillon. Le Tableau 5 décrit les principales longueurs d'onde couramment utilisées et ce qu'elles nous apprennent sur la matière organique.

**Tableau 5 :** Principales longueurs d'onde et leurs comportements en absorption UV-Vis.

$\lambda$ (nm)	Propriétés	Références
254	L'absorbance augmente avec l'aromaticité	Weishaar et al., 2003
272-280	L'absorbance augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire	Traina et al., 1990 ; Chin et al., 1994
$E_2/E_3$ (250/365)	La valeur du ratio diminue avec l'aromaticité et le poids moléculaire	Peuravuori et Pihlaja, 1997 ; Hautala et al., 2000
$E_4/E_6$ (465/665)	La valeur du ratio diminue avec la condensation des molécules et le degré d'humification	Piccolo et al., 1992 ; Thomsen et al., 2002

La spectrophotométrie d'absorption UV-Vis est une méthode utilisée pour quantifier la matière organique dissoute des eaux naturelles ou usées (Chen et al., 2002 ; Daouk et al., 2015 ; Domeizel et al., 2004 ; Thomas et al., 1993 ; Wang et Hsieh, 2001). Elle permet également de donner des informations qualitatives globales sur le degré d'aromaticité, le poids moléculaire, la taille et la teneur en oxygène (Thomsen et al., 2002) et d'évaluer la qualité des substances humiques (Albrecht et al., 2011 ; Khalil et al., 2008 ; Prudent et al., 1995 ; Sellami et al., 2008 ; Vergnoux et al., 2011). Selon Zhang et al. (2011), les spectres d'absorbance UV-Vis sont généralement larges et sans relief. Pourtant, l'absorbance à certaines longueurs d'onde des composants de la matière organique varie selon les types de molécules, la provenance de la matière organique (eau, compost,...), les facteurs environnementaux et la manière dont l'échantillon est traité. Ainsi, les absorbances aux longueurs d'onde 254 et 280 nm sont couramment utilisées pour caractériser la matière organique dissoute. Ces longueurs d'onde sont spécifiques aux systèmes conjugués (Chin et al., 1994). Domeizel et al. (2004) ont utilisé la spectrométrie d'absorption UV-Vis pour évaluer l'état d'humification de la matière organique en se basant sur un spectre de substances humiques totales en utilisant la méthode de déconvolution spectrale des spectres UV-Vis. Fuentes et al. (2006) et Khalil et al. (2008) ont également utilisé l'absorbance UV-Vis pour évaluer le degré d'humification de matières organiques compostées ou non (biodéchets, boues de STEP, déchets verts, ...), des substances

humiques en calculant les indices UV-Vis ( $E_2/E_3$ ,  $E_4/E_6$ ,  $E_{ET}/E_{BZ}$ ,  $\epsilon_{254}$ ,  $\epsilon_{280}, \dots$ ) et les paramètres physico-chimiques.

### **VI-1-3- La spectrométrie de Fluorescence UV-Vis**

La fluorescence UV-Vis est utilisée pour caractériser la matière organique dans les systèmes aqueux (Green et Blough, 1994 ; Sierra et al., 1994). Plusieurs auteurs s'intéressent à la spectrométrie de fluorescence UV-Vis car elle permet de suivre l'évolution de la matière organique naturelle dans tout son ensemble, dans notre cas, nous nous intéressons à la matière organique du compost. Même avec de faibles concentrations, la spectrométrie de fluorescence UV-Vis va permettre de définir quels types de matière organique sont contenus dans l'échantillon à partir de la gamme des longueurs d'onde des fluorophores. La spectrométrie de fluorescence UV-Vis a également été utilisée comme un outil de surveillance de la pollution dans les rivières, l'eau de mer (Zhao, 2011) entre autres, pour la qualité des eaux (Hudson et al., 2007) et le contrôle des processus de traitement des eaux usées (Reynolds et Ahmad, 1997). L'intensité de fluorescence peut ainsi être utilisée pour évaluer la maturité du compost (Henderson et al., 2009 ; Moral et al., 2009). L'application de la spectrométrie de fluorescence comme outil d'évaluation de la maturité du compost est bien documentée en raison de la haute sensibilité instrumentale de cette technique par rapport aux autres approches disponibles (Marhuenda-Egea et al., 2007 ; Provenzano et al., 2016 ; Provenzano et al., 2001 ; Wei et al., 2016 ; Zhang et al., 2016). Dans cette optique, les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) sont utilisées pour étudier les composés organiques qui présentent les caractéristiques de fluorescence de type humique, fulvique et protéique (Marhuenda-Egea et al., 2007 ; Tian et al., 2012). Stedmon et al. (2003) ont appliqué PARAFAC aux MEEFs pour analyser la matière organique naturelle (MON) et ont ainsi suivi sa production et sa dégradation dans l'environnement. L'application du PARAFAC a pris de l'ampleur dans la recherche environnementale concernant la matière organique. Selon Santin et al. (2009), Bro et Vidal. (2011), Zhao (2011) ainsi que He et al. (2013), l'analyse PARAFAC peut décomposer les MEEFs en différents groupes de composants et permettrait de fournir une solution pour étudier l'ensemble des données que constituent ces MEEFs.

### **VI-1-4- Résonance magnétique nucléaire**

La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil qui permet également la caractérisation de la matière organique et du processus d'humification dans les sols (Kögel-Knabner, 1997). Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives sur la composition de la matière organique. Elle identifie le type de carbone ou de proton principal que comprend la matière organique. Elle est souvent utilisée pour donner une indication du type de composés qui est préférentiellement conservé ou décomposé (Kögel-Knabner, 2000). Pour mieux caractériser la matière organique, plusieurs auteurs (Chen et al., 2003 ; Zbytniewski et Buszewski, 2005) se sont intéressés à cette technique de RMN afin de déterminer les différents types de carbone qui constituent la matière organique et le processus d'humification.

En ce qui concerne le compost, Adani et al. (2006) ont étudié par RMN l'ajout de compost dans un sol. Cette étude complète l'analyse réalisée avec la spectrométrie infrarouge DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed) (Adani et al., 2007). Pour le compost de boues de STEP, la RMN a été utilisée par Zbytniewski et Buszewski (2005) ainsi qu'Albrecht (2007) pour le co-compostage de boues de STEP et déchets verts.

Plus récemment, Cozzolino et al. (2016) ont caractérisé par RMN 3 composts de maturité différente en parallèle de l'étude des communautés microbiologiques. Une fois les spectres RMN obtenus, ils ont été découpés en 6 régions représentant les types majoritaires des liaisons C dans le compost : carboxyl-C (190-160 ppm), phénol-C (160-145 ppm), aryl-C (145-110 ppm), O-alkyl-C (110-60 ppm), méthoxy-C (60-45 ppm) et alkyl-C (45-0 ppm). Puis l'aire de chaque région est déterminée par intégration et exprimée en pourcentage de l'aire totale (contribution relative). Les seules différences observées sont pour la région O-alkyl-C avec une diminution et la région alkyl-C avec une augmentation à 90 jours par rapport à 60 et 120 jours.

## ***VI-2- Les paramètres de suivi d'un compost***

### **VI-2-1- Evolution de la température**

La température est un paramètre important pour le suivi de la transformation et de l'hygiénisation de la matière organique lors du compostage. L'énergie est stockée sous forme de liaisons chimiques dans les molécules organiques de la biomasse puis elle peut être libérée selon plusieurs processus : une libération brutale par combustion (toute l'énergie est libérée sous forme de chaleur) et une libération progressive par oxydation partielle, cas du compostage (fermentation à dominante aérobie) (Mustin, 1987).

Comme décrit dans le Chapitre I-II (Le processus aérobie de compostage des déchets organiques), la température du compost varie au cours du processus de compostage. Très rapidement, la température atteint les 60-70 °C avec l'activité microbiologique de décomposition de la matière organique. En fin de compostage, quand le compost est mature, la température se stabilise à la température ambiante.

### **VI-2-2- Evolution du rapport C/N**

#### ***VI-2-2-1- Rapport du carbone organique dissous sur l'azote total de la matière organique extraite à l'eau***

L'évolution du rapport COD/NT ( $C/N_{WEOM}$ ) semble être un indice majeur pour le suivi de la qualité du compost au cours du compostage. Cet indice est utilisé par plusieurs auteurs (Jiménez et García, 1989 ; Hue et Liu, 1995 ; Roletto et al., 1985) comme source directe de la biodégradabilité de la matière organique au cours du compostage. La détermination du carbone organique et de l'azote organique total au cours du compostage contenus uniquement dans la phase aqueuse reflète en grande partie les changements biochimiques (Chanyasak et al., 1982 ; Chanyasak et Kubota, 1981). Ces auteurs constatent que le rapport  $C_{org}/NT_{orgWEOM}$

dans les extraits des composts de déchets domestiques, diminue progressivement au cours du compostage et tend à se stabiliser entre les valeurs 5 et 6 (Chanyasak et al., 1982 ; Chanyasak et Kubota, 1981). Le problème est que la concentration en  $NT_{org}$  dans les extraits à l'eau des composts matures est très faible. Le rapport  $C/N_{WEOM}$  est aussi utilisé comme indicateur de la minéralisation durant le compostage (Jiménez et García, 1992). Un compost de rapport  $C/N_{WEOM}$  de 10-15 peut-être considéré comme stable (Chefetz et al., 1996 ; Namkoong et al., 1999) et le rapport final dépendrait des matières initiales mises dans les composts et de la méthode pour mesurer l'azote (Hue et Liu, 1995). Ces auteurs ont observé que le rapport  $C/N_{WEOM}$  diminue pendant la bio-oxydation et reste à peu près stable au cours de la maturation.

#### ***VI-2-2-2- Rapport du carbone organique total sur l'azote total dans le solide***

Pour Mote et Griffis (1980), le rapport  $COT/N_{TK}$  dans la phase solide est l'indice le plus important pour évaluer le degré de maturation du compost. Pour Goyal et al. (2005), le contenu en carbone organique diminue quand la décomposition de la matière organique du compost progresse grâce aux pertes de carbone via la respiration, tandis que la diminution du contenu en azote organique total, déterminé par la méthode Kjeldahl, aux stades précoces de décomposition est due aux pertes d'azote sous forme d'ammoniac qui, lui, dépend du type de matériel et donc de son rapport  $COT/N_{TK}$ . Selon Jiménez et García (1992), le rapport  $COT/N_{TK}$  du compostage des boues d'épuration mélangées à des déchets verts mais aussi à des déchets ménagers est compris entre 8 et 13. Pour Grigatti et al. (2011) et Bernal et al. (1998a), le rapport  $COT/N_{TK}$  du mélange boues de STEP et déchets verts est de 14 après 90 jours de compostage et de 8,6 à 11,8 après 105 à 140 jours de compostage respectivement. Cependant, dès le début des années 80, Hirai et al. (1983) considèrent que le rapport  $COT/N_{TK}$  ne peut pas être utilisé comme un indicateur unique de la maturité du compost puisque les valeurs des matériaux bien compostés présentent une grande variabilité intrinsèque de maturité due aux caractéristiques des déchets utilisés.

En conclusion, il faut noter que quels que soient le compost et les matières utilisées pour le compostage, les auteurs observent toujours une diminution du rapport  $C/N$  ( $C/N_{WEOM}$  ou  $COT/N_{TK}$ ) au cours du temps puis une stabilisation de ce rapport pour dire que le compost obtenu est mature. Malgré cela, le rapport  $C/N_{WEOM}$  ou  $COT/N_{TK}$  n'est plus considéré comme étant un critère de maturité puisqu'il n'intègre pas la structure moléculaire.

#### **VI-2-3- La composition des substances humiques**

Les substances humiques sont les composants principaux de la matière organique naturelle et proviennent généralement de la décomposition des matières organiques. Traditionnellement elles sont réparties en trois fractions selon leur solubilité en milieux acide ou alcalin. Les substances humiques regroupent les acides fulviques (AFs), les acides humiques (AHs) et les humines (Hus) (IHSS) mais les frontières entre ces groupes ne sont chimiquement pas clairement identifiées (Baigorri et al., 2007 ; Piccolo, 2002).

Un nouveau type de substances humiques a vu le jour avec le concept de l'association supramoléculaire (Sutton et Sposito, 2005). Piccolo (2001), ainsi que Simpson et al. (2002), montrent un aspect structural de type supramoléculaire dans lequel de nombreuses molécules organiques relativement petites et chimiquement diverses forment des amas liés par des liaisons hydrogènes et des interactions hydrophobes de types Van der Waals  $\pi - \pi$ ,  $CH - \pi$ .

La matière organique la plus facilement décomposable, la MO labile, est d'abord dégradée par les micro-organismes en petites molécules,  $CO_2$  et  $H_2O$ . Puis il y a condensation-polymérisation et des réactions oxydatives ont lieu ce qui conduit à des structures plus stables (Kumada, 1987) qui résistent à la dégradation. Ces substances réfractaires sont les substances humiques (MacCarthy, 2006). Elles sont, en général, fortement substituées par des groupements fonctionnels.

Les acides fulviques (Figure 3) sont des composés organiques solubles dans l'eau quelque soit le pH (acide ou alcalin). Ils sont de couleur marron clair. Ce sont des polymères de petite taille (1 000-10 000 Da) qui possèdent un taux de carbone relativement plus faible que les acides humiques (Tableau 6). Ils sont formés de composés phénoliques de faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides (Allison, 1973). Selon Tate (1987), les acides fulviques seraient considérés à la fois comme précurseurs et produits des acides humiques.

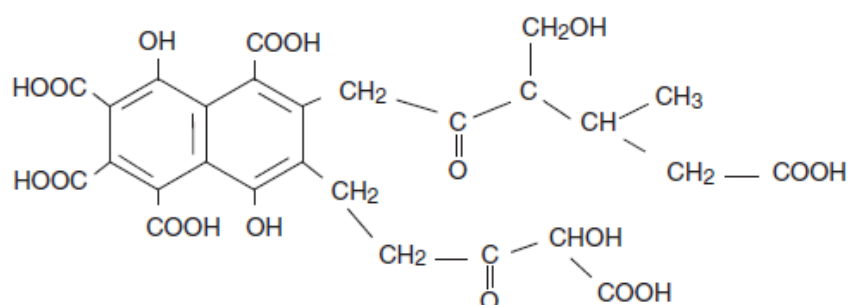


Figure 3 : Exemple de structure des acides fulviques (Buffle, 1988).

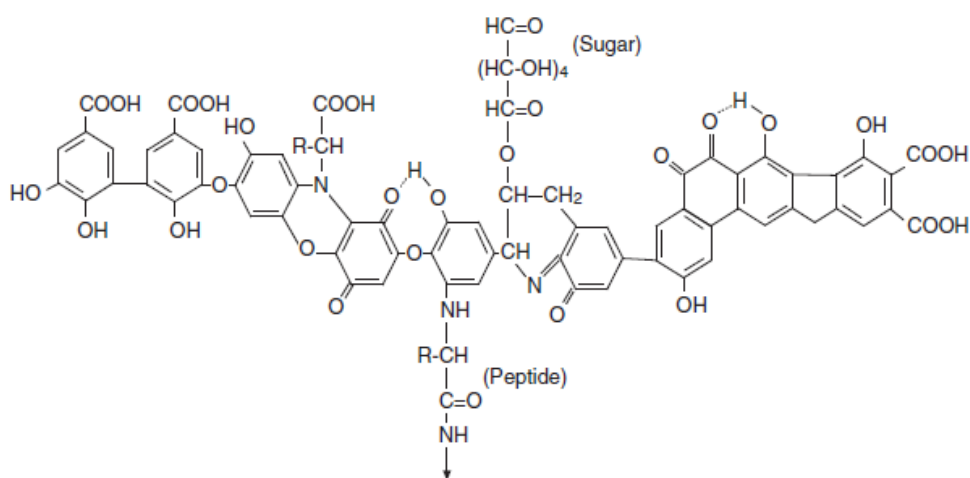


Figure 4 : Exemple de structure des acides humiques (Stevenson, 1982).

Les acides humiques (Figure 4) sont des composés organiques uniquement solubles dans un milieu alcalin qui précipitent par acidification de l'extrait alcalin lorsque le pH de la solution est inférieur à 1. Ce sont des polymères de haut poids moléculaire (10 000-30 000 Da), très hétérogènes. Les acides humiques sont de couleur noir à brun foncé résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques (Allison, 1973 ; Stevenson, 1994). En moyenne, 35 % des acides humiques sont des structures aromatiques (carbones cycliques aromatiques) alors que les composants restants sont sous la forme de chaînes aliphatiques (chaînes carbonées) (Pettit, 2004).

Les humines (matière organique non humifiée) sont des composés organiques à haut poids moléculaire dont la teneur en carbone est fortement associée à la matrice minérale. Ils sont insolubles à tout pH (Calace et al., 2007 ; Pettit, 2004). Les humines ne jouent pas un rôle nutritionnel pour les organismes vivants, mais plutôt un rôle de cohésion pour le sol (Hedges, 1988). Malekani et al. (1997) suggèrent que les Hus sont connues comme étant un complexe organo-minéral fortement formé par des réactions fortes entre la matière organique naturelle (MON) et les minéraux dans les sols. Du point de vue commercial, les Hus ne sont pas prises en considération (Genevini et al., 2003).

**Tableau 6 :** Proportion (%) des éléments chimiques contenus dans les acides fulviques et humiques.

(Steelink, 1985).

Eléments	Acides fulviques	Acides humiques
C	40,7-50,6	53,8-58,7
O	39,7-49,8	32,8-38,3
H	3,8-7,0	3,2-6,2
N	0,9-3,3	0,8-4,3
S	0,1-3,6	0,1-1,5

Après avoir défini les substances humiques, le Tableau 6 présente la composition élémentaire des substances humiques. Elles sont composées d'environ 50 % en masse de carbone. Il est communément admis que la matière organique et, par conséquent, les substances humiques, est différente selon la fraction considérée (humique ou fulvique) et selon l'origine de la matière organique (eau de mer, de rivière ou sols) (Tableau 7).



**Tableau 7** : Composition élémentaire des substances humiques (<http://www.humicsubstances.org/>).

	C	H	O	N	S	P
<i>Standard A. Humiques</i>						
Rivière I Suwannee	52,55	4,4	42,53	1,19	0,58	< 0,01
Rivière II Suwannee	52,63	4,28	42,04	1,17	0,54	0,013
Sol Elliott	58,13	3,68	34,08	4,14	0,44	0,24
Sol IV Elliott	59,51	3,2	32,16	3,9	0,47	n.d
Tourbe Pahokee	56,37	3,82	37,34	3,69	0,71	0,03
Leonardite	63,81	3,7	31,27	1,23	0,76	< 0,01
<i>Standard A. Fulviques</i>						
Rivière I Suwannee	52,44	4,31	42,2	0,72	0,44	< 0,01
Rivière II Suwannee	52,34	4,36	42,98	0,67	0,46	0,004
Sol I Elliott	50,57	3,77	43,7	2,72	0,56	0,03
Sol II Elliott	50,12	4,28	42,61	3,75	0,89	0,12
Sol III Elliott	49,79	4,27	44,34	3,25	1,23	0,11
Sol IV Elliott	51,03	4,29	43,96	2,71	1,19	n.d
4S102F B	47,25	4,29	44,67	2,85	1,24	n.d
Tourbe Pahokee I	50,45	3,52	45,47	2,56	0,73	0,02
Tourbe Pahokee II	51,31	3,53	43,32	2,34	0,76	< 0,01
<i>MON aquatique</i>						
Rivière I Suwannee	52,47	4,19	42,69	1,1	0,65	0,02
Rivière II Suwannee	50,7	3,97	41,48	1,27	1,78	n.d
Lac nordique	53,17	5,67	n.d	1,1	n.d	n.d
Rivière du Mississipi	49,98	4,61	41,4	2,36	2,62	n d

Source : analyses élémentaires des Laboratoires Huffman (Huffman Laboratories), Wheat Ridge, CO, USA;

La teneur en C, H, O, N, S et P en pourcentage de masse des compositions élémentaires dans l'échantillon sec et sans résidus inorganiques.

n.d signifie que la valeur n'est pas définie.

Plusieurs études détaillées ont été publiées sur les méthodes et sur les approches appliquées à la caractérisation des substances humiques (Piccolo et al., 1992 ; Miikki et al., 1997 ; Reveillé et al., 2003 ; Abbt-braun et al., 2004). Dans un tableau récapitulatif (Tableau 8) sont représentées les différentes méthodes et informations concernant les SHs extraits de Abbt-Braun et al. (2004).

**Tableau 8 :** Tableau récapitulatif des différentes méthodes de caractérisation des substances humiques (extrait de Abbt-Braun et al., 2004).

Méthodes		Informations
Chimique/physique	analyse élémentaire	composition élémentaire
	dérivation (méthylation, silylation)	groupements fonctionnels (-OR-, -OOR)
	titration acide/base	capacité de proton
Spectroscopie	dégradation thermique (pyrolyse)	produit de dégradation (monomères) en combinaison avec GC/MS, LC/MS ou MS
	dégradation oxydante réductrice	produit de dégradation (monomères) couplé avec GC/MS, LC/MS
	microscopie	taille (dimension), forme
	viscosimétrie	taille (dimension), forme
	UV-Visible	caractérisation des groupes d'absorption UV-Vis A(254 nm) et A(436 nm) ; E <sub>4</sub> (Abs à 465 nm)/E <sub>6</sub> (Abs à 665 nm)
	IR, IRTF, IRTFD	détermination quantitative des groupements fonctionnels
	Fluorescence	information qualitative des groupes fluorescents
	RMN ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C)	donnée quantitative sur les groupements fonctionnels : aromatiques, aliphatiques, carbohydrates
	RMN (2D, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C)	donnée qualitative/quantitative sur les monomères et les modèles de substitutions
	RMN ( <sup>15</sup> N)	donnée qualitative sur les éléments structuraux
Raman	donnée qualitative des groupements fonctionnels	
EPR	donnée qualitative des radicaux organiques et paramagnétiques des métaux de transitions	
MS	identification de molécules organiques ; en combinaison avec d'autres méthodes (méthodes de dégradation chimique/physique pyrolyse-GC/MS, hydrolyse-GC/MS, oxydation-GC/MC)	
Chromatographie	RSE	détection des radicaux libres
	CE, chromatographie sur gel	taille et poids moléculaire
	RP-C18-séparation	hydrophobicité
<b>Modèle de réactions couplées à d'autres méthodes sélectives</b>		
Fluorescence quenching		interaction avec les micropolluants organiques (PAC, pesticides) métaux
Hydrolyse chimique/enzymatique		identifications des acides aminés de courtes chaînes, monosaccharides
Dégradation biologique		utilisation biologique
Procédé d'absorption		adsorption sur les solides (carbone actif, phases minérales)

IR : infrarouge, IRTF : infrarouge à transformée de Fourier, IRTFD : infrarouge à transformée de Fourier à réflexion diffuse, RMN : résonance magnétique nucléaire, RPE : résonance paramagnétique électronique, MS : spectroscopie de masse, RSE : résonance de spin électronique, CE : électrophorèse capillaire.

#### **VI-2-4- Acides gras volatils dans les extraits aqueux**

Les acides gras volatils (AGVs) sont les produits intermédiaires de la biodégradation de la matière organique qui se fait en anaérobiose (Liao et al., 1995). Les micro-organismes dégradent les protéines en acides aminés, puis désaminent les acides aminés pour donner des acides gras et de l'ammoniac. Les acides gras dérivés de la désamination des acides aminés, ainsi que ceux résultant de l'hydrolyse des matières grasses et de la fermentation des glucides, sont dégradés par oxydation enzymatique pour former des acides gras volatils (Liao et al., 1995).

Pour Kuroda et al. (1996), avec le co-compostage de lisier de porc et de cartons, les teneurs en AGV sont élevées au début du compostage dans les gaz émis par le compost mais chutent très vite pour atteindre le seuil de détectabilité au bout de 24 heures. Les AGVs restent, par contre, présents dans le compost pendant une semaine. Les concentrations en acides gras volatils augmenteraient rapidement les cinq premiers jours, resteraient constants pendant 13 jours et diminueraient légèrement vers la fin du compostage pour le compost mixte de sciures et de déchets de poissons (Liao et al., 1995).

#### **VI-2-5- Les paramètres biologiques**

##### ***VI-2-5-1- Indice de germination***

Les tests de germination sont réalisés à partir de l'indice de germination (IG) proposé par Zucconi et al. (1985). C'est un test de maturité basé sur la germination des graines et la croissance des plantes à partir d'un extrait de jus (lixiviat) du compost. Pour Zucconi et al. (1981), le compost est non toxique quand 85 % de graines germent. Queda et al. (2002) ont testé la maturité du compost en utilisant du cresson (*Lepidium sativum*). Selim et al. (2012) ont constaté que l'augmentation de l'indice de germination du cresson au cours du compostage était liée à la diminution des teneurs en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Jouraiphy et al. (2005) ont également réalisé des tests de germination en semant des laitues (*Lactuca sativa*) et des navets (*Brassica rapa*). Les indices de germination de la laitue et du navet ont dépassé 50 % avec un compost de 90 jours et ont atteint 98 % avec un compost de 135 jours de compostage. L'indice de germination plus élevé à 135 jours traduit l'absence de phytotoxicité et la maturité du compost.

##### ***VI-2-5-2- Indice de respirométrie***

En général, l'indice de respirométrie est défini comme le taux de consommation de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) ou de l'évolution des émissions de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) d'un échantillon dans des conditions spécifiques (Barrena-Gómez et al., 2006). Pour Bernal et al. (1998a), c'est une méthode quantitative d'évaluation de la maturité du compost tandis que pour Evangelou et al. (2016), la respirométrie permettrait de déterminer la stabilité du compost. Selon Hue et Liu (1995), un compost insuffisamment mature a une forte demande en  $\text{O}_2$  et un taux de production de  $\text{CO}_2$  élevés qui sont dûs au développement intense des micro-organismes en raison de l'abondance de composés facilement biodégradables dans la matière première. La

consommation d'O<sub>2</sub> ou la production de CO<sub>2</sub> sont donc indicatifs de la stabilité et de la maturité du compost.

L'indice de respirométrie peut être suivi avec différents protocoles basés sur la mesure des teneurs en O<sub>2</sub> et/ou CO<sub>2</sub> au cours du temps qui utilisent leurs propres unités (Barrena-Gómez et al., 2006). Les tests respirométriques se font, pour la plupart, dans une enceinte close de façon à mesurer la quantité de CO<sub>2</sub> produite ou d'O<sub>2</sub> utilisé. Certains auteurs utilisent un test de respiration statique où il n'y a pas d'alimentation continue en O<sub>2</sub> (Evangelou et al., 2016 ; Iannotti et al., 1993 ; Said-Pullicino et al., 2007) tandis que d'autres utilisent un système dynamique où un apport d'air continu est maintenu afin de ne pas avoir de problèmes dûs au manque d'O<sub>2</sub> (Gea et al., 2004 ; Paletski et Young, 1995). Campbell et al. (2003) utilisent même des microplaques avec le système Biolog. Dans tous les cas, plus la consommation d'O<sub>2</sub> ou la production de CO<sub>2</sub> est basse, mieux c'est pour avoir un compost mature.

Pour cette étude, tous les paramètres discutés dans cette partie sur le suivi d'un compost n'ont pas été étudiés. Tout d'abord, les indices biologiques n'ont pas pu être faits pour suivre la qualité du compost au cours de sa formation. Les échantillons ont toutefois été conservés pour effectuer les mesures ultérieurement. Ensuite, nous avons utilisé un protocole d'extraction à l'eau de la matière organique (WEOM) et nous avons pu mesurer, sur les extraits obtenus, un certain nombre de paramètres tels que le COD<sub>WEOM</sub>, le N<sub>T WEOM</sub>, les indices UV-Vis (E<sub>2</sub>/E<sub>3 WEOM</sub>, SUVA<sub>254 WEOM</sub>,...) et de fluorescence (Milori<sub>WEOM</sub>, R<sub>a,c WEOM</sub>,...). Enfin, nous avons mis en annexe les résultats sur l'évolution de la température (Annexe 3) car les sondes n'ont pas fonctionné jusqu'à la fin de l'expérience, et les résultats préliminaires sur la RMN (Annexe 4) obtenus uniquement pour le moment pour l'andain (PF).

## VI-2-6- Composants gazeux (CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...)

Depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle, de nouvelles sources d'émission de gaz sont apparues avec l'arrivée des industries. Yang et al. (2013) et Shao et al. (2014) ont étudié l'effet de plusieurs agents sur les émissions gazeuses durant le processus de compostage des déchets organiques. Les odeurs et les émissions de gaz volatils produits sur les plates-formes de compostage de divers types de déchets organiques sont généralement associés aux composés inorganiques et organiques du soufre et de l'azote, ainsi qu'aux acides aliphatiques de bas poids moléculaire (Kissel et al., 1992). Ces odeurs sont principalement attribuées aux émissions de composés organiques volatils comme les terpènes, les alcools, les cétones, les composés soufrés et les amines (Caterina et al., 2013) et l'ammoniac (Goldstein, 2002). Lors du processus de compostage, il y a deux phénomènes qui se produisent au cours du temps, le phénomène de transformation de la matière organique et un phénomène de libération ou dégagement des gaz qui menacent l'environnement à savoir l'air, l'eau et le sol. Ces gaz considérés comme l'une des sources de pollution sont bien évidemment le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) et l'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>) (Kuroda et al., 1996 ; He et al., 2000 ; Szanto et al., 2007 ; Sun et al., 2014). Selon Colon et al. (2010), les émissions de gaz d'ammoniac sont responsables des pluies acides et de l'eutrophisation (principalement liée au dépôt d'azote provenant des émissions de gaz de NO<sub>x</sub> et de NH<sub>3</sub>).

Selon Jiang et al. (2011), le réchauffement planétaire dû aux émissions de gaz à effet de serre ( $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$ ) sur une période de 100 ans est de 25 ( $\text{CH}_4$ ) et 298 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) fois supérieur à celui du  $\text{CO}_2$ . Avec toutes ces émissions de gaz, l'Union Européenne exige maintenant la réduction des émissions des gaz produits au cours du processus de compostage des déchets organiques (Blazy et al., 2014).

Ainsi, les odeurs sont une problématique due principalement aux émissions des gaz à effet de serre. Ces odeurs dépendent naturellement des différents types de déchets organiques compostés et de la biodégradation.

### **VI-2-7- Compilation des résultats obtenus dans la littérature**

Après avoir parlé des composts en général et des différents paramètres permettant leur suivi, nous avons compilé quelques résultats obtenus sur les composts que nous étudions dans ce travail, à savoir les composts de boues de STEP et de déchets verts. Ces résultats, extraits de la littérature, pour les composts dits non mature et mature, sont présentés dans le Tableau 9.

**Tableau 9 :** Valeurs de composts non mûre et mûre de boues de STEP et déchets verts obtenus dans la littérature.

Paramètres	Analyse	Valeurs compost non mûre	Compost mûre	Références
Chimiques	pH	7,1 à 7,9	7,0 à 8,1	Scuiba et al., 2015
		6 - 9	7,0	Roca Perez et al., 2009
		5,6 à 7,6	7 - 9	Francou, 2003
		11 à 31	7,1 à 7,5	Bernal et al., 1998b
	C/N <sub>TK</sub>	21,5	8,6 à 11,8	Iglesias-Jimenez et al., 1993
		> 15	17,9	Hirai et al., 1986
		21,1	< 15	Francou, 2003 ; Albrecht, 2007
	C/N <sub>WEOM</sub>	21,1	9,4	Bernal et al., 1998b
AH/AF	0 - 1	1,3 - 1,7	Francou, 2003	
	0,6 - 0,7	3,33	Hsu et Lo, 1999	
		1,61	Albrecht et al., 2011	
CAH/CAF	0,23	1,4	Roca Pérez et al., 2009	
Spectres	<u>UV-Vis (WEOM)</u>			
	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub>		7 à 4,8	He et al., 2011
	SUVA <sub>254</sub>		0,19 à 1,54	He et al., 2011
	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>		5,5 à 3,0	Provenzano et al., 2015
	<u>Fluorescence 3D (WEOM)</u>			
	Région I	0,222 à 0,020		He et al., 2011
	Région II		0,39 à 0,134	He et al., 2011
	Région III		0,195 à 0,449	He et al., 2011
	Région IV		0,112 à 0,098	He et al., 2011
	Région V		0,082 à 0,295	He et al., 2011
<u>PARAFAC</u>				
Biologiques	Respirométrie	>15 g.O <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> .MS en 7 jours	<7 g.O <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> .MS en 7 jours	Nicolardot et al., 1986
		9 et 18 mg.O <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> .VS.h <sup>-1</sup>	<1 mg.O <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> .VS.h <sup>-1</sup>	Lasaridi et Stentford, 1998
	Germination	27,5 mg.O <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> .VS.h <sup>-1</sup>	1,9 mg.O <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> .VS.h <sup>-1</sup>	Said-Pullicino et al., 2007
	< 50 %	> 50 %	Roca-Perez et al., 2009 ; Bernito et al., 2003	

## **VII- Le fonctionnement d'une plate-forme de compostage**

### ***VII-1- Généralités sur les plates-formes***

Pour les andains se trouvant à l'extérieur, les facteurs climatiques (température et pluviométrie) jouent un rôle clé dans le déroulement de la maturation et sont très variables selon les saisons. Il est important et obligatoire au-delà d'une quantité de matière traitée de 2 tonnes par jour que les différentes aires de la plate-forme soient enrobées de façon à drainer les eaux de pluie et les lixiviats jusqu'à un bassin de récupération pour éviter la pollution des nappes phréatiques (ICPE rubrique 2780-2 : arrêté du 12 juillet 2011 relatif aux installations de compostage soumises à déclaration (entre 2 et 20 t/j) et arrêté du 22 avril 2008 pour les installations soumises à autorisation (> 20 t/j)).

Afin d'assurer une bonne aération, l'aération étant le facteur le plus important dans le compostage puisqu'elle aide à maintenir l'apport en oxygène indispensable et la décomposition des déchets organiques en phase thermophile (Raut et al., 2008), l'andain devrait être retourné de façon régulière (cela dépend de la plate-forme) à l'aide d'un retourneur d'andain ou d'un tractopelle. Dans les faits, suivant les plates-formes, c'est de 0 à 5 fois sur une période de 5 à 6 mois. Le chargeur soulève l'andain et le déverse à nouveau en mélangeant ainsi les matières se trouvant à la base de l'andain avec celles du haut puis il reforme un andain contenant ainsi plus d'oxygène.

Le taux de décomposition est plus important au début du processus de compostage, l'apport d'oxygène y est important puis la fréquence de retournement diminue au fur et à mesure que les andains mûrissent (Misra et al., 2005). Après évolution de la matière organique (absence de feuilles entières, gros morceaux de bois...), le compost obtenu est criblé (tamisé) à différents diamètres (15, 20 ou 30 mm) et des analyses sont réalisées dans les laboratoires. Les analyses obligatoires sont détaillées dans la norme NF U 44-095 : teneurs en matière organique, en matière sèche, en azote total, en  $P_2O_5$  et en  $K_2O$ , éléments traces métalliques, agents pathogènes, composés traces organiques (CTO). Les tests effectués, si les résultats sont satisfaisants, le compost est soit vendu aux cultivateurs en vrac, soit livré à des entreprises qui l'utilisent tel quel ou le mélange à de la terre pour en faire des produits vendus aux particuliers ou encore dans les jardineries (compost ou terreau). Après le criblage, une partie du refus (diamètre > 30 mm) sera mélangé pour être recyclé de nouveau dans un andain jeune. En cas de résultats négatifs, le compost est alors rejeté car impropre à la vente et incinéré.

### ***VII-2- Exemple de Biotechna : compostage des boues de STEP***

La plate-forme Biotechna (Ensuès-la-Redonne, Bouches-du-Rhône) a pour objectif de valoriser les boues de station d'épuration par co-compostage. Biotechna a été créée par l'arrêté préfectoral du 13 février 2004. C'est une entreprise certifiée ISO 9001:2015 appartenant au Groupe des Eaux de Marseille. Cette installation, comme toutes les plates-formes de compostage de boues de STEP, est classée dans la rubrique 2780-2 de la

nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). La plate-forme de compostage de boues de STEP doit appliquer l'arrêté du 22 avril 2008 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les installations de compostage soumises à autorisation. La plate-forme Biotechna traite annuellement 30 000 t de boues biologiques urbaines (soit 120 t/j) ainsi que 30 000 t de substrats végétaux (120 t/j). A l'entrée et à la sortie de la plate-forme, les véhicules transportant des déchets sont pesés de façon à savoir quelle quantité de matière a été déposée sur le lit de structurants (les déchets verts) et une fiche de suivi est établie. Les boues (Figure 5) sont mélangées de la façon suivante : 1 volume de boues + 2 volumes de déchets verts + 1,5 volume de refus de criblage. Ce mélange est placé dans des cellules ventilées avec aération par aspiration et système de récupération du lixiviat. Les cellules se trouvent dans un bâtiment fermé mis en dépression avec traitement chimique et biologique de l'air extrait afin de minimiser les nuisances olfactives. Ceci n'est pas fait pour le traitement de déchets verts. La phase de bio-oxydation a lieu dans les cellules à l'intérieur du bâtiment. L'andain est ensuite construit à l'extérieur à partir de plusieurs cellules pour la phase de maturation. L'andain, en début de compostage, est retourné régulièrement de manière à l'aérer pour apporter l'oxygène dont les micro-organismes ont besoin. L'andain est aussi arrosé avec le lixiviat s'il n'a pas plu suffisamment ou que la température augmente. Quand le compost est mature, il est criblé à 20 mm de façon à séparer les gros débris, qui pourront être réintroduits dans la chaîne de compostage. Le compost produit répond à la norme NF U 44-095 et est utilisable en agriculture (grandes cultures et arboriculture) mais aussi pour revégétaliser des espaces dégradés (carrières, décharges) ou aménager des espaces verts. Chaque lot commercialisable de compost subit des analyses complètes : valeur agronomique, éléments traces métalliques, composés traces organiques, bactériologie. Si l'analyse est non conforme, le compost doit être détruit entraînant une perte économique et une mauvaise valorisation.



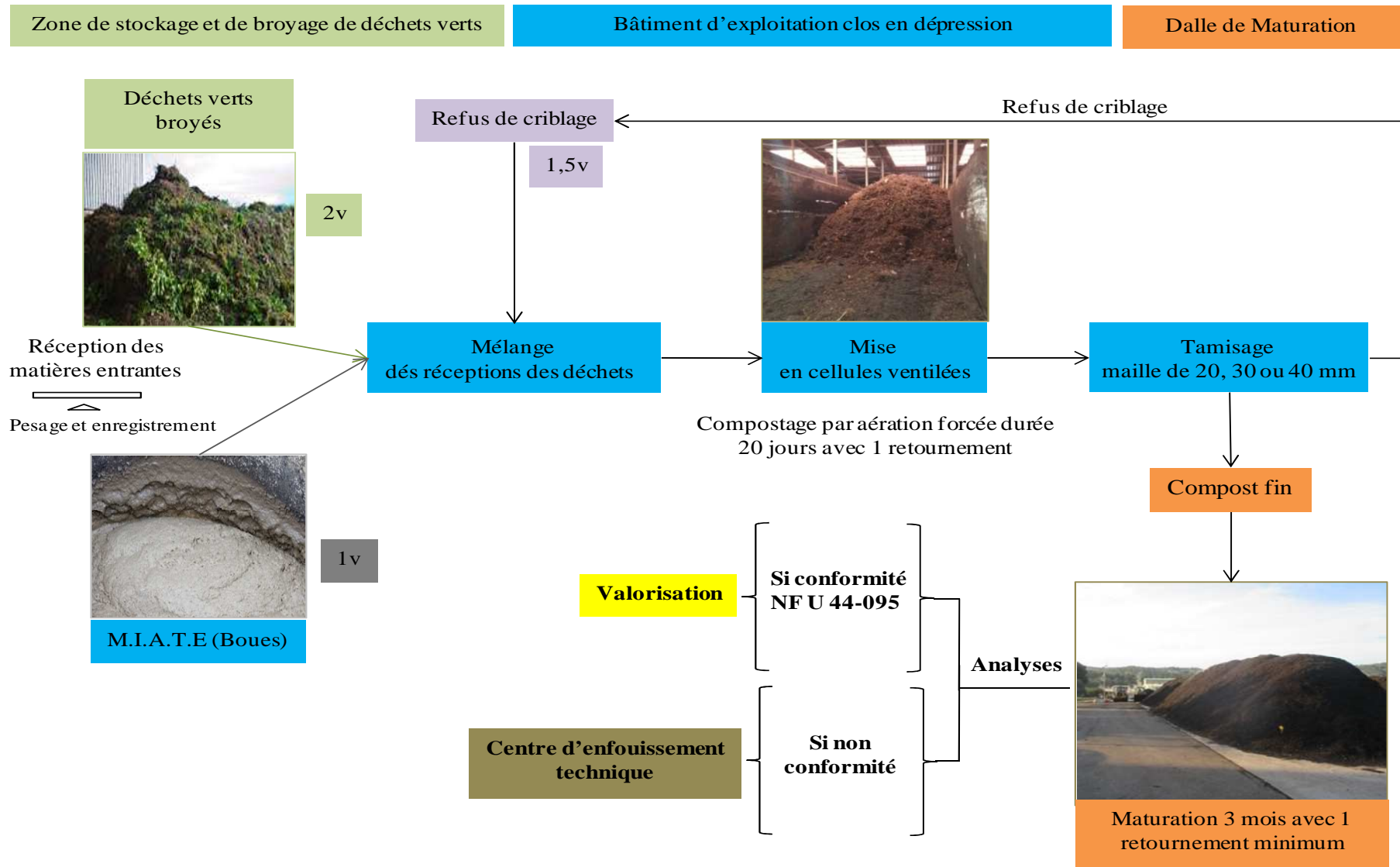


Figure 5 : Processus de compostage des boues de STEP et déchets verts.

## VIII- Objectifs de la démarche

A ce jour, il existe très peu d'analyses de terrain réalisées sur les composts pour suivre l'état d'avancement du compostage. Les analyses sont réalisées en fin de process, au sein de laboratoires agréés et les résultats sont envoyés aux gérants des plates-formes de compostage. Seuls des tests réalisés sur des composts non séchés peuvent être directement faits sur la plate-forme (Houot et al., 2003). Le suivi de la température est couramment fait, et pour certaines plates-formes, il peut y avoir des tests de germination, des tests respirométriques ou encore des tests d'auto-échauffement.

Witter et Lopez-Real, (1988) ont mené leur étude à la fois sur le terrain et en laboratoire. Ils ont étudié les pertes en azote pendant le compostage de boues de station d'épuration sur le terrain et en laboratoire grâce à des simulateurs de compostage. Ils ont ainsi comparé ce qui se passe dans une masse de compost de 4 à 6 tonnes à une masse de 700 g à 1 kg. Domeizel et al. (2004) ont étudié deux andains constitués de boues de STEP et de déchets verts dans deux environnements différents : à l'air libre et sous hangar. Ils ont pu comparer le compostage dans ces conditions. Quant à Khalil et al. (2008), ils ont montré que la mesure du potentiel redox permettrait de suivre le processus de compostage de déchets verts sur le terrain après une extraction de 50 g de compost pendant 2 h à l'eau (250 mL) puis décantation.

Il n'existe pas encore de critère global opérationnel permettant de définir si un compost est mature et chaque plate-forme a ses habitudes, qui sont principalement basées sur la mesure de la température et aussi les durées d'exploitation (rotation), ces derniers n'étant pas forcément de bons indicateurs de maturité. L'objectif de cette thèse est de déterminer s'il est possible de définir des paramètres plus pertinents pour développer un outil utilisable sur le terrain afin de suivre, pendant sa fabrication, l'évolution du compost jusqu'à sa maturité. Le fait de réaliser des analyses rapides donnant des indications au cours du processus de compostage permettrait aux plates-formes d'optimiser le compostage afin d'améliorer le compost (pas de mise en décharge de composts non conformes) et les rotations (gestion du temps et de l'espace).

Les techniques de prédilection pour le futur outil sont la spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-Vis. En effet, ces techniques donnent des résultats très rapidement et pourraient être adaptées pour des mesures sur le terrain car la préparation des échantillons n'est pas lourde contrairement à d'autres méthodes nécessitant une longue préparation de l'échantillon et des appareils particuliers (*i.e.*, RMN du  $^{13}\text{C}$ , C/N,...).

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées directement sur le compost mais aussi sur des extraits de matière organique obtenu avec un percolateur de type commercial et en utilisant de l'eau.

Ces indicateurs ont ensuite été comparés aux indicateurs habituellement utilisés dans la littérature et définis en laboratoire après une longue préparation des échantillons.

Afin de déceler l'éventuel effet du climat sur les andains, les expériences ont été faites sur un andain d'exploitation (175 m<sup>3</sup>) mais aussi sur un composteur de particulier (0,6 m<sup>3</sup>)

## Chapitre I : Etat de l'art

installé sur le site d'Ensuès-la-Redonne pour connaître l'effet de taille, et dans une serre agricole expérimentale de l'université de Toulon à humidité et température régulées (effet climat).

Les méthodes, expériences et résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants.

## **Chapitre II : MATERIEL ET METHODES**



## Chapitre II : Matériel et Méthodes

Douze prélèvements ont été réalisés sur trois sites (2 sur la plate-forme de compostage de Biotechna et 1 dans la serre agricole expérimentale de l'université de Toulon). Dans ce chapitre, nous présenterons les différents sites et campagnes de prélèvement, les méthodes employées pour l'échantillonnage ainsi que les méthodes analytiques utilisées sur les extractions à froid de la matière organique à partir d'un percolateur commercial de type Senseo modifié. Tout au long de ce manuscrit, nous appellerons : PF, les échantillons obtenus sur l'andain de la plate-forme Biotechna ; CP, les échantillons obtenus dans les composteurs de la plate-forme et CS, ceux des composteurs de la serre agricole de l'université de Toulon.

### I- Présentation des sites et campagnes de prélèvement

#### *I-1- Présentation des sites*

L'expérience a été effectuée sur les mêmes matériaux de base et démarrée le même jour pour les trois conditions différentes.

##### **I-1-1- Plate-forme de compostage Biotechna**

La plate-forme de compostage Biotechna (Photographie 1) est située à Ensues-la-Redonne (Bouches-du-Rhône). Son activité est tournée vers le co-compostage de boues de stations d'épuration (STEP) issues des eaux usées, aptes à être utilisées en agriculture (arrêté ministériel du 8 janvier 1998) en mélange avec les déchets verts (article L 255-2 du code rural). Les boues sont stockées dans un silo sous hangar fermé et sont mélangées avec des déchets verts : 1 volume de boues + 2 volumes de déchets verts broyés + 1,5 volume de refus de criblage. Les déchets verts constituent en partie les éléments structurants du compost mixte. Le mélange (boues et déchets verts) est stocké dans des alvéoles où la bio-oxydation (ou fermentation aérobie) peut commencer dans le hangar avec aération forcée par aspiration. Ensuite, au bout de 20 jours un andain, constitué du mélange des alvéoles, est déposé à l'extérieur sur la dalle par une chargeuse sous forme d'une bande continue de 10 m de long pour 5 m de large et 3,5 m de haut soit un volume de 175 m<sup>3</sup>.

##### **I-1-2- Composteurs sur le site de Biotechna**

Sur le site de Biotechna dans le secteur des bassins de rétention (Photographie 1), quatre composteurs ont été installés pour étudier l'effet de la taille sur l'évolution d'un andain. Trois composteurs ont été remplis avec un mélange de boues et de déchets verts identique à celui composant l'andain de la plate-forme, le quatrième composteur va servir pour effectuer les retournements en fonction des retournements réalisés sur l'andain du site Biotechna. Chaque composteur a une capacité de 0,6 m<sup>3</sup> (comparable à ceux de la photographie 3) Les quatre composteurs ont été posés sur des palettes pour éviter tout contact direct



**Photographie 1 :** Vue aérienne de la plate-forme de compostage de Biotechna à Ensues-La-Redonne. T0-T2, T3 à T11 voir Tableau 8.

avec le sol. Ils ont aussi été surlés pour éviter toute ouverture et le fond des composteurs a été perforé pour éviter l'accumulation du lixiviat. Un espace a été laissé entre les composteurs de façon à permettre la circulation de l'air tout autour des composteurs. Après le montage, les composteurs ont été numérotés.

### I-1-3- Composteurs en serre agricole

Dans une serre agricole expérimentale située à l'université de Toulon (Photographie 2), quatre composteurs ont été installés (Photographie 3). Cette serre possède un système de régulation de la température et du niveau d'hygrométrie ce qui permet de réguler les variations en fonction des conditions climatiques extérieures. Le contrôle et la surveillance de cette serre sont opérés par le Dr. Lafon et Dr. Balmat du Laboratoire LSIS que nous remercions ici pour leur aide durant l'expérimentation. Le mélange boues et déchets verts, même quantité et même composition que dans les composteurs de la plate-forme (cf. I-1-2), y a été déposé. Ceci permettra de comparer l'effet du climat entre les deux composteurs.



**Photographie 2 :** Serre agricole à l'université de Toulon (Campus La Garde).

**Photographie 3 :** Composteurs de la serre, les mêmes que ceux installés sur le site Biotechna.





## ***I-2- La campagne de prélèvements***

La campagne de prélèvement a débuté le 22 avril 2014 et s'est achevée le 20 octobre 2014 (Tableau 10). Douze sorties de terrain pour prélever et échantillonner le compost de boues et déchets verts sur le site de Biotechna (échantillons PF et CP) ainsi que dans la serre agricole de l'université de Toulon (échantillons CS) ont été effectuées.

Le 21 avril 2014, les boues mixtes ont été placées dans un casier appelé alvéole où la phase de bio-oxydation de la matière organique a débuté. Le 1<sup>er</sup> prélèvement (T0, Tableau 10) a été effectué le lendemain puis, après distribution du mélange dans les 3 conditions (PF, CP et CS), des prélèvements ont été faits chaque semaine jusqu'à T7. Les boues mixtes de la PF sont restées dans l'alvéole une 20<sup>aine</sup> de jours et à partir de T3, les prélèvements ont été réalisés dans l'andain sur l'aire de maturation. A partir de T7, les prélèvements ont été effectués toutes les 2 semaines jusqu'à T10 puis 3 mois après pour T11. La campagne de prélèvements a duré au total six mois et les prélèvements ont été faits sur le site de Biotechna (échantillons PF et CP) ainsi que dans la serre agricole de l'université de Toulon (échantillons CS). Suite à la livraison de l'andain (PF) par la société Biotechna, nous n'avons pas pu effectuer les 2 derniers prélèvements (T10 et T11) correspondant aux 91<sup>ème</sup> et 182<sup>ème</sup> jours, mais il a été poursuivi pour les composteurs CP et CS (Tableau 10).

**Tableau 10** : Planning des prélèvements sur le site Biotechna (PF, CP) et à l'université de Toulon (CS).

Prélèvement	Nom	Dates	Age (jours)	PF	CP	CS
1 <sup>er</sup>	T0	22/04/2014	1	×	×	×
2 <sup>ème</sup>	T1	28/04/2014	7	×	×	×
3 <sup>ème</sup>	T2	05/05/2014	14	×	×	×
4 <sup>ème</sup>	T3	12/05/2014	21	×	×	×
5 <sup>ème</sup>	T4	21/05/2014	30	×	×	×
6 <sup>ème</sup>	T5	26/05/2014	35	×	×	×
7 <sup>ème</sup>	T6	02/06/2014	42	×	×	×
8 <sup>ème</sup>	T7	10/06/2014	50	×	×	×
9 <sup>ème</sup>	T8	23/06/2014	63	×	×	×
10 <sup>ème</sup>	T9	07/07/2014	77	×	×	×
11 <sup>ème</sup>	T10	21/07/2014	91		×	×
12 <sup>ème</sup>	T11	20/10/2014	182		×	×

### **I-2-1- Protocole de prélèvement**

Le protocole de prélèvement des échantillons de compost de boues et déchets verts doit tenir compte de l'hétérogénéité des échantillons afin d'être le plus représentatif possible.

Pour PF, l'andain a été divisé en quatre parties dans lesquelles 2 kg de matière ont été prélevés à différents endroits à une profondeur de 80 cm (Figure 6a). Pour les composteurs (CS et CP), des prélèvements ont été effectués à différents endroits à une profondeur de 80 cm de façon à obtenir 2,67 kg dans chacun des 3 composteurs (Figure 6b). Un échantillonnage composite de 8 kg de compost a ainsi été prélevé chaque fois pour chaque condition. Les échantillons ont été tamisés à la maille 20 mm de diamètre (tamis en inox). Ceci nous a permis de séparer les morceaux grossiers (> 2 cm). Le tamisat (ou passant) est recueilli sur une bâche en plastique.

### **I-2-2- Quartage des échantillons**

Le tamisat a ensuite été quarté (Figures 6a et b) pour obtenir un échantillon final (composite) représentatif de 2 kg (NFU-44-101).

1<sup>er</sup> quartage : Le tamisat final est divisé en 4 parts égales qui sont numérotées de 1 à 4. Les quarts des échantillons 2 et 4 sont supprimés et sont remis sur l'andain (ou dans les composteurs) alors que les échantillons 1 et 3 sont mélangés de nouveau pour donner un échantillon composite de 4 kg.

2<sup>e</sup> quartage : Ces 4 kg sont quartés comme précédemment en éliminant les échantillons 5 et 7, puis les échantillons 6 et 8 ont été rassemblés et soigneusement mélangés pour former un échantillon composite final de 2 kg.

### **I-2-3- Conservation des échantillons**

L'échantillon composite final (2 kg) est conservé dans un sac plastique hermétiquement fermé, étiqueté et rangé dans une glacière pour être acheminé au laboratoire afin d'être traité. Au laboratoire, le composite final est reparti de la manière suivante (Figure 7) :

- 950 g d'échantillons frais sont conservés à -80 °C, lyophilisés et broyés à 2 mm puis sont placés dans des flacons en polyéthylène haute définition (HDPE). Ces échantillons frais mais lyophilisés (n'ayant pas été séchés) sont rangés dans la compostothèque du Laboratoire PROTEE comme échantillons de réserve pour refaire des analyses complémentaires ou aussi servir à de futurs projets.
- 1000 g seront séchés à 105 °C (NF EN 15934) dans une étuve ventilée (MEMMERT), broyés à 2 mm et conservés dans des flacons HDPE. Ces échantillons secs serviront pour les extractions postérieures. Les extractions des échantillons finaux séchés, broyés et stockés dans des flacons HDPE seront appelées « mesures indirectes ».

## Chapitre II : Matériel et méthodes

- 50 g serviront pour faire des extractions directes et immédiates au laboratoire qui seront appelées « mesures directes » sur les échantillons frais.

Remarque : Aucune extraction n'a été faite sur le site de prélèvement dans le cadre de ce travail.

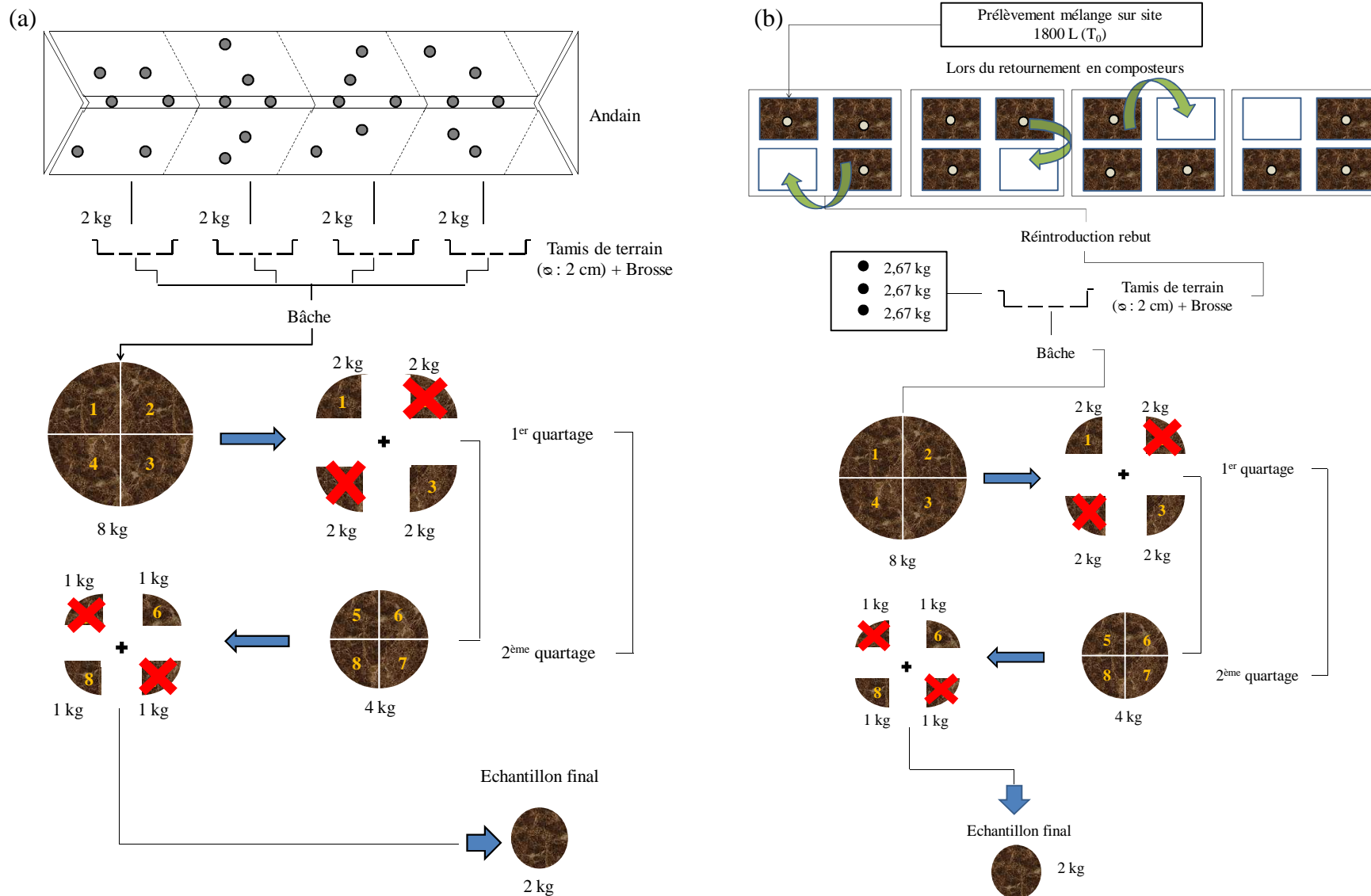


Figure 6 : (a) Échantillonnage sur l'andain de la plate-forme (PF) et (b) dans les composteurs de la plate-forme (CP) et de la serre (CS).

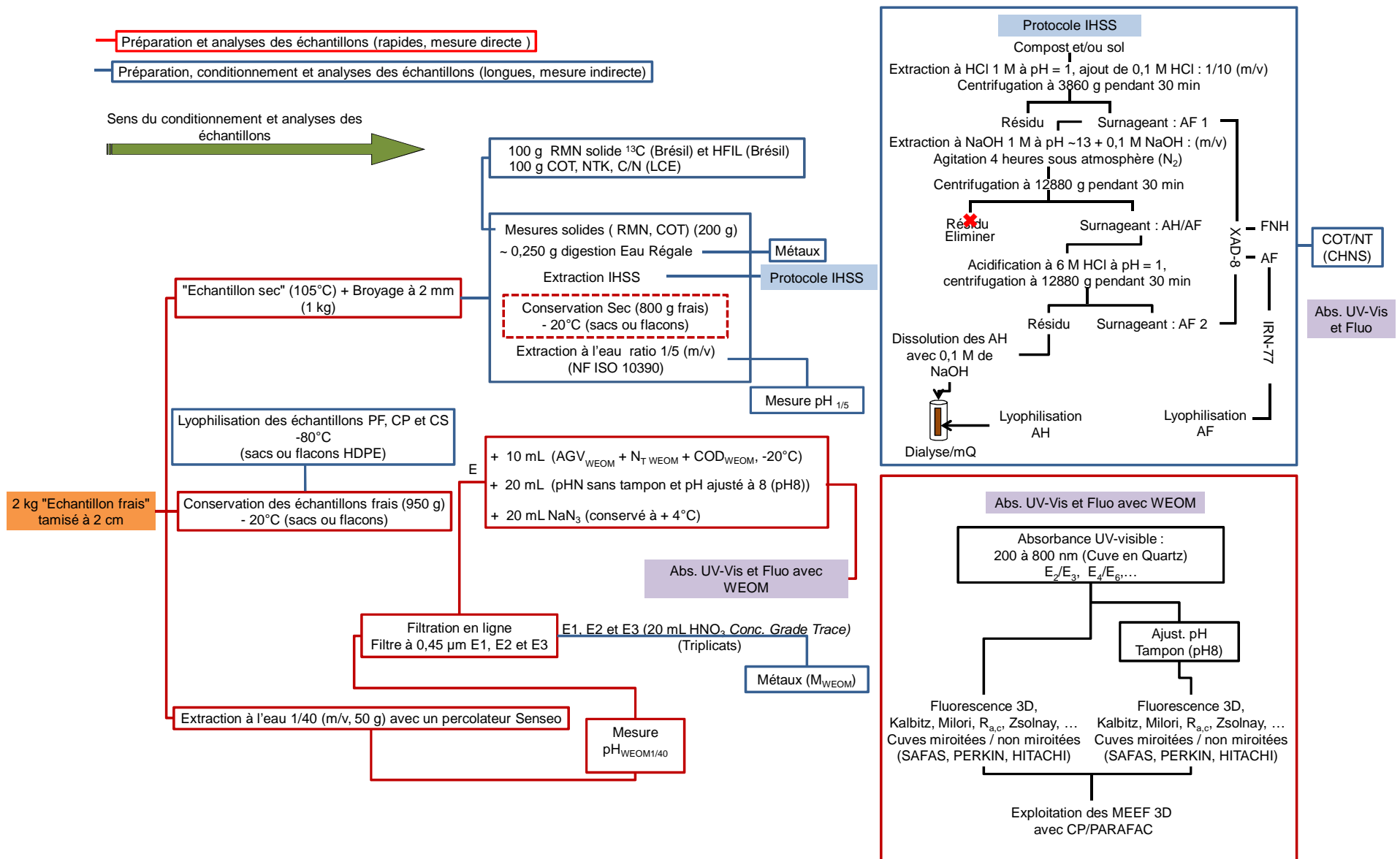


Figure 7 : Conditionnements et analyses des échantillons.

## II- Extractions et analyses au laboratoire

### II-1- Extraction pression à froid

Un percolateur commercial de type Senseo HD7810 modifié a été utilisé pour l'extraction à l'eau du compost. Le système de chauffage de l'eau a été déconnecté de façon à faire les extractions à l'eau à température ambiante. La pression d'extraction est de 1,3 bars (données constructeur). Avant toute extraction, un blanc de l'appareil est fait en prenant uniquement le filtre du percolateur et en faisant circuler de l'eau Milli-Q sans échantillon à l'intérieur du filtre et ceci trois fois de suite. Puis, dans un filtre à café en nylon, on introduit 10 g de compost et on passe 400 mL d'eau Milli-Q (18 M $\Omega$ .cm à 25 °C) par tranches de 100 mL, la dernière tranche est recueillie pour les analyses. Cette quatrième extraction a été choisie car elle permet d'avoir un échantillon entièrement mouillé et une concentration adaptée aux mesures spectrométriques qui suivront. Pour chaque échantillon final (PF, CP et CS), des triplicats ont été réalisés (E1, E2 et E3) et la mesure du pH (pH<sub>WEOM</sub>, pour 10 g avec 400 mL) a été prise. Cette technique a été mise au point au cours d'une étude préalable (Abaker, 2013) en utilisant un percolateur commercial modifié également de type Senseo HD7810 mais avec eau chaude. La méthode a été modifiée pour ne garder que l'eau froide pour éviter la lyse des cellules. Le choix de modifier un appareil de bas coût a été guidé par l'idée de développer une instrumentation de prix modeste et facile d'utilisation (Photographie 4).

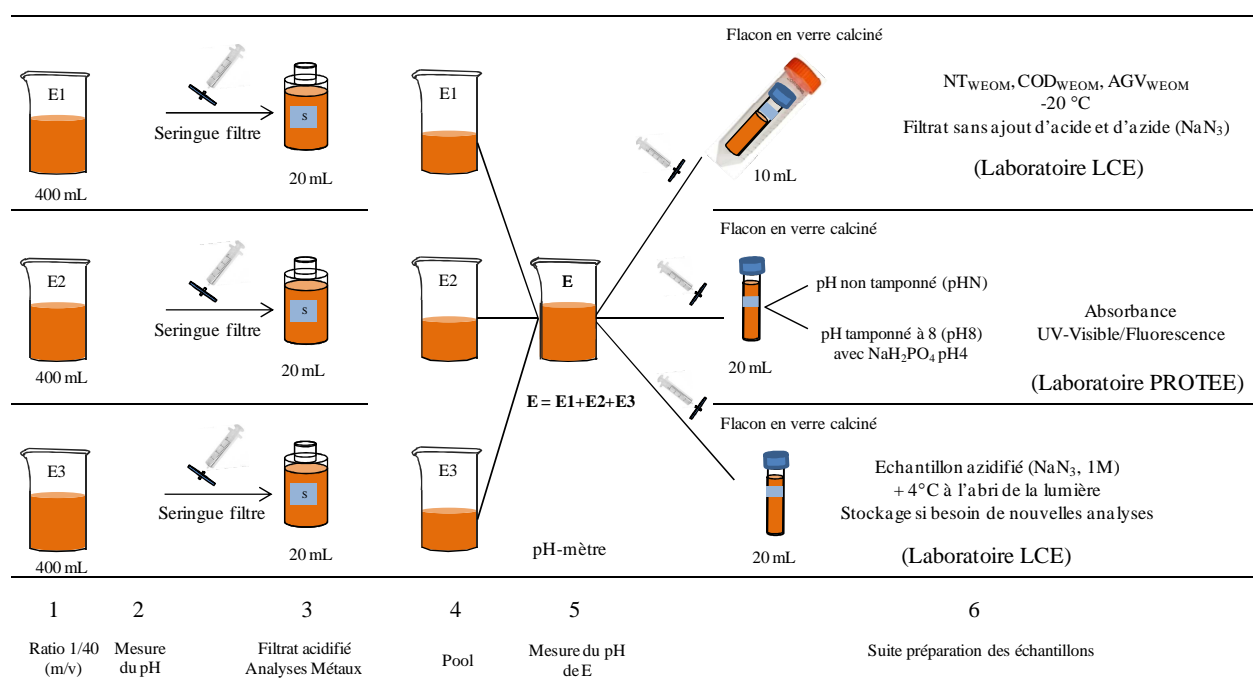


**Photographie 4** : Percolateur modifié de type Senseo et filtre échantillon en nylon.

## II-2- Filtration des extraits à l'eau

Les extraits obtenus après percolation des triplicats (E1, E2 et E3) sont filtrés sur des filtres de nitrate de cellulose de 0,45  $\mu\text{m}$  non traité par HCl (Sartorius stedim®). Tout d'abord, 20 mL de filtrat de chacun des extraits (triplicats) sont recueillis dans 3 flacons HDPE et sont conservés en mélange avec 1 % de  $\text{HNO}_3$  (200  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  supra pur (Merck) dans les 20 mL) et stockés à 4 °C pour les analyses de métaux extractibles à l'eau ( $M_{\text{WEOM}}$ ) par spectrométrie d'absorption en four graphite (GF-AAS) ou ICP-AES en fonction des concentrations et des métaux (Figure 8).

Les triplicats (E1 + E2 + E3) sont ensuite mélangés pour obtenir un échantillon composite (E) de 240 mL. Le composite, après filtration, est reparti dans trois flacons en verre préalablement calcinés à 450 °C pendant 4 h. Dans le premier flacon, 10 mL sont conservés à -20 °C pour les analyses des acides gras volatils ( $\text{AGV}_{\text{WEOM}}$ ), du carbone organique dissous ( $\text{COD}_{\text{WEOM}}$ ) et de l'azote total dissous ( $\text{NT}_{\text{WEOM}}$ ). Le deuxième flacon (20 mL) est dédié aux analyses absorbances et fluorescence UV-Vis (d'abord analyse de l'échantillon sans ajout de tampon au pH naturel (pHN) puis le pH de l'échantillon est ramené à pH=8 avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de sodium dihydraté ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pHN). Enfin, le dernier flacon (20mL) est azidifié par ajout de 200  $\mu\text{L}$  d'azide de sodium ( $\text{NaN}_3$ , Aldrich à 1 M) puis stocké à 4 °C à l'abri de la lumière pour y être analysé ultérieurement en cas de problèmes (Figure 8).



**Figure 8** : Extraction et préparation des échantillons pour analyse.

### ***II-3- Caractérisations physique et chimique***

#### **II-3-1- Teneur en eau**

La détermination de la teneur en eau a été réalisée selon la norme (NF-EN 12880, 2000). Les échantillons de compost (boues + déchets verts) ont été séchés dans une étuve ventilée (MEMMERT) à une température de 105 °C jusqu'à obtenir une masse constante. La teneur en eau est obtenue à partir de l'Equation 1 :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{(m_H - m_S) \times 100}{(m_H - m_V)} \quad \text{Equation 1}$$

Avec  $m_H$  : masse de la boîte avec le compost humide (g),

$m_S$  : masse de la boîte avec le compost sec (g),

$m_V$  : masse de la boîte vide (g).

Ce compost séché est ensuite broyé à 2 mm à l'aide d'un broyeur à couteaux (FRITSCH *Pulverisette 19*) et est conservé dans des flacons HDPE pour les analyses ultérieures. Ces échantillons constitueront le compost sec.

#### **II-3-2- Mesure du pH au 1/5<sup>ème</sup>**

La détermination du pH de la suspension aqueuse du compost a été réalisée selon la méthode standard (NF ISO 10390, 2005). Nous avons mélangé 10 g de compost séché à 45 °C avec 50 mL d'eau Milli-Q dans un tube en téflon selon le ratio compost (m) /eau (v) de 1/5. La suspension est agitée pendant 1 h à 150 rpm sur un agitateur orbital (Fisher Bioblock Scientific SM30B). Après agitation puis 2 h de décantation, le pH ( $\text{pH}_{1/5}$ ) a été mesuré avec un pH-mètre (Orion 2 Thermo Fisher). La mesure obtenue représente l'acidité active ou réelle de notre échantillon compost.

### ***II-4- Analyses de la matière organique extractible à l'eau (WEOM)***

#### **II-4-1- Concentration en carbone organique dissous ( $\text{COD}_{\text{WEOM}}$ )**

La détermination des teneurs en carbone organique dissous ( $\text{COD}_{\text{WEOM}}$ ) a été faite à l'aide d'un analyseur de carbone organique total ou COT-mètre Multi N/C 2100S avec le module liquide (Analytik Jena) qui utilise le principe de la combustion catalytique haute température. Le COT-mètre permet de mesurer le carbone total (CT) et le carbone inorganique (CI). Le COD est calculé à partir de l'Equation 2 :

$$CT - CI = \text{COD} \text{ (exprimé en mg/g)} \quad \text{Equation 2}$$



Un volume de 500  $\mu\text{L}$  d'échantillon a été utilisé pour l'analyse du carbone total (CT). La mesure du CT s'effectue par voie sèche dans un four à 750 °C sous flux d'oxygène (160  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) où la conversion des composés carbonés en  $\text{CO}_2$  gazeux ( $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ) se produit sur un lit catalytique pour oxyder toutes les molécules organiques. Le  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  est entraîné par le courant d'oxygène vers une cellule de détection par infrarouge non dispersif (NDIR) préalablement étalonnée avec une solution d'hydrogénéphthalate de potassium ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ). Des triplicats sont réalisés pour chaque mesure.

Pour le carbone inorganique (CI), le volume d'échantillon utilisé était de 500  $\mu\text{L}$ . Le CI est mesuré par voie humide par ajout d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 10 % chauffé à 80 °C sous flux d'oxygène jusqu'à la cellule de détection NDIR pour quantification. L'aire du pic obtenu permet de déterminer la concentration en carbone inorganique grâce à une droite d'étalonnage réalisée avec une solution d'hydrogénécarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), au minimum les mesures sont faites 3 fois dans le but d'obtenir un écart-type inférieur à 5 %.

A chaque série d'analyses, un standard de référence est ajouté dans la séquence de façon à vérifier la fiabilité des résultats obtenus.

### **II-4-2- Azote total extrait à l'eau ( $\text{NT}_{\text{WEOM}}$ )**

Le dosage de l'azote total extrait à l'eau ( $\text{NT}_{\text{WEOM}}$ ) sur les échantillons liquides se fait en simultané avec celui du  $\text{COD}_{\text{WEOM}}$  à l'aide du COT-mètre Multi N/C 2100S (Analytik Jena). Le  $\text{NT}_{\text{WEOM}}$  est dosé grâce à un détecteur de chimiluminescence (CLD) préalablement étalonné avec du sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et du nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ).

### **II-5- Carbone organique total (COT) et azote total Kjeldahl ( $N_{\text{TK}}$ )**

Toute la verrerie a préalablement été nettoyée au bain d'acide chlorhydrique (HCl) 1 % et rincée plusieurs fois à l'eau Milli-Q.

#### **II-5-1- Teneur en carbone organique total (COT) du compost sec**

Le carbone organique total du compost sec a été mesuré à l'aide d'un COT-mètre N/C 2100 S (Analytik Jena) avec le module solide. Ce dosage diffère du dosage en phase liquide (cf II-4-1) par la température du four et la méthode d'étalonnage du NDIR. Le dosage du carbone organique total se fait en deux étapes. La première étape est le dosage du carbone total (module TC). L'échantillon (200 mg) est introduit dans un four chauffé à 950 °C sous un flux d'oxygène. Le  $\text{CO}_2$  émis est quantifié par un NDIR préalablement étalonné avec du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) 12 % en carbone. La deuxième étape est le dosage du carbone inorganique (module IC). L'échantillon est mis en contact avec de l'acide phosphorique 40-45 % (volume 2 mL) et chauffé à 80 °C sous agitation à 500 rpm. Le  $\text{CO}_2$  émis issu du carbone inorganique est quantifié par un détecteur NDIR préalablement étalonné avec du  $\text{CaCO}_3$ . Le COT est obtenue en faisant la différence entre le carbone total et le carbone inorganique (Equation 3) :

$$CT - CI = COT \text{ (exprimé en \%)}$$

Equation 3

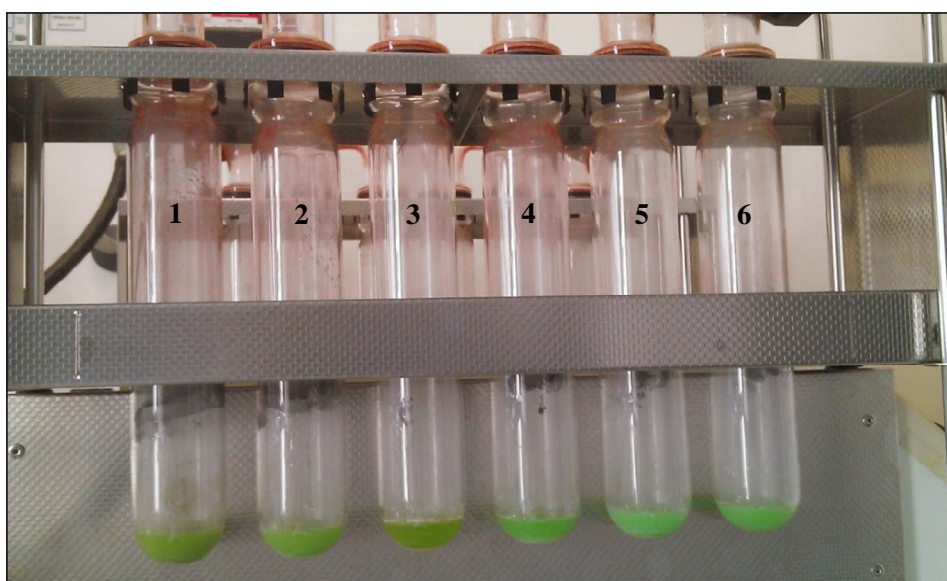
## II-5-2- Dosage de la teneur en azote total par la méthode de Kjeldahl(N<sub>TK</sub>)

L'azote total Kjeldahl a été mesuré sur des échantillons de compost sec selon la méthode AFNOR NF T 90-110. Le dosage de l'azote total Kjeldahl se décompose en plusieurs étapes : une minéralisation des échantillons, une distillation et une titration.

### II-5-2-1- Minéralisation

Dans un matras de Kjeldahl, 0,5 g (m<sub>éch</sub>) d'échantillon de compost ont été introduits, auxquels nous avons ajouté 2 g de catalyseur de minéralisation à base de sulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), de sulfate de cuivre (II) (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O) et du sélénium (Se) (p/p/p : 20/20/1). Nous avons ensuite ajouté 10 mL d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré et chaud avant d'homogénéiser. Le mélange devient noir.

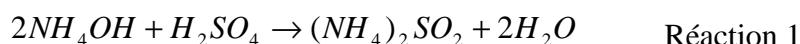
Les matras de Kjeldahl sont placés dans le digesteur (NTK SpeedDigester) installé sous une Sorbonne. Les matras sont fermés hermétiquement avec un col ayant la forme d'un entonnoir et assurant l'étanchéité qui est relié à une rampe d'aspiration de l'air, elle-même reliée au *Büchi Scrubber B-414* (appareil permettant d'absorber et de neutraliser les fumées acides produites dans les processus de digestion Kjeldahl). Les échantillons sont chauffés lentement jusqu'à ébullition c'est-à-dire jusqu'à l'apparition de fumées blanches qui se dégagent le long des parois du tube de verre. Le chauffage est correct si l'acide bouillant se condense au niveau des parois et du col du matras de Kjeldahl. Ensuite, la température augmente pendant une heure puis reste stable. Quand le mélange change de couleur passant du noir au blanc-verdâtre (Photographie 5), la minéralisation est alors terminée. L'azote organique a été transformé en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ion ammonium) et le carbone a été éliminé sous forme de CO<sub>2</sub> et l'hydrogène sous forme d'eau.



**Photographie 5 :** Support et les 6 matras contenant les différents minéralisats. Analyse d'azote par Kjeldahl.

### II-5-2-2- Distillation de l'ammoniac

Les matras de Kjeldahl contenant le minéralisat verdâtre sont placés sur l'appareil de distillation Büchi B-323. Un bécher avec 50 mL d'acide sulfurique (spécial azote,  $V_{H_2SO_4}$ ) à 0,05 M ( $C_{H_2SO_4}$ ) est placé de manière à récolter le distillat. Les étapes suivantes se déroulent automatiquement dans l'appareil. De l'eau osmosée (30 mL) est ajoutée à l'échantillon avec une agitation sous haute pression pour décrocher tout le culot qui se trouve au fond du matras, puis 60 mL de NaOH 32 % sont ajoutés. En milieu alcalin, les ions ammonium sont libérés par distillation sous forme de gaz ammoniac (Réaction 1) :



La solution vire au violet après ajout du NaOH. La distillation commence après une pause de 2 s et dure 7 min. La solution change de couleur peu à peu du violet au vert. Le gaz qui se dégage de la solution chaude contient de la vapeur d'eau et du gaz ammoniac qui sont ensuite condensés au contact d'un réfrigérant et envoyés par barbotage dans le bécher contenant l'acide sulfurique en excès (volume et titre connus). L'azote réduit va ainsi être retenu sous sa forme acide (Réaction 2) :



### II-5-2-3- Titration

Après distillation, le mélange distillat-acide sulfurique est titré par une solution de NaOH 0,1 M ( $C_{NaOH}$ ) en présence de rouge de méthyle (zone de virage pH 4,8). Cette méthode indirecte permet le dosage des  $H^+$  présents à cause de l'excès d'acide sulfurique (Equations 4 à 9). Le volume (mL) de solution de soude titré est noté ( $V_{NaOH Tit}$ ).

$$n_{NaOH} (mmol) = 2 \times n_{H_2SO_4 \text{ excès}} = V_{NaOH Tit} (mL) \times C_{NaOH} (mol.L^{-1}) \quad \text{Equation 4}$$

$$\text{D'où } n_{H_2SO_4 \text{ excès}} = \frac{V_{NaOH Tit} \times C_{NaOH}}{2} \quad \text{Equation 5}$$

$$n_{H_2SO_4 \text{ initial}} = V_{i H_2SO_4} \times C_{H_2SO_4} \quad \text{Equation 6}$$

$$n_{H_2SO_4 \text{ réagi}} = n_{H_2SO_4 \text{ initial}} - n_{H_2SO_4 \text{ Excès}} \quad \text{Equation 7}$$

$$n_{NH_3} (mol) = 2 \times n_{H_2SO_4 \text{ réagi}} \quad \text{Equation 8}$$

$$\text{et } M_{azote} = 14,01g.mol^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{Quantité N (g de N/g de compost)} = \frac{2 \times n_{H_2SO_4 \text{ réagi}} \times M_{azote}}{m_{éch}} = NTK \quad \text{Equation 9}$$

## ***II-6- Mesure des acides gras volatils (AGVs) par chromatographie ionique à haute performance (HPIC)***

Les acides gras volatils contenus dans les extraits à l'eau (par percolateur) de compost frais et secs ont été identifiés et quantifiés par chromatographie ionique à l'aide d'un système ICS-4000 capillary HPIC (Dionex), piloté par le logiciel de contrôle Chromeleon® (version 6.80).

Les quantités d'AGV sont ramenées en équivalent (eq) acétique. Par la suite, la distribution (répartition) des AGVs de chaînes carbonées contenant 1 à 6 carbones sera discutée ainsi que la quantité totale d'AGV ( $AGV_{WEOM}$ ) qui rassemble la somme des concentrations en AGV d'un échantillon.

## ***II-7- Teneurs en métaux : concentration pseudo-totale***

Les concentrations pseudo-totales en métaux dans les échantillons solides de compost ont été déterminées dans les solutions obtenues après minéralisation du mélange d'acides ( $HCl + HNO_3$ ) selon la norme NF ISO 11466 (1995). La minéralisation des échantillons a été réalisée avec un "Microwave Digestion System" Start D (Milestone). Il est constitué de deux générateurs de micro-ondes (magnétrons) qui génèrent des radiations. Le rotor est spécialement conçu pour la décomposition des échantillons difficiles à traiter et offre la possibilité de contenir 10 réacteurs (matras) pressurisés en céramique. Cette méthode permet la digestion des échantillons solides : filtres, sédiments, sols, composts, etc...

Avant de minéraliser les échantillons de composts, l'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec un matériau de référence certifié appelé (MRC ou CRM, certified reference material) de boues standardisées LGC-6181 (Affholder et al., 2014). Dans des matras en téflons, 0,25 g d'échantillon de compost sec broyé (0,20 mm) ont été dissous dans 3 mL d'acide chlorhydrique Trace Metal Grade (Fisher Chemical, HCl supra pur 35-38 %) et 6 mL d'acide nitrique Trace Metal Grade (Fisher Chemical,  $HNO_3$  supra pur 67-69 %).

Le programme pour la minéralisation du compost est présenté dans le Tableau 11.

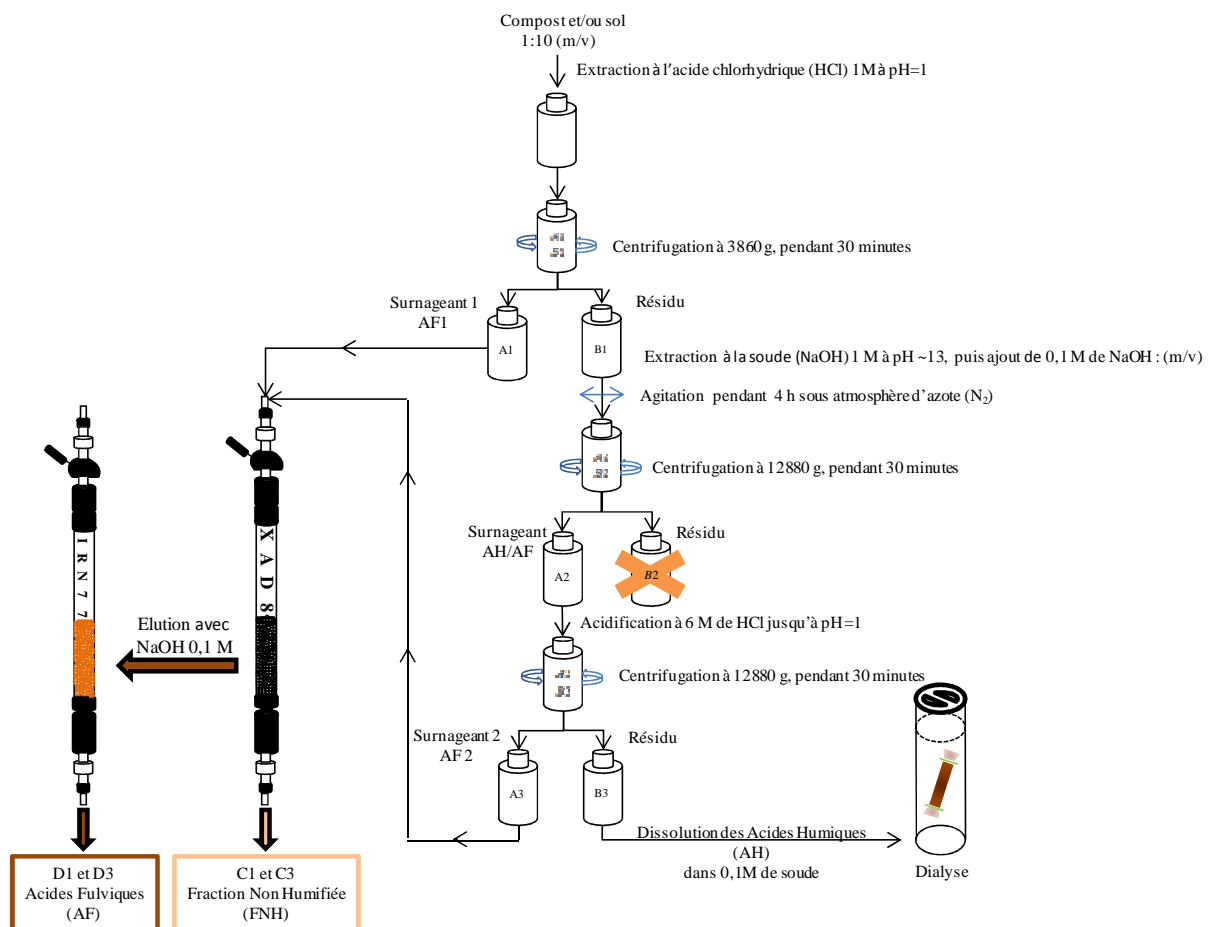
**Tableau 11** : Programme de minéralisation des échantillons de compost.

Etape	Temps (min)	Puissance (W)	Température (°C)
Montée de la température	15	1200	110
Stabilisation	5	1200	110
Montée de la température	8	1200	150
Stabilisation	10	1200	150
Montée de la température	5	1200	160
Stabilisation	5	1200	160
Refroidissement	30	0	30

Après minéralisation et refroidissement des tubes téflon, les minéralisats sont repris dans des fioles jaugées de 25 mL complétées avec de l'eau Milli-Q. Chaque solution a été filtrée à 0,45 µm dans des flacons HDPE (20 mL), puis le filtrat obtenu a été conservé à 4 °C à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse de métaux par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, JY2000 (HORIBA)). L'ICP-AES est une technique permettant la détermination de concentrations infimes (de l'ordre du ng/g) d'éléments dans des échantillons.

Remarque : La mise en solution des métaux par les acides (HCl + HNO<sub>3</sub>) est qualifiée de pseudo-totale car l'association de ces acides ne permet pas d'attaquer totalement les métaux liés à la structure silicatée. La dissolution totale de toutes les formes de l'élément que l'on veut doser, même les formes intégrées dans les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires tels que les minéraux argileux, les silicates, les carbonates, les oxydes, etc..., nécessite l'association de l'acide fluorhydrique (HF) et de l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) (Baize, 1997).

Nous avons choisi d'étudier uniquement les concentrations pseudo-totales en métaux par le fait que peu de silicates sont présents dans les composts et que les teneurs en métaux sont très faibles.



**Figure 9 :** Extraction des acides humiques et fulviques ainsi que de la fraction non humifiée (protocole IHSS).

## **II-8- Extraction des acides humiques et des acides fulviques : protocole IHSS**

Toute la verrerie utilisée lors des expériences est soigneusement nettoyée trois fois à l'eau Milli-Q (Millipore, 18 M $\Omega$ .cm à 25 °C), à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) 10 % trois fois puis rincée de nouveau avec de l'eau Milli-Q trois fois.

La séparation des acides humiques, des acides fulviques et des fractions non humifiées a été réalisée à partir du protocole IHSS pour l'extraction des substances humiques des sols (<http://www.humicsubstances.org/soilhafa.html>). Cette séparation est réalisée en fonction de leur solubilité différente selon le pH (Figure 9). Les extractions effectuées dans ce travail n'ont pas un caractère exhaustif (extraction de la totalité des substances humiques) mais un caractère qualitatif car une seule extraction a été effectuée pour chaque échantillon.

### **II-8-1- Extraction à l'acide chlorhydrique des acides fulviques**

Le compost (4 g) est mis en suspension dans une solution de HCl 1 M de pH = 1. L'ajout de la solution de HCl permet, si nécessaire, de détruire les carbonates de calcium (CaCO<sub>3</sub>) liés à l'échantillon. L'acidification permet également la précipitation des acides humiques (insolubles en milieu acide).

La suspension est agitée sur une table d'agitation orbitale (Fisher Bioblock Scientific SM30B) à une vitesse de 150 rpm, pendant 1 h afin d'homogénéiser l'ensemble. Après agitation, la suspension est centrifugée à 3 860 g pendant 30 min (Medifriger BL-S, JP Selecta) (Figure 9).

Cette première extraction permet de séparer le surnageant 1 noté A1 du résidu 1 noté B1. Le surnageant 1 correspond aux acides fulviques 1 (AF1) et sera purifié, avec la fraction AF2 extraite plus tard, par élution à travers une colonne contenant la résine XAD-8.

### **II-8-2- Obention du résidu 1 (B1) par l'hydroxyde de sodium**

Le résidu 1 (B1) est mis en suspension avec une solution de NaOH 1 M jusqu'à pH~13 puis complété avec du NaOH 0,1 M jusqu'à avoir un rapport final masse/volume de 1 g/10 mL (40 mL final). L'extraction avec une solution alcaline est connue pour son efficacité d'extraction de la matière organique (Cappuyns et Swennen, 2008). La suspension est agitée pendant 4 h avec un agitateur orbital à 150 rpm. L'agitation s'effectue sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>) pour éviter l'oxydation des substances humiques. En milieu alcalin, les acides humiques sont solubilisés. Après agitation, la suspension alcaline est laissée au repos pendant 14 h. La suspension a été centrifugée à 12 880 g pendant 30 min et nous avons récupéré le surnageant 2 (A2) qui contient les acides fulviques non extraits lors de la première étape et les acides humiques (AF/AH). Le but de la suite du protocole sera de séparer les acides fulviques et humiques contenus dans A2 et d'éliminer par la suite le résidu 2 (B2) de l'extrait 2 (Figure 8).

### II-8-3- Acidification du surnageant 2 (A2)

Les acides humiques, insolubles aux pH acides ( $\text{pH} < 2$ ), sont extraits par acidification du surnageant 2 (A2) (Figure 9) Nous avons ajusté le pH de A2 à 1 avec une solution de HCl 6 M, puis nous l'avons laissé au repos pendant 14 h. L'ajout de l'acide dans l'extrait a permis de séparer en deux fractions le surnageant 2. Ces fractions ont été centrifugées à 12 880 g pendant 30 min. Le culot (B3) de couleur brune contient les acides humiques et le surnageant 3 (A3) de couleur marron-jaune les acides fulviques solubilisés (Photographie 6).



**Photographie 6:** Extraction des acides fulviques (surnageant, AF2) et humiques (culot, B3).

### II-8-4- Purification du culot B3

Le précipité brun B3 contenant la fraction acide humique (Photographie 6) a été dissous en ajoutant 30 mL de NaOH 0,1 M (Photographie 7) (Figure 9). Après ajout du NaOH, la suspension est purifiée par dialyse (Maia et al., 2008 ; Milori et al., 2002) sur une membrane de porosité 100 Da qui permet d'éliminer les sels en excès employés tout au long de la manipulation. La dialyse à l'eau milli-Q (régulièrement renouvelée) prend fin quand l'eau de dialyse donne un résultat négatif au test des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) avec le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). Les  $\text{Cl}^-$  forment un précipité blanc au contact de  $\text{AgNO}_3$ .



**Photographie 7 :** Dissolution des acides humiques.

### II-8-5- Purification des acides fulviques (AF1 et AF2)

Le mélange des fractions AF1 et AF2 (Figure 9) est passé sur une colonne contenant de la résine XAD-8 (Amberlite). Tout ce qui n'est pas retenu sur la colonne constitue la fraction non humifiée (FNH : C1 et C3 provenant respectivement de AF1 et AF2). Pour éluer les acides fulviques retenus sur la résine XAD-8, une solution de NaOH 0,1 M est introduite dans la colonne. L'éluat ainsi obtenu est passé sur une colonne contenant une résine cationique IRN-77 (Amberlite) saturée en ions H<sup>+</sup>. Les H<sup>+</sup> vont remplacer les ions Na<sup>+</sup> liés aux acides fulviques de façon à récupérer après lyophilisation les acides fulviques (D1 et D3).

L'ensemble des extraits AHs (B3), AFs (D1 + D3) et FNHs (C1 + C3) a été lyophilisé. Cette lyophilisation permet de conserver les échantillons et de les utiliser ultérieurement pour diverses analyses fines.

### II-9- Composition élémentaire des substances humiques

La détermination de la teneur en carbone (CT) et en azote (NT) des substances humiques a été faite sur les extraits obtenus avec le protocole IHSS (II-8-5) préalablement lyophilisés de façon à obtenir une poudre. Les teneurs en CT et NT ont été obtenues par combustion totale des échantillons solides des acides humiques (AHs) et des acides fulviques (AF) à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS Flash 2000 (*ThermoFisher*).

## III- Analyses spectrophotométriques

La matière organique extraite à l'eau (WEOM) peut être caractérisée par son absorbance dans le domaine UV-Vis et sa capacité à émettre de la fluorescence UV-Vis à pHN ou à pH8. Cette partie décrit les paramètres et le traitement des mesures de l'absorbance et de la spectrométrie de fluorescence. Si le pH n'a pas une grande importance sur l'absorbance, il peut en avoir une sur la fluorescence. C'est pourquoi les mesures de fluorescence ont été faites à pH d'extraction pHN et à pH8.

### III-1- Spectrophotométrie d'absorbance UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible est une technique quantitative et qualitative complémentaire de la fluorescence permettant de mesurer l'absorbance d'un échantillon aqueux. Le principe est basé sur la/les transition(s) électronique(s) que subissent des molécules/ions exposé(e)s à l'énergie issue du rayonnement des photons. L'absorbance ainsi enregistrée est une fonction logarithmique de la transmittance ( $\frac{I}{I_0}$ ) selon l'Equation 10 :

$$A_\lambda = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_\lambda \times l \times c \quad \text{Equation 10}$$



Avec  $I$  : intensité lumineuse traversant l'échantillon

$I_0$  : intensité lumineuse traversant l'échantillon de référence

$\varepsilon_\lambda$  : coefficient d'extinction molaire (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )

$l$  : distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve, en cm)

$c$  : concentration molaire de la solution (en  $mol.L^{-1}$ ).

Les mesures ont été réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-1800 (Shimadzu) équipé d'un système photométrique à double faisceau optique. Les spectres d'absorbance UV-Vis des extraits après percolation sont obtenus avec un balayage de longueur d'onde de 200 à 800 nm, avec une précision et un incrément de 0,1 nm, dans des cuves en quartz (qualité QS, 1 x 1 x 4 cm). Deux mesures sont réalisées : avec l'extrait brut à pHN et avec l'extrait dilué au 1/2 avec un tampon  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  pH8. Les spectres d'absorbance obtenus ont permis de calculer les rapports des indices  $E_2/E_3$  WEOM,  $E_4/E_6$  WEOM,  $E_{ET}/E_{BZ}$  WEOM et le  $SUVA_{254}$  WEOM. Les mesures de l'absorbance aux longueurs d'onde 254 nm et 280 nm,  $\varepsilon_{254}$  et  $\varepsilon_{280}$ , sont couramment utilisées par plusieurs auteurs pour caractériser la matière organique dissoute (Chen et Bada, 1994 ; Weishaar et al., 2003). Ces longueurs d'onde (254 et 280 nm) sont spécifiques aux systèmes conjugués. Toutefois des interférences avec certaines espèces minérales sont signalées. C'est le cas des ions nitrates qui peuvent absorber en UV à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm (Achour, 2008). C'est pour cela que j'utilise le  $SUVA_{254}$ .

### III-1-1- Indice $SUVA_{254}$ (Specific UV Absorbance)

Le  $SUVA_{254}$  est le rapport de l'absorbance de la lumière ultraviolette de longueur d'onde  $\lambda$  (habituellement à 254 nm) par la concentration en  $COD_{WEOM}$  dans l'extrait aqueux que l'on multiplie par la largeur de la cuve (Świetlik et Sikorska, 2005). L'indice  $SUVA_{254}$  est calculé selon l'Equation 11 (Pifer et Fairey, 2012 ; Weishaar et al., 2003 ; Shishua et al., 2016) :

$$SUVA_{254} (L.mg_c^{-1}.m^{-1}) = \frac{ABS_{254}}{l \times [COD]} \times 100 \quad \text{Equation 11}$$

Avec  $ABS_{254}$  : absorbance UV mesurée à 254 nm

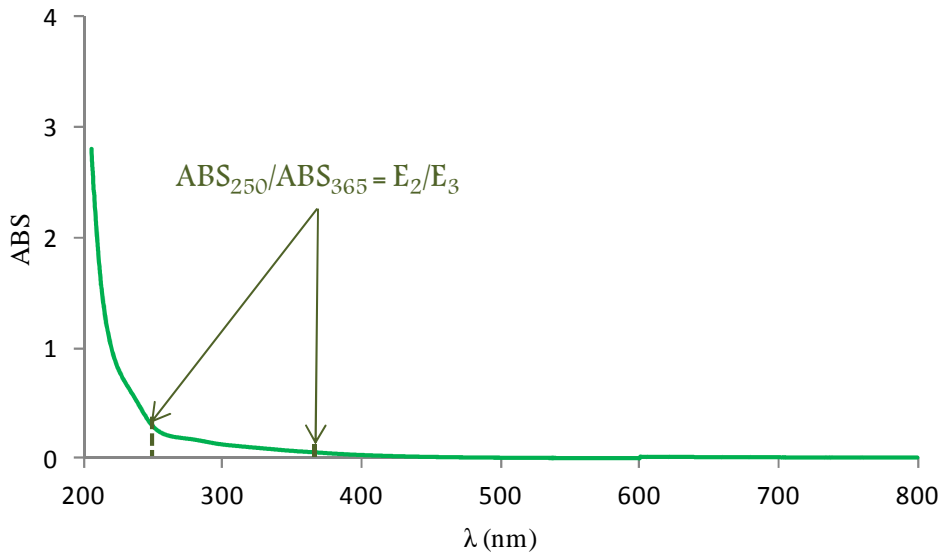
$l$  : largeur de la cuve (en cm,  $l = 1$  dans notre cas)

$COD$  : carbone organique dissous (en  $mg_C.L^{-1}$ )

L'indice  $SUVA_{254}$  augmente avec l'aromaticité, l'hydrophobicité et le poids moléculaire de la matière organique en solution (François et al., 2006 ; Labanowski, 2004). La valeur du  $SUVA_{254}$  est corrélée au poids moléculaire de la matière organique naturelle (Johnson et al., 2002). Le  $SUVA_{254}$  fournit également une valeur quantitative de la teneur en composés aromatiques par unité de concentration du carbone organique en solution (Karanfil et al., 2002 ; Shishua et al., 2016).

### III-1-2- Indice $E_2/E_3$

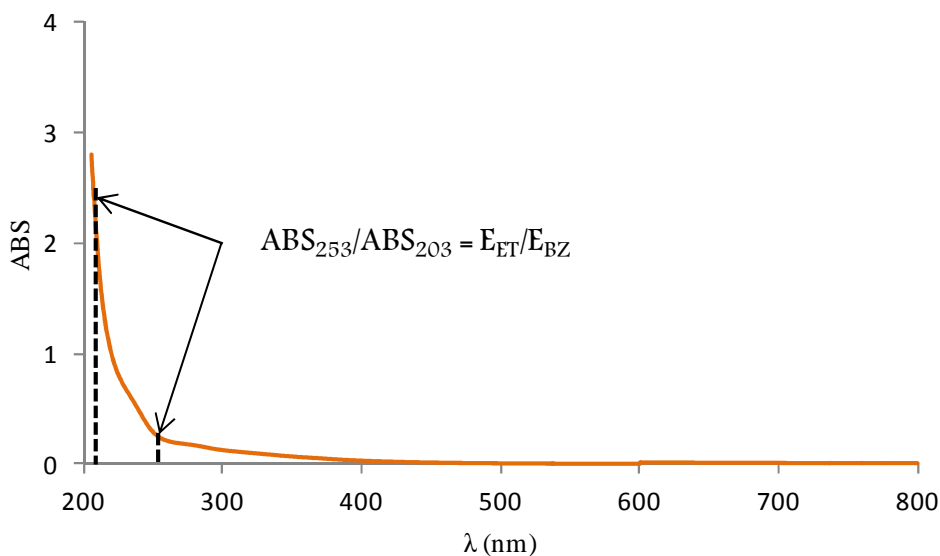
L'indice  $E_2/E_3$  représente le rapport des absorbances à 250 et 365 nm (Figure 10). Cet indice  $E_2/E_3$  est calculé par plusieurs auteurs (Hautala et al., 2000 ; Thomsen et al., 2002 ; Soriano-Disla et al., 2010). Le rapport  $E_2/E_3$  est lié à la taille moléculaire et au degré d'aromaticité de la matière organique (Peuravuori et Pihlaja, 1997), augmente quand l'aromaticité et quand la taille moléculaire des substances humiques diminuent (Rocha et al., 1999).



**Figure 10** : Indice  $E_2/E_3$ .

### III-1-3- Indice $E_{ET}/E_{BZ}$

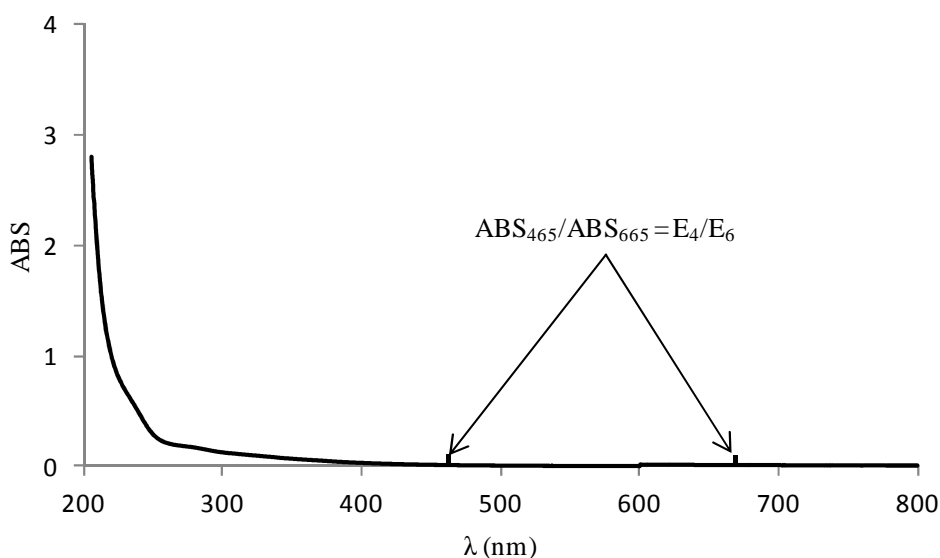
L'indice  $E_{ET}/E_{BZ}$  (Figure 11) est le rapport de l'absorbance à 253 ( $E_T$ ) et à 203 nm ( $B_Z$ ) avec  $E_T$  traduisant le transfert d'électrons de type  $\sigma$  et  $B_Z$  les sites de type benzénique a été calculé (Korshin et al., 1997). Cet indice permet de déterminer le degré et la nature possible des substitutions aromatiques ou aliphatiques des composés organiques dans l'échantillon (Fuentes et al., 2006 ; Fuentes et al., 2016).



**Figure 11** : Indice  $E_{ET}/E_{BZ}$ .

### III-1-4- Indice $E_4/E_6$

Le rapport  $E_4/E_6$  (Figure 12) correspond au rapport des absorbances à 465 et 665 nm. Ces valeurs fournissent des informations sur la taille et le poids moléculaire pour  $E_4$  et le degré de condensation aromatique et de polymérisation pour  $E_6$  (Chen et al., 2003 ; Fuentes et al., 2006). Un rapport  $E_4/E_6$  inférieur à 5 indique la prédominance des acides humiques et un rapport  $E_4/E_6$  supérieur à 5 indique la prédominance des acides fulviques (Achour, 2008).



**Figure 12** : Indice  $E_4/E_6$ .

### III-2- Spectrophotométrie de fluorescence

#### III-2-1- Mesure de la fluorescence 2D

Les propriétés de la matière organique extraite à l'eau ont également été déterminées en mesurant pour chacun des indices, Kalbitz et al. (1999), Milori et al. (2002), Mounier et al. (1999) et Zsolnay et al. (1999), les spectres de fluorescence 2D correspondants avec les paramètres indiqués dans le Tableau 13.

L'avantage des indices de fluorescence consiste en leur rapidité de mesure par rapport à la mesure d'une MEEF. Toutefois, tout comme dans le cas du peak-picking, ils souffrent d'interférence en cas de recouvrement spectral dans les relances et d'effet d'écran. Il est donc important de bien vérifier et d'éliminer le cas échéant toute trace de non linéarité.

**Tableau 12:** Paramètres d'acquisition des différentes mesures.

	Fluorescence 2D				
	Fluorescence 3D	Milori	Kalbitz	R <sub>(a, c)</sub>	Zsolnay
Spectre	-	Emission	Synchrone	Excitation	Fluorescence
Vitesse Scan (nm.min <sup>-1</sup> )	2400	240	240	240	240
P.M voltage (V)	700	700	700	700	700
Début $\lambda_{ex}$ (nm)	200	465	200	200	240
Fin $\lambda_{ex}$ (nm)	600	-	600	500	-
Intervalle $\lambda_{ex}$ (nm)	5	5	5	2	5
Fente Excitation (nm)	5	5	5	2,5	5
Début $\lambda_{em}$ (nm)	200	460	255	420	200
Fin $\lambda_{em}$ (nm)	800	650	655	-	800
Intervalle $\lambda_{em}$ (nm)	5	1	2	2	1
Fente Emission (nm)	5	5	2,5	2,5	5

#### III-2-2- Mesure de la fluorescence 3D et traitement PARAFAC

Les propriétés de fluorescence ont été analysées par un spectrofluorimètre FL-4500, (Hitachi) équipé d'une lampe xénon et d'un passeur d'échantillon contenant 16 positions. En balayant des longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{Ex}$ ), l'intensité de fluorescence est enregistrée en fonction des longueurs d'émission ( $\lambda_{Em}$ ) grâce à un photomultiplicateur. Le signal de fluorescence est corrigé de l'intensité incidente pour tenir compte de la fluctuation d'énergie de la source en fonction des longueurs d'onde et du temps.

En milieu dilué, la fluorescence répond à l'Equation 12 :

$$I_F(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = K \times I_0(\lambda_{ex}) \times \varepsilon \times \phi_F(\lambda_{em}) \quad \text{Equation 12}$$

Ainsi, dans un milieu dilué, les intensités de fluorescence ( $I_F(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ ) sont proportionnelles à l'intensité incidente ( $I_0(\lambda_{ex})$ ), au coefficient d'extinction molaire ( $\varepsilon$ ) et au rendement quantique  $\phi_F(\lambda_{em})$  (K : constante). L'analyse des échantillons a été faite grâce à l'établissement de matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF). Les paramètres opérationnels sont regroupés dans le Tableau 12. Nous avons utilisé une tourelle pouvant contenir 16 cuves. Les cuves utilisées sont des cuves miroitées en quartz ce qui permet d'augmenter la sensibilité en dirigeant les longueurs d'onde d'excitation vers l'échantillon et les longueurs d'onde d'émission vers le détecteur. En présence d'effet d'écran, la correction se fait par la méthode de l'absorbance (Ohnon et al., 2002 ; Stedmon et al., 2003 ; Murphy et al., 2006) et de la dilution (Luciani, 2007 ; Luciani et al., 2009), la fluorescence répond aux Equations 13 et 14.

$$I_C = I_0 = I_A \times 10^{A\lambda} \quad \text{Equation 13}$$

$$L(j, k) = \left( \frac{(pI_{3Dp}(j, k))^p}{I_{3D}(j, k)} \right)^{\frac{1}{p-1}} \quad \text{Equation 14}$$

**Tableau 13 :** Les différents types de fluorophores et les couples Ex/Em correspondants.

Description	Appellation	$\lambda_{Ex}$ (nm)	$\lambda_{Em}$ (nm)	Références
Acide fulvique du sol	D	390	509	Stedmon et al. (2003)
Acide fulvique du sol	E	455	521	Stedmon et al. (2003)
Fulvic-like		320-340	410-430	Baker (2001 et 2002), Berkovic et al. (2013)
Humic-like		370-390	460-480	Baker (2001 et 2002)
UV-Humic like	A, $\alpha'$	260	380-460	Coble (1996), Parlanti et al. (2000), Stedmon et al. (2003)
Visible Humic like	C, $\alpha$	320-360	420-460	Coble (1996), Parlanti et al. (2000), Stedmon et al. (2003)
Marine Humic-Like	M	290-310	380-420	Coble (1996), Parlanti et al. (2000), Stedmon et al. (2003)
Protein-like (tyrosine)	B	270-280	300-340	Coble (1996), Parlanti et al. (2000)
Protein-like (tryptophane)	T	275	340	Coble (1996), Parlanti et al. (2000), Baker (2001 et 2002), Stedmon et al. (2003)

Chaque échantillon obtenu par extraction WEOM avec le percolateur est directement analysé brut (pHN, N pour "naturel") et dilué au 1/2 (pH8) après avoir fait la mesure d'absorption UV-Vis dans la même cuve. Nous avons choisi d'utiliser les échantillons bruts mais aussi ramenés à pH8 après dilution au 1/2 de façon à avoir un pH fixe car les spectres d'émission de fluorescence peuvent dépendre du pH de l'échantillon (White, 1958). Matthews et al. (1996) ont démontré que l'intensité de fluorescence augmente avec le pH en faisant varier le pH de leurs extraits de coraux. Patel-Sorrentino et al. (2002) ont également montré que pour les fluorophores A et C, il y a augmentation de l'intensité de fluorescence avec le pH. Pour nos échantillons bruts, le pH varie entre 7,4 et 9. Si nous prenons en compte les écarts observés pour le fluorophore A, qui est celui qui est le plus impacté par le pH, selon Patel-Sorrentino et al. (2002), entre pH6 et pH8, ainsi qu'entre pH8 et pH10, il y a en moyenne une différence d'intensité d'environ 5 et 3,5 % respectivement. Il faut donc s'attendre à des différences de cet ordre pour notre étude entre pH8 et pHN. Afin de s'affranchir des variations d'intensité de fluorescence liées au pH, les échantillons ont été amenés à un pH identique (pH8).

Les matrices obtenues ont été traitées par le programme Progmeef développé par R. Redon du Laboratoire PROTEE qui fonctionne dans un environnement MATLAB. Ce logiciel est basé sur l'algorithme CP/PARAFAC (Canonical Polyadic/PARAllel FACtor analysis, Luciani et al., 2008 ; Stedmon et Bro, 2008), procédé de décomposition trilineaire des MEEFs qui facilite l'identification et la quantification des composants indépendants (Murphy et al., 2013). Nous avons passé les échantillons bruts (pHN) et dilués (pH8) avec le but d'éliminer l'effet d'écran lors du traitement CP/PARAFAC. En effet, deux types d'effet d'écran existent : l'effet d'écran primaire quand les concentrations sont élevées ce qui diminue de façon exponentielle l'intensité de la lumière d'excitation, et l'effet d'écran secondaire quand un fluorophore absorbe une partie de la fluorescence émise par un autre fluorophore. En utilisant les 2 spectres (brut et dilué au 1/2) et avec la méthode de correction des effets d'écran par dilution mise au point par Luciani, (2007) et reprise dans Luciani et al. (2009), nous avons pu éliminer cet effet. La comparaison des 2 MEEFs (brut et diluée) permet de détecter rapidement s'il y a un effet d'écran. En effet, en présence d'un effet d'écran, la dilution n'entraîne pas une diminution des intensités par le facteur de dilution, il faut alors procéder à une correction. Un autre problème est la diffusion de Rayleigh et aussi de Raman dont les pics sont toujours présents dans les MEEFs mais n'étant pas sur le modèle trilineaire, ils ne peuvent pas être traités par CP/PARAFAC. Il faut donc éliminer ces pics de diffusion préalablement à l'analyse. Ceci se fait par suppression du signal pour le Rayleigh et une élimination par extrapolation suivant la méthode de Zepp et al. (2004) pour le Raman.

Le nombre de composants est choisi de 2 à 6, en entrant ces valeurs, CP/PARAFAC calcule un pourcentage appelé CORCONDIA (CORE CONSistency DIAGNOSTIC) qui permet d'estimer la qualité de séparation des contributions spectrales. Quand le nombre de composants donne un CORCONDIA supérieur à 60 %, ce nombre est choisi comme le nombre correct de fluorophores (Zhao, 2011).

Le spectre fluorimétrique 3D de la matière organique dissoute peut aussi être interprété par le positionnement du maximum des pics qui sont désignés par des lettres (Tableau 10) et qui correspondent à des longueurs d'onde d'Excitation ( $\lambda_{Ex}$ ) et d'Emission ( $\lambda_{Em}$ ) pour différents types de composantes (Coble, 1996) et des bandes majeures de

fluorescence  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (Parlanti et al., 2000). L'observation des matrices d'excitation et d'émission appelée "peak-picking" des pics de fluorescence est une méthode couramment utilisée pour analyser les MEEFs (Coble, 1996). L'intensité des pics de fluorescence peut être comparée à travers l'ensemble des fluorophores présents dans la solution (Coble, 1996 ; Baker, 2001 ; Ohno et al., 2006 ; Henderson et al., 2009 ; Kwalczuk et al., 2009 ; Wu et al., 2012 ; Ferretto et al., 2014). Cette méthode rapide souffre toutefois du problème de recouvrement des spectres. Ce recouvrement entraîne parfois des erreurs d'interprétation, en particulier, en présence d'effet d'écran interne, la position et l'intensité sont déplacés (Luciani, 2007).

### **III-2-2-1- Spectre tridimensionnel des différents fluorophores**

Une autre façon d'utiliser le traitement CP/PARAFAC est la technique par intégration régionale de fluorescence (Figure 13). Cette technique quantitative est couramment utilisée par plusieurs auteurs (Chen et al., 2003 ; Yu et al., 2011 ; Zhou et al., 2012 ; Pype et al., 2013).

Chen et al. (2003) ont défini cinq régions à partir des matrices d'excitation-émission de fluorescence délimitées par des longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) :

- ✓ la Région I avec  $\lambda_{ex}$  : 200-250 nm et  $\lambda_{em}$  : 280-330 nm correspond aux protéines aromatiques I
- ✓ la Région II avec  $\lambda_{ex}$  : 200-250 nm et  $\lambda_{em}$  : 330-380 nm correspond également aux protéines aromatiques II
- ✓ la Région III avec  $\lambda_{ex}$  : 200-250 nm et  $\lambda_{em}$  : 380-550 nm correspond aux acides fulviques
- ✓ la Région IV avec  $250 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 400 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em}$  : 280-380 nm correspond aux sous-produits solubles de type microbien
- ✓ la Région V  $250 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 400 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em}$  : 380-550 nm correspond aux acides humiques.

Yang et al. (2008) ont regroupé les cinq régions définies par Chen et al. (2003) de la manière suivante :

- ✓ les protéines aromatiques : Région I et II avec  $\lambda_{ex} < 250 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} < 380 \text{ nm}$
- ✓ les acides de type fulvique : Région III avec  $\lambda_{ex} < 250 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} > 380 \text{ nm}$
- ✓ les sous-produits microbiens solubles y compris des composés de type tyrosine, tryptophane et protéines : Région IV avec  $250 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 280 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} < 380 \text{ nm}$
- ✓ les acides de type humique : Région V avec  $\lambda_{ex} > 250 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} > 380 \text{ nm}$ .

A partir de l'intensité de fluorescence des différentes régions, il est possible de déterminer les équations (Equations 15 à 19) des volumes d'aire normalisés ( $\phi_{i,n}$ ) et du pourcentage de fluorescence ( $P_{i,n}$ ) calculée selon la méthode d'intégration proposée par Chen et al. (2003). Elle est utilisée non seulement pour quantifier les changements relatifs au niveau

des MEEFs mais aussi pour la comparaison des différents spectres de fluorescence (Moral et al., 2009).

$$FM_i = \left( \frac{(\Delta\lambda_{ex} \times \Delta\lambda_{em})_i}{(\Delta\lambda_{ex} \times \Delta\lambda_{em})_G} \right)^{-1} \quad \text{Equation 15}$$

$$\phi_{i,n} = \left( \frac{(\Delta\lambda_{ex} \times \Delta\lambda_{em})_i}{(\Delta\lambda_{ex} \times \Delta\lambda_{em})_G} \right)^{-1} \times \phi_{i,n} \quad \text{Equation 16}$$

$$\phi_{i,n} = FM_i \times \phi_{i,n} \quad \text{Equation 17}$$

$$\phi_{G,n} = \sum_{i=1}^5 \phi_{i,n} \quad \text{Equation 18}$$

$$P_{i,n} = \frac{\phi_{i,n}}{\phi_{G,n}} \times 100 \quad \text{Equation 19}$$

avec p : le pourcentage des régions

FM : facteur de multiplication,

$\phi_{i,n}$  : volume d'intensité de fluorescence pour chaque région,

$\phi_{G,n}$  : volume cumulé,

i : correspond à la réponse de chaque région,

n : nombre de région.



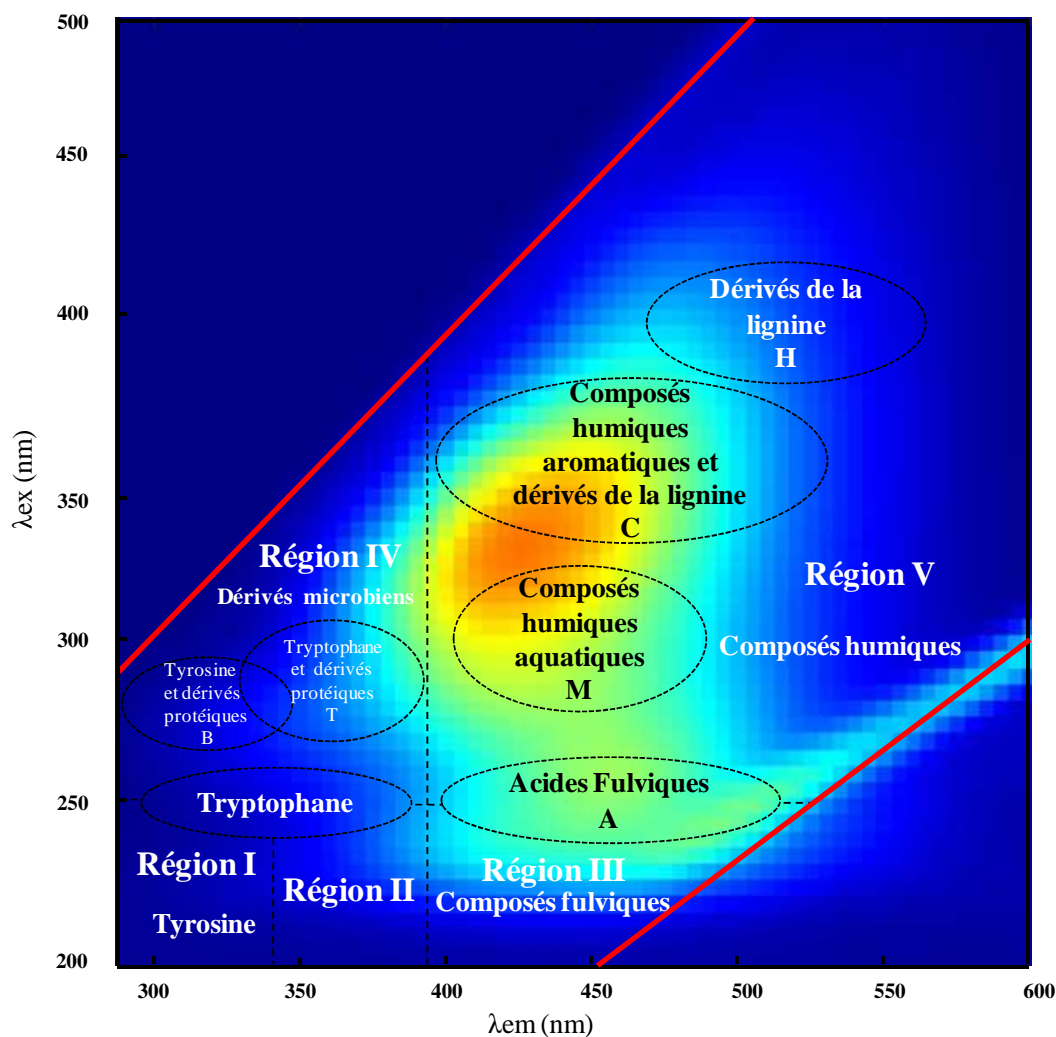
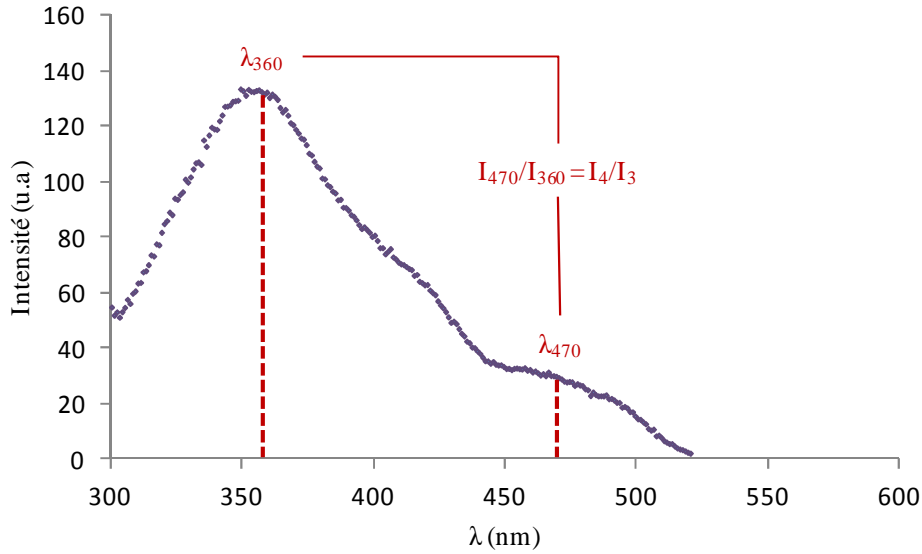


Figure 13 : Spectre tridimensionnel des différents fluorophores.

### III-2-2-2- Indice de Kalbitz

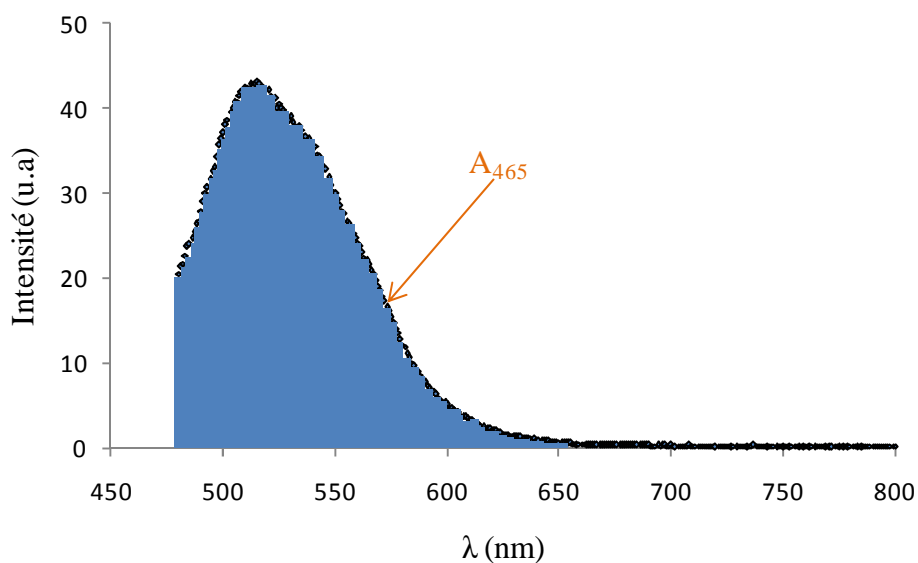
Kalbitz et al.(1999) ont proposé de réaliser un spectre synchrone sur une gamme de longueur d'ondes de 300 à 520 nm en balayant simultanément à la fois les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, tout en gardant un écart de longueur d'onde constant de 25 nm. Ce spectre synchrone permet de déterminer le degré de polycondensation ou d'humification des substances humiques en faisant le rapport de deux pics à 360 et 400 nm ou 470 et 360 nm en émission. Parmi les différents rapports proposés par les auteurs, nous avons choisi le rapport d'intensité de fluorescence  $I_{470}/I_{360}$  pour nos résultats (Figure 14).



**Figure 14 :** Indice de Kalbitz.

### III- 2-2-3-Indice de Milori

La méthode proposée par Milori et al. (2002) désigne l'aire du spectre de fluorescence obtenue par excitation de l'échantillon aux longueurs d'onde correspondant au bleu (465 nm), c'est la surface ( $A_{465}$ ) des spectres pour les plages de longueur d'onde d'émission de 460 à 650 nm et pour de longueur d'ondes d'excitation à 465 nm (Maia et al., 2008 ; Fuentes et al., 2006). Pour l'indice de Milori paramètre de mesure voir, Tableau 11, l'intégration du spectre de fluorescence de longueur d'onde d'émission a été déterminée en utilisant la plage 460 à 650 nm (Figure 15).



**Figure 15 :** Indice de Milori.

#### III-2-2-4- Indice $R_{(a,c)}$

La méthode  $R_{(a,c)}$  proposée par Mounier et al. (1999) permet de calculer le degré d'humification à partir du rapport des fluorophores de type A pour des longueurs d'ondes d'excitation/émission respectives 260/420 nm et de type C pour des longueurs d'ondes d'excitation/émission 350/420 nm (Figure 16). Les composés de type A et C présentent des caractéristiques qui les rapprochent respectivement des acides fulviques et des acides humiques.

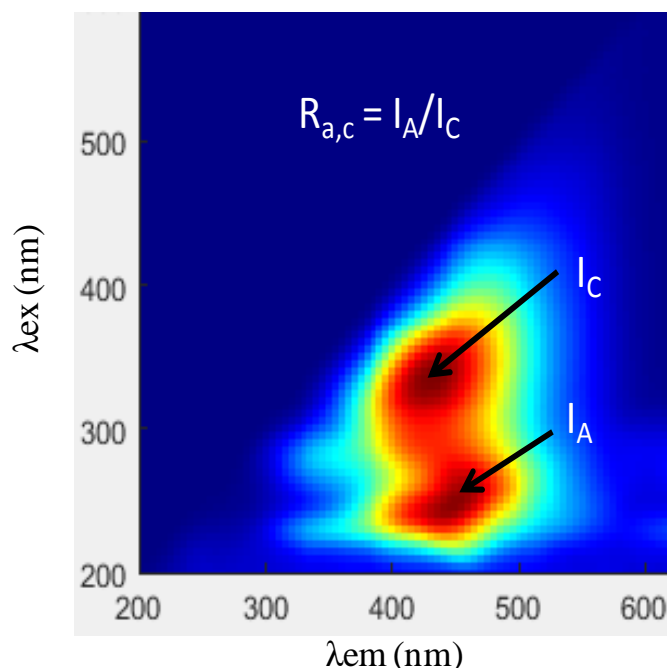


Figure 16 : Indice  $R_{a,c}$ .

#### III-2-2-5- Indice de Zsolnay

La méthode proposée par Zsolnay et al.(1999) fixe à mesurer des aires sur les spectres d'émission d'un échantillon avec une excitation de 240 nm. Ces spectres ont été obtenus sur une plage de longueurs d'onde d'émission de 200-800 nm. Le calcul du degré d'humification a été déterminé en faisant le rapport des intégrations du dernier quart pour les longueurs d'onde d'émission 570-641 nm ( $A_4$ ) et du premier quart pour les longueurs d'onde d'émission 356-432 nm ( $A_1$ ) (Figure 17). Ainsi le rapport  $A_4/A_1$  peut être utilisé comme un degré d'humification (Zsolnay et al., 1999 ; Milori et al., 2002). En effet, la méthode proposée par Zsolnay permet d'estimer le degré d'humification de la matière organique ce qui peut être considéré comme un indicateur de la biodisponibilité de cette matière organique. En revanche, la matière organique fortement humifiée est moins instable et donc va persister dans le compost plus longtemps que des substances possédant un degré d'humification plus faible (Birdwell et Engel, 2009). C'est également une mesure de degré d'humification étant donné que les

substances humiques qui se condensent progressivement auront des spectres d'émission évoluant vers des longueurs d'onde plus grandes (Senesi et al., 1991).

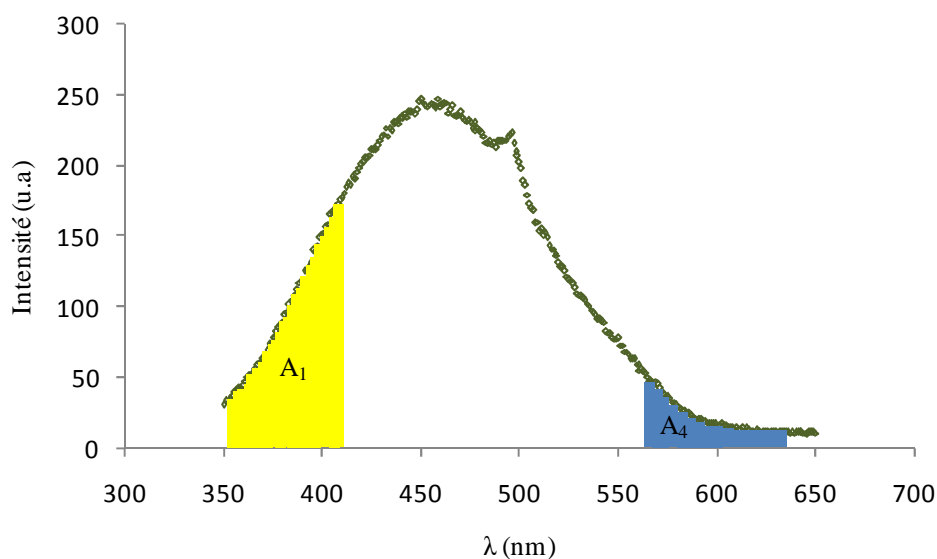


Figure 17 : Indice de Zsolnay.

### III-3- Spectrophotométrie de fluorescence induit par laser

Les échantillons secs de compost (0,5 g) ont été analysés par un spectrofluorimètre induit par laser (FIL). La gamme de mesure pour l'émission est de 420 à 800 nm pour une longueur d'onde d'excitation laser de 405 nm. L'intensité maximale d'émission était de 4000 points et le temps d'intégration 300 ms (Milori et al., 2006). Le calcul du degré d'humification ( $H_{FIL}$  ou en  $H_{LIF}$  en anglais) a été déterminé en faisant le rapport entre l'aire du spectre d'émission et le pourcentage en carbone en masse de l'échantillon (Milori et al., 2006 ; González Pérez et al., 2006 ; González-Pérez et al., 2007 ; Martins et al., 2011).

L'avantage de cette mesure est qu'elle utilise le solide directement sans autre préparation que le séchage et le broyage. L'échantillon est transformé sous forme de pastille de 0,5 g. La spectrométrie de fluorescence induit par la laser (LIF) peut être considérée comme une méthode rapide et non-destructive pour l'analyse de la matière organique (Milori et al., 2006 ; González-Pérez et al., 2006 ; Martins et al., 2011).

### III-4- Analyses statistiques

#### III-4-1- Les corrélations

Les corrélations ont été calculées avec MATLAB entre les différents paramètres obtenus à pHN et pH8 en séparant les 3 sites ainsi que les échantillons frais et secs. La significativité des corrélations a été vérifiée grâce à la table du coefficient de Pearson avec un degré de liberté (ddl) de 10 pour CP et CS (ddl = n-2 avec n, le nombre d'observations

correspondant à 12 dates de prélèvements pour CP et CS) et un ddl de 8 pour PF (10 dates pour PF). Ceci nous a permis de définir les valeurs seuils des coefficients de corrélation pour avoir un risque  $\alpha$  de 5 % ( $p < 0,05$ ) et 1 % ( $p < 0,01$ ). Ces valeurs seuils correspondent à 0,576 et 0,7079 pour un ddl de 10 pour 5 % et 1 % respectivement (sites CP et CS). Elles sont de 0,6319 et 0,7646 pour un ddl de 8 pour 5 % et 1 % respectivement (site PF).

### III-4-2- Les analyses en composantes principales

Des analyses en composantes principales (ACP) ont également été réalisées avec MATLAB entre les différents paramètres obtenus à pHN et pH8 en séparant les 3 sites ainsi que les échantillons frais et secs. Des cercles des corrélations ont été obtenus. Ils contiennent les différentes variables étudiées et permettent de savoir à quoi les axes principaux correspondent. En effet, dans le cercle des corrélations, la (ou les) variable(s) proche(s) de l'axe et proche(s) du cercle permettent d'expliquer l'axe. Ensuite avec le graphe de répartition des prélèvements et en connaissant la signification des axes, des hypothèses peuvent être émises quant à la pertinence de telle ou telle variable dans notre étude.

### III-4-3- La régression des moindres carrés partiels (PLS)

Nous avons utilisé la régression PLS pour déterminer le temps de "maturation" des composts en fonction des variables mesurées. Le temps étant une variable fondamentale concernant la qualité et la maturation du compost, il est important d'évaluer cette variable par l'ensemble des mesures développées. L'évolution de la matière organique au cours du temps étant difficilement maîtrisable, il nous est apparu opportun d'étudier la variabilité des composts par un modèle de régression non linéaire. Comme les matrices de mesures comportent un nombre moins important d'échantillons que de paramètres mesurés et que certains paramètres sont très corrélés, un modèle de régression linéaire classique qui fait appel à l'inversion de matrices, qui dans notre cas sont mal conditionnées, n'a pas été retenu.

Nous avons fait appel à un modèle de régression PLS (Partial Least Square Regression, Tenenhaus (1998)) qui traite ce genre de matrices et dont la robustesse de l'algorithme itératif est bien adaptée pour ce type de situation. Nous utilisons la régression PLS1 à la différence de la régression PLS2 qui peut contenir plusieurs variables à expliquer compte-tenu d'un ensemble de variables exogènes ou explicatives déterminées.

Dans notre cas, la variable endogène ou à expliquer est le temps de maturation des composts. Nous cherchons à expliquer cette variable avec toutes les mesures mises en œuvre qui seront les variables explicatives. La création de variables synthétiques faisant appel à la covariance entre la variable à expliquer et les variables explicatives donne à la régression PLS toute son efficacité. En effet, nous n'avons pas de corrélations très marquées entre des variables importantes comme le COT, le pH, les mesures de fluorescence etc... et le temps qui nous intéresse. La régression PLS, par le biais du traitement itératif des écarts, apporte un éclairage précieux et peut influencer ce manque de corrélations.

Dans le modèle de régression PLS mis en œuvre, le temps de maturation que l'on appelle  $y_0$  est la variable à expliquer (ou variable endogène) et les variables explicatives sont

les mesures  $\mathbf{x}_j$  incluant les mesures de fluorescence UV-Vis et les composantes CP/PARAFAC dont certaines sont très corrélées entre elles. D'autre part, le nombre de variables explicatives peut être quelquefois supérieur au nombre d'observations, cas spécifique bien résolu par ce type de régression.

Il existe de nombreuses versions d'algorithme de régression PLS1. Elles diffèrent au niveau des normalisations et des calculs intermédiaires, mais elles aboutissent toutes à la même régression. Nous utiliserons la régression sans données manquantes et les tests de fin sont basés uniquement sur l'optimisation des écarts quadratiques entre la variable et son estimateur.

### La régression PLS

A partir de la matrice  $\mathbf{X}$  des variables explicatives  $\mathbf{x}_j$ , nous cherchons à expliquer la variable  $\mathbf{y}_0$  avec  $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_j \dots \mathbf{x}_p)$ ,  ${}^t\mathbf{x}_j = (\mathbf{x}_{1j} \dots \mathbf{x}_{kj} \dots \mathbf{x}_{nj})$  et  ${}^t\mathbf{y}_0 = (\mathbf{y}_{01} \dots \mathbf{y}_{0k} \dots \mathbf{y}_{0n})$  où  $p$  est le nombre de variables explicatives et  $n$  le nombre d'observations (échantillons).

En premier lieu, nous construisons la composante ou variable synthétique  $\mathbf{t}_1$  liée à la variable

$$\text{endogène : } \mathbf{t}_1 = \sum_{j=1}^p \mathbf{w}_{1j} \mathbf{x}_j \quad \text{Equation 20}$$

$$\text{avec } \mathbf{w}_{1j} = \frac{\text{cov}(\mathbf{x}_j, \mathbf{y}_0)}{\sqrt{\sum_{j=1}^p \text{cov}^2(\mathbf{x}_j, \mathbf{y}_0)}} \quad \text{Equation 21}$$

Nous effectuons ensuite une régression simple de  $\mathbf{y}_0$  sur  $\mathbf{t}_1$  avec.

$$\mathbf{y}_0 = \mathbf{c}_1 \mathbf{t}_1 + \mathbf{y}_1 \quad \text{Equation 22}$$

$\mathbf{y}_1$  étant l'écart ou le résidu de l'estimation et  $\mathbf{c}_1$  le coefficient de régression linéaire.

$$\mathbf{y}_0 \text{ est alors égal à : } \mathbf{y}_0 = \sum_{j=1}^p \mathbf{c}_1 \mathbf{w}_{1j} \mathbf{x}_j + \mathbf{y}_1 \quad \text{Equation 23}$$

Si le pouvoir explicatif de cette première itération est trop faible, nous calculons une deuxième composante  $\mathbf{t}_2$  combinaison linéaire des  $\mathbf{x}_j$  non corrélés à  $\mathbf{t}_1$  et expliquant bien le résidu  $\mathbf{y}_1$ . Ainsi  $\mathbf{t}_2$  la combinaison linéaire des résidus  $\mathbf{x}_{1j}$  tel que :

$$\mathbf{x}_j = \alpha_{1j} \mathbf{t}_1 + \mathbf{x}_{1j} \quad \text{Equation 24}$$

où les  $\alpha_{1j}$  sont les coefficients de régression des  $\mathbf{x}_j$  sur  $\mathbf{t}_1$ .

Nous obtenons ainsi  $\mathbf{t}_2$ :

$$\mathbf{t}_2 = \sum_{j=1}^p \mathbf{w}_{2j} \mathbf{x}_{1j} \quad \text{Equation 25}$$

$$\text{avec } \mathbf{w}_{2j} = \frac{\text{cov}(\mathbf{x}_{1j}, \mathbf{y}_1)}{\sqrt{\sum_{j=1}^p \text{cov}^2(\mathbf{x}_{1j}, \mathbf{y}_1)}} \quad \text{Equation 26}$$

Nous effectuons ensuite une régression linéaire (multiple) de  $\mathbf{y}_0$  sur  $\mathbf{t}_1$  et  $\mathbf{t}_2$  alors :

$$\mathbf{y}_0 = \mathbf{c}_1 \mathbf{t}_1 + \mathbf{c}_2 \mathbf{t}_2 + \mathbf{y}_2 \quad \text{Equation 27}$$

avec  $\mathbf{c}_1$  et  $\mathbf{c}_2$ , coefficients de régression.

Cette procédure itérative peut se poursuivre en utilisant de la même manière les résidus  $\mathbf{y}_2$ ,  $\mathbf{x}_{21}, \dots, \mathbf{x}_{2p}$  des régressions de  $\mathbf{y}_0$  sur  $\mathbf{t}_1$  et  $\mathbf{t}_2$ .

Dans notre cas, pour le nombre de composantes  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \dots, \mathbf{t}_H$  à retenir, nous avons choisi le RSSh (Residual Sum of Square) qui mesure la somme des erreurs quadratiques. Le nombre optimal d'itérations est obtenu lorsque cette somme est minimale. Il y a cependant d'autres tests d'arrêt comme la validation croisée, utilisée fréquemment, faisant intervenir le PRESSh (PRediction Error Sum of Square).

L'estimateur  $\hat{\mathbf{y}}_0$  est donné par l'équation de régression finale (Equation 28) après  $h$  itérations où les coefficients  $\mathbf{a}_j^h$  ont été calculés en fonction des coefficients de régression sur les variables  $\mathbf{t}_k$ .

$$\hat{\mathbf{y}}_0 = \sum_{j=1}^p \mathbf{a}_j^h \mathbf{x}_j \quad \text{Equation 28}$$

N.B. Pour une facilité de notation, l'itération  $h$  est notée en exposant des coefficients.

### Calcul des coefficients $\mathbf{a}_j^h$ .

Pour la  $h^{\text{ième}}$  itération concernant la variable  $\mathbf{t}_h$ , nous posons l'Equation 29 :

$$\mathbf{t}_h = \sum_{j=1}^p \lambda_j^h \mathbf{x}_j \quad \text{Equation 29}$$

$$\text{où } \lambda_j^h = \mathbf{w}_{hj} - \sum_{q=1}^{h-1} \mathbf{S}_q^h \lambda_j^q \quad \text{Equation 30}$$

$$\text{avec } \mathbf{S}_q^h = \sum_{k=1}^p \mathbf{w}_{hk} \left( \sum_{m=q}^{h-1} \alpha_{qk}^m \right)$$

Equation 31

$$\text{ainsi nous obtenons les coefficients } \mathbf{a}_j^h = \sum_{q=1}^h \mathbf{c}_q \lambda_j^q$$

Equation 32

N.B. Pour h itérations, la variable  $\mathbf{x}_{hj}$  s'écrit :

$$\mathbf{x}_{hj} = \mathbf{x}_{h-1j} - \sum_{k=1}^h \alpha_{kj}^h \mathbf{t}_k$$

Equation 33





## **Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION**



Le chapitre III, résultats et discussion, est composé de deux grands axes.

Le premier axe aborde les analyses physiques sur des extraits à l'eau tels que le pH, la température (andain et composteurs) et des résultats obtenus comme le C/N, le Kjeldahl, les acides gras volatils, les extractions des substances humiques réalisées à partir du protocole IHSS. Toutes ces techniques réalisées au sein du laboratoire sont des techniques dites "classiques" qui, pour certaines, nécessitent une longue préparation et un long conditionnement de l'échantillon.

Le deuxième axe porte sur des techniques spectrométriques assez rapides qui n'ont pas besoin de longue préparation et/ou conditionnement. Dans notre cas, c'est la spectrométrie d'absorption et de fluorescence UV-Vis. Ces techniques spectrométriques permettent de déterminer les indices d'humification énumérés dans le chapitre II-III-1 et 2.

Je commencerais cette discussion avec les mesures de la température extérieure de l'andain et des composteurs sans oublier celles de la serre agricole. Dans cette partie, la majorité des résultats sont codés. Ces codes sont suivis des lettres "F" et "S". La lettre "F" pour "frais" c'est-à-dire que les échantillons n'ont pas été séchés et que les mesures ont été réalisées directement sur l'extrait à l'eau avec les techniques spectrométriques. Par contre, la lettre "S" pour "sec" signifie que les échantillons ont été séchés (105 °C, Chap. II-I-2-3).

De plus, pour les échantillons extraits par percolation à l'eau, le symbole WEOM est ajouté en plus des lettres "F" ou "S". Par exemple, pH<sub>WEOM\_F</sub> pour le pH des extraits par percolation à l'eau des échantillons frais ou COD<sub>WEOM\_S</sub> pour le carbone organique dissous obtenu après extraction par percolation à l'eau des échantillons secs.

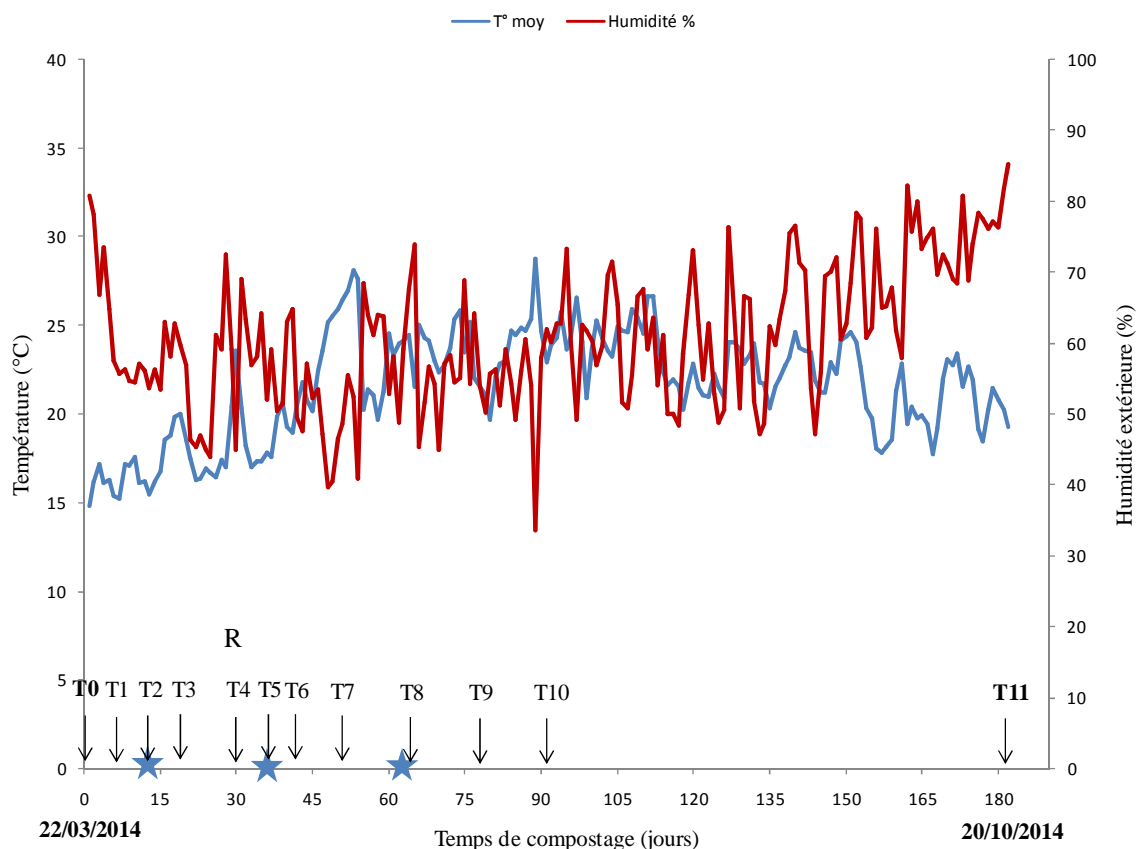


## Chapitre III : Résultats et Discussion

Notre étude s'est déroulée du 22 avril 2014 au 20 octobre 2014 soit un suivi de maturation des composts pendant 6 mois. Des prélèvements ont été effectués régulièrement sur 3 sites : PF correspondant à l'andain qui se trouve sur la plate-forme de l'entreprise Biotechna (Ensuès-la-Redonne, Bouches-du-Rhône), CP qui correspond aux composteurs placés sur la plate-forme et CS aux composteurs placés dans une serre agricole expérimentale (LSIS, UTLN) située à l'université de Toulon (Campus La Garde). Les échantillons prélevés, après quartage, ont été utilisés pour différentes mesures et différentes méthodes. Entre autres, il a été fait des analyses  $N_{TK}$ , des extractions suivant le protocole IHSS et des extractions à l'eau ultrapure ou à pH8. Selon Said-Pullicino et al. (2007), il est important d'étudier la matière organique extractible à l'eau car les micro-organismes ne sont capables que de métaboliser la matière organique dissoute comme source d'énergie.

De ces analyses, de nombreux résultats ont été obtenus que nous allons décrire, interpréter et discuter dans cette partie.

### I- Les conditions climatiques à Ensues-la-Redonne



**Figure 18** : Conditions climatiques extérieures à Ensues-la-Redonne

Etoile bleue : arrosage des composteurs de la plate-forme (CP), R : retournement de l'andain (PF) et des composteurs de la plate-forme (CP) et de la serre (CS). T0 à T11 : les jours de prélèvement.

Les données climatiques pour la période d'échantillonnage (Figure 18) ont été obtenues sur le site météo de l'aéroport Marseille Provence (Marignane, [www.meteofrance.com/previsions-meteo-france/marignane/13700](http://www.meteofrance.com/previsions-meteo-france/marignane/13700)).

La connaissance des conditions climatiques est importante pour comprendre le suivi des composts pour l'andain (PF) et les composteurs (CP) situés sur la plate-forme Biotechna, en extérieur. La Figure 18 présente deux axes qui correspondent à la température moyenne et l'humidité extérieure en fonction du temps de compostage. Nous avons représenté par une étoile les jours où nous avons arrosé les composteurs de la plate-forme (CP) : T2, T5 et T8. Lors du premier prélèvement (T0), il y a eu des pluies faibles et intermittentes sur le site de compostage, de même qu'au deuxième prélèvement (T1). Pour les autres prélèvements, le temps était sec. Les températures moyennes relevées à l'aéroport de Marignane étaient aux alentours de 25 °C. Entre T2 et T5, l'andain a été retourné et nous avons fait un retournement du compost dans les composteurs de la plate-forme et de la serre agricole aux mêmes dates.

On peut donc faire l'hypothèse que la température n'a pas énormément bougé et était située entre 15 et 25 °C. L'humidité extérieure, quant à elle, n'a jamais été en-dessous de 50 %.

Les températures internes du compost pour les composteurs de la plate-forme ainsi que la température moyenne sont représentées sur la Figure 19. En ce qui concerne la serre de l'université de Toulon, les températures sont représentées sur la Figure 20. Ces températures ont été relevées grâce aux 3 sondes de température introduites dans le compost. Malheureusement des problèmes techniques ont fait que toutes les températures n'ont pas pu être collectées.

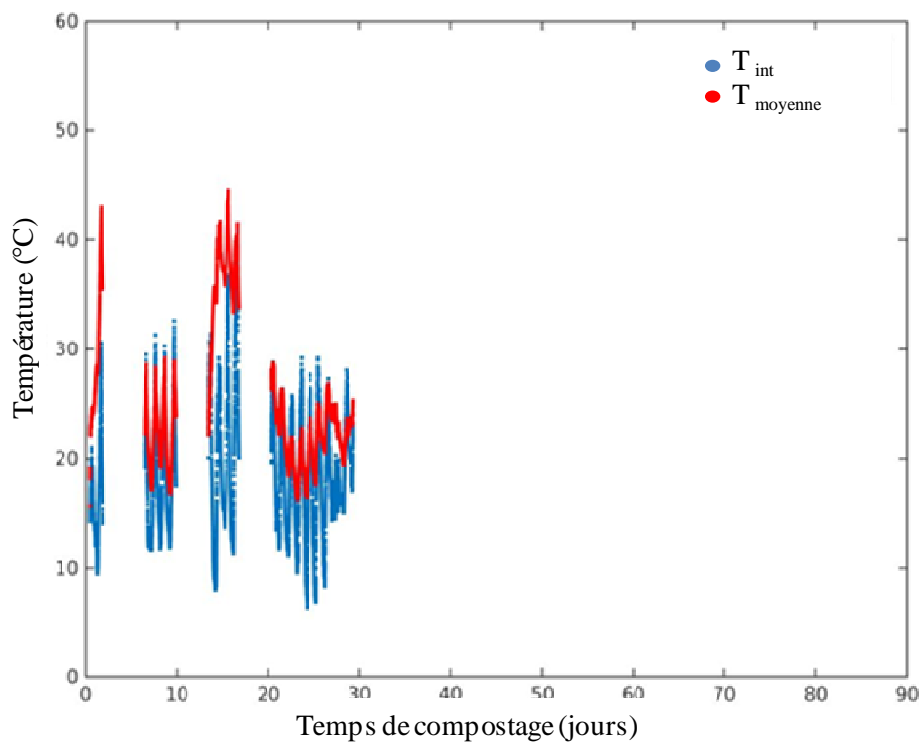


Figure 19 : Temperature du composteur plate-forme

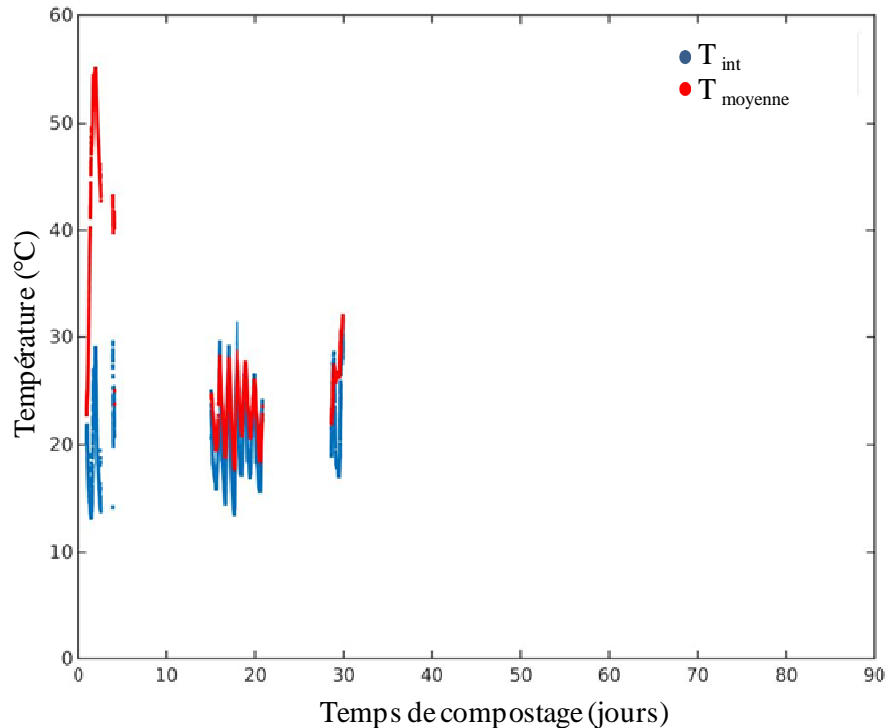


Figure 20 : Température du composteur serre agricole.

## II- Caractérisation chimique des échantillons

### II-1- Méthodes quantitatives

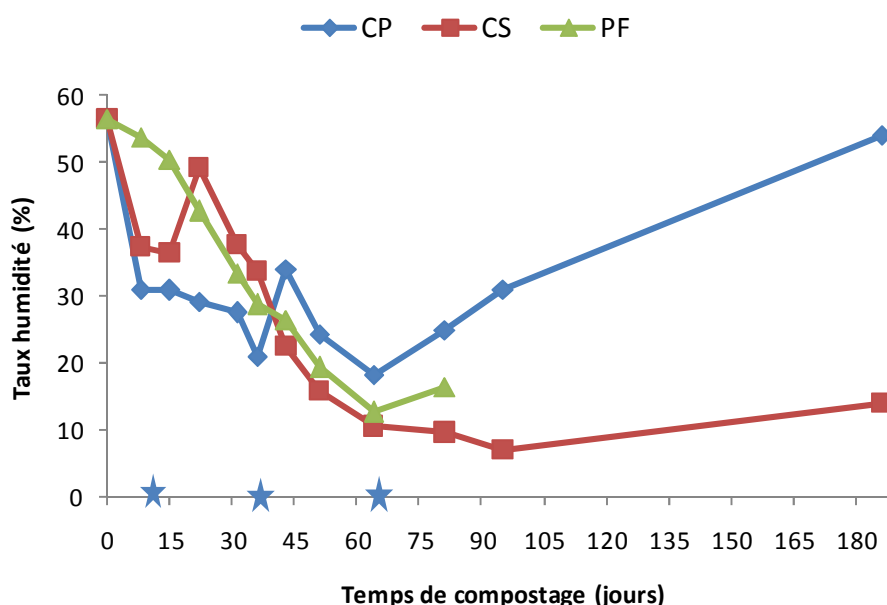
#### II-1-1- Evolution des matières organiques mises à composter du taux d'humidité

La Figure 21 présente l'évolution du taux d'humidité initial qui était de 57 %, puis il a diminué pour les trois sites jusqu'au 63<sup>ème</sup> jour. Les taux d'humidité des 3 sites diminuent assez vite de 57 % à 30 % montrant un effet asséchant du milieu de compostage.

Ensuite, pour le site CS, nous observons un taux d'humidité relativement stable jusqu'à la fin du compostage tandis qu'il y a une augmentation du taux d'humidité pour le site CP avec un taux final de 54 % (Figure 21). L'augmentation du taux d'humidité pour les composteurs de la plate-forme est très certainement due au fait que l'eau métabolique a tendance à rester dans le compost car la température moyenne extérieure diminue (Figure 18). Par contre, ce phénomène n'est pas observé sur le site CS (Figure 21) qui a un taux d'humidité d'environ 10 % à la fin du compostage. Ceci est dû au fait que le compost du site CS était dans la serre et n'a pas subi les mêmes conditions climatiques que l'andain (PF) et les composteurs (CP et CS) qui se trouvaient sur la plate-forme. Nous avons voulu nous conformer à la gestion habituelle de la plate-forme Biotechna bien que le taux d'humidité soit



faible et ait ralenti l'activité des micro-organismes. Remarque : pour l'andain, nous n'avons pas de données après le 77<sup>ème</sup> jour (T9).



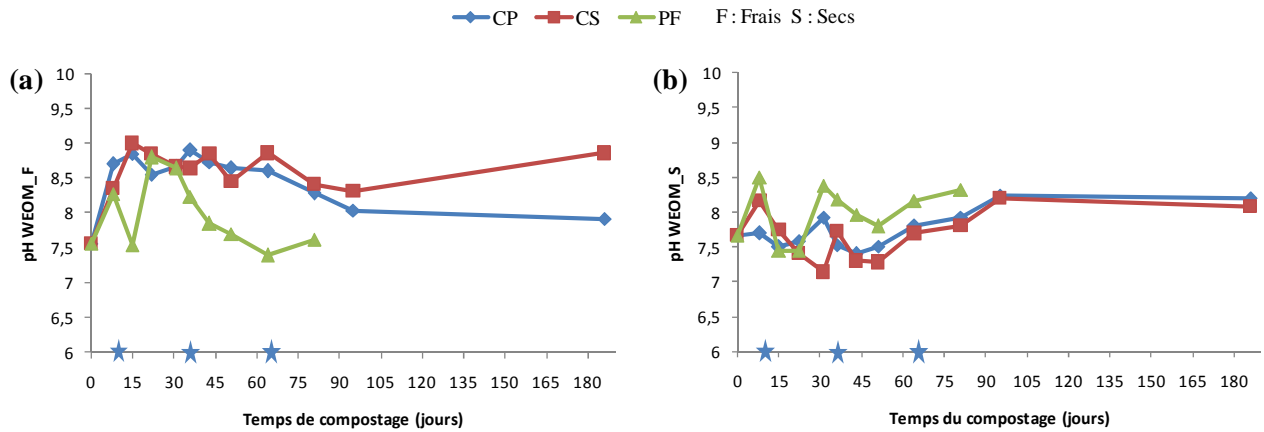
**Figure 21** : Evolution des matières organiques mises à composter par le suivi du taux d'humidité en fonction du temps.

## II-1-2- Evolution des matières organiques mises à composter : $pH_{WEOM}$

Pour les  $pH_{WEOM}$  avec un rapport de 1/40, les valeurs obtenues sont mesurées à partir des extraits à l'eau avec le percolateur des échantillons frais (Figure 22a) et secs (Figure 22b). Pour les échantillons frais (Figure 22a), une augmentation du  $pH_{WEOM}$  pour les trois sites est observée jusqu'au 14<sup>ème</sup> jour puis une diminution du pH jusqu'à la fin du compostage pour les sites PF et, dans une moindre mesure, CP alors que le  $pH_{WEOM}$  du site CS reste à peu près stable à 9. Pour les échantillons secs, le  $pH_{1/5}$  mesuré avec les échantillons séchés à 45 °C (1/5, méthode standard NF ISO 10390, Figure 23) est à peu près stable avec une valeur de 7, tandis que pour les échantillons séchés à 105 °C ( $pH_{WEOM\_S}$ , Figure 22b), il y a une augmentation du  $pH_{WEOM}$  la première semaine puis une diminution la semaine suivante pour enfin avoir une augmentation du  $pH_{WEOM}$  jusqu'à la fin du compostage surtout pour les sites CS et CP. La différence d'évolution du pH observée entre les échantillons séchés à 45 °C ( $pH_{1/5}$ ) et à 105 °C ( $pH_{WEOM}$ ) peut être due à la différence de température de séchage puisque l'échantillon de départ est le même mais elle peut aussi être due au taux d'extraction qui peut différer entre les 2 échantillons. Les augmentations de pH observées la première semaine, puis après le 30<sup>ème</sup> jour, pourraient, en partie, être expliquées par le fait que le compost venait d'être mis en place et qu'il a ensuite été retourné dans les 3 sites (Figure 18). Le retournement permet de restaurer les conditions aérobies ce qui permet aux microorganismes d'être plus actifs et de dégrader des acides organiques ce qui aurait pu impliquer une augmentation du pH (Said-Pullicino et al., 2007). De plus, l'hydrolyse des groupements  $NH_2$  des acides aminés des

protéines qui conduit à la volatilisation de l'ammoniac contribue aussi à l'augmentation du pH (Said-Pullicino et al., 2007). Puis, la diminution du pH pourrait être liée à l'hydrolyse des groupements COOH de la matière organique (Bertrán et al., 2004). Ensuite, l'augmentation de  $pH_{WEOM}$  visible pour les extraits frais pourrait être due à la dégradation des composés acides comme les groupes carboxyliques et phénoliques ainsi qu'à la minéralisation des protéines, acides aminés et peptides en ammoniac (Bustamante et al., 2008). Le pH peut être un bon indicateur de l'évolution de la phase de bio-oxydation et du développement microbien (Jiménez et García, 1991). Dans notre cas, nous n'observons pas de phase d'acidogénèse due à la dégradation des groupements acides de la matière organique principalement des protéines.

De toute évidence, le séchage avant l'extraction a une grande influence sur les mesures de pH. En effet, seul le  $pH_{WEOM\_F}$  présente une nette augmentation, contrairement aux pH des extraits secs, avec un comportement différent entre PF et CP/CS. Dans le cas de PF, l'augmentation du  $pH_{WEOM\_F}$  est cohérente avec la phase de bio-oxydation si nous considérons que cette phase se déroule entre 0 et 50 jours.



**Figure 22 :** Evolution des matières organiques mises à composter par la mesure du pH : (a)  $pH_{WEOM\_F}$  des échantillons frais, (b)  $pH_{WEOM\_S}$  des échantillons secs en fonction du temps.

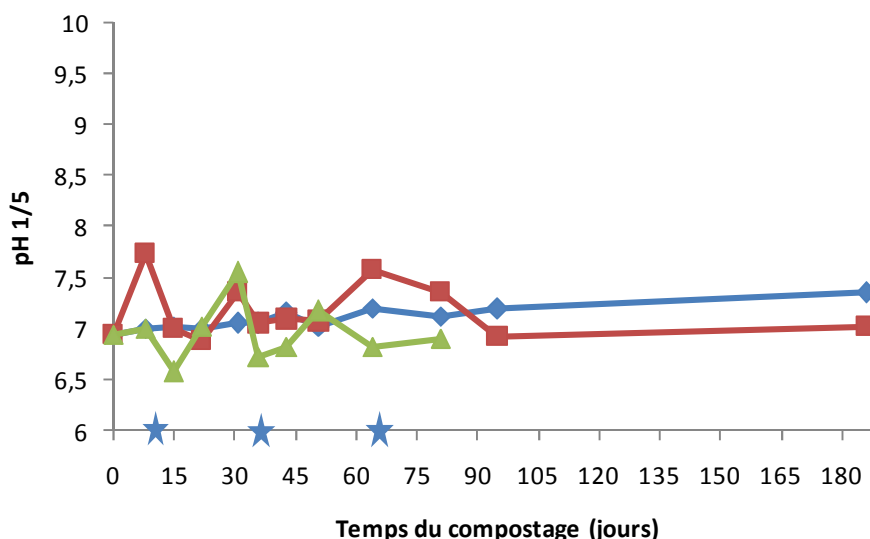


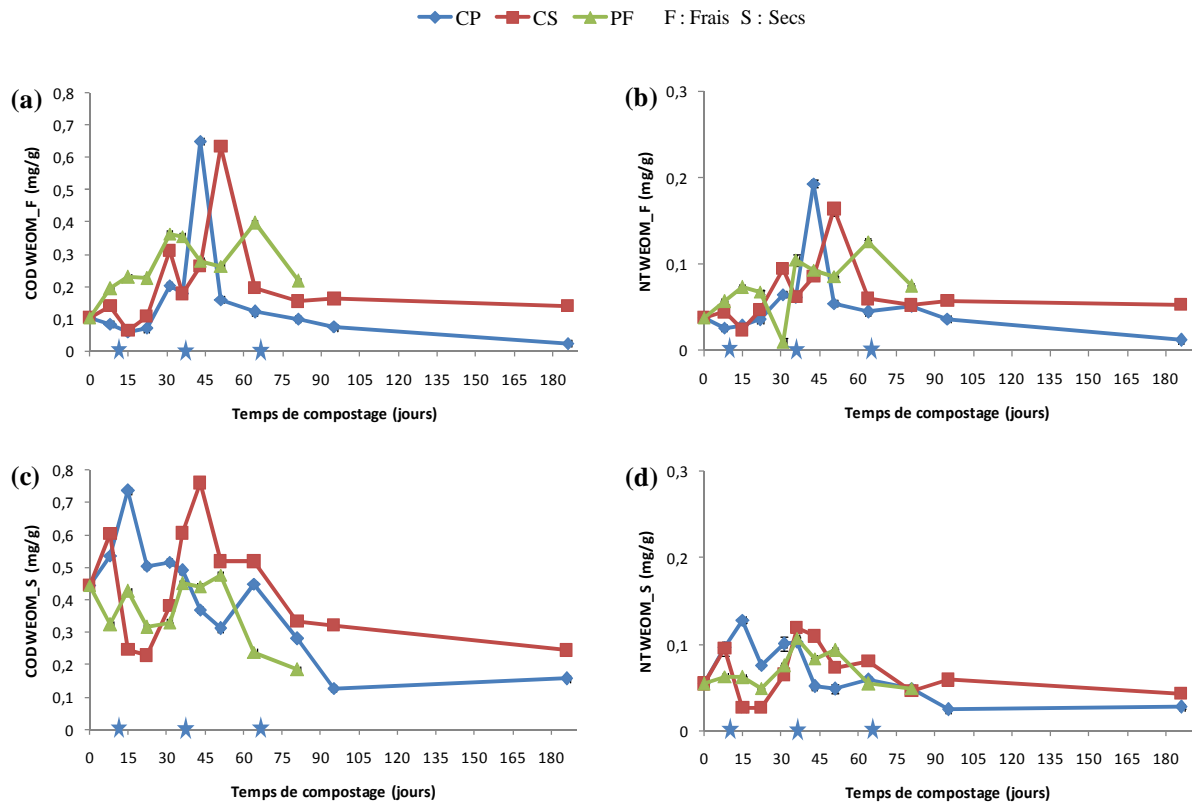
Figure 23 : Evolution du  $pH_{1/5}$  en fonction du temps.

### II-1-3- Variation du carbone et azote organique dissous des extraits à l'eau

#### II-1-3-1- Evolution du carbone organique dissous (COD) et de l'azote organique dissous (NT) WEOM

Pour le  $COD_{WEOM\_F}$  des sites CP et CS (Figure 24a), on observe tout d'abord une légère diminution pendant les premiers 21 jours de 0,1 à 0,06 mg/g, suivi d'une augmentation rapide pendant les 30 jours suivants atteignant des valeurs entre 0,6 et 0,7 mg/g pour ensuite la semaine suivante redescendre entre 0,15 et 0,2 mg/g. Le CS reste à cette valeur tandis que le CP s'approche de zéro.

Pour  $NT_{WEOM\_F}$  (Figure 24b), les tendances sont similaires avec des valeurs qui oscillent entre 0,05 et 0,2 mg/g.



**Figure 24 :** Evolution au cours du compostage du carbone organique extractible à l'eau (COD<sub>WEOM</sub>) et azote extractible à l'eau (NT<sub>WEOM</sub>) ramené à la quantité (en mg/g) des matières organiques mises à composte : (a et b) échantillons frais et (c et d) secs.

Les micro-organismes sont responsables de la dégradation de la matière organique lors du compostage et des réactions chimiques se produisent lors de l'extraction à l'eau du carbone et de l'azote augmentant les concentrations en carbone dissous. Le carbone organique dissous dans l'eau a déjà été proposé comme étant un paramètre qui diminue régulièrement au cours du compostage (Zmora-Nahum et al., 2005 ; Said-Pullicino et al., 2007) ce qui n'est pas le cas dans ce travail. Il y a bien une diminution mais précédée par un pic, aux alentours du 42<sup>ème</sup> jour, visible pour les 3 sites et les échantillons frais et secs (Figure 24). La diminution du carbone organique dissous et de l'azote total pour les échantillons frais est observée pour le site CP (Figures 24a et b) en fin de compostage avec des teneurs de 0,02 mg/g MS en COD<sub>WEOM</sub>\_F donc 5 fois plus petites que la teneur en carbone en phase initiale et pour l'azote de 0,01 mg/g MS trois fois plus petite qu'en phase initiale. Par contre, sur les sites PF et CS, les teneurs restent au-dessus des teneurs initiales. Cette augmentation en teneur carbone pourrait être due au séchage des échantillons.

Quoiqu'il en soit pour COD<sub>WEOM</sub>\_F (Figure 24a), un pic est observé entre 15 et 60 jours pour les trois composts (PF, CP et CS). Le même phénomène se produit pour NT<sub>WEOM</sub>\_F mais dans l'intervalle 30 à 60 jours (Figure 24b).

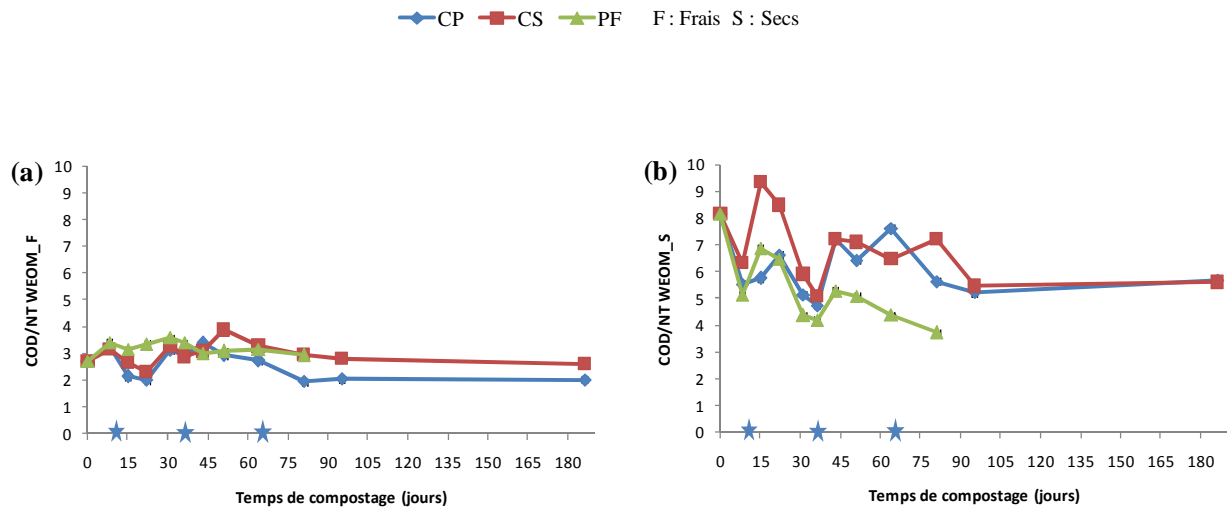
En ce qui concerne les extraits à l'eau des échantillons séchés (Figures 24c et d), les teneurs en carbone sont quatre fois plus grandes en début (T1) du compostage que les teneurs en carbone des extraits frais. De même, pour les teneurs en azote qui sont 2 fois plus grandes

en début du compostage dans les extraits secs par rapport aux extraits frais, ce qui est compréhensible puisque les valeurs du COD et du NT sont rapportées en gramme de matière. L'évolution du  $COD_{WEOM}$  et du  $NT_{WEOM}$  est ensuite comparable à celle des échantillons frais. Avec, pour le carbone, une valeur finale inférieure à la valeur initiale contrairement à  $COD_{WEOM}$  du frais. Straathof et Comans (2015) ont étudié 11 composts commerciaux différents et, après séchage à 40 °C, ils ont obtenu des  $COD_{WEOM}$  compris entre 0,4 et 6,7 mg/g MS.

Avec nos résultats, nous pouvons constater qu'au cours de l'évolution du compost pour la méthode "sèche", nous avons perdu des composés extractibles à l'eau qui ont pu se volatiliser. Donc le protocole de séchage doit être utilisé avec parcimonie suivant les paramètres que l'on veut suivre.

### ***II-1-3-2- Evolution du rapport COD/NT<sub>WEOM</sub> des échantillons frais et secs***

L'utilisation du rapport  $COD/NT_{WEOM}$  de la phase aqueuse peut permettre d'avoir une idée sur la stabilité du compost. Dans le cas des échantillons frais (Figure 25a), le rapport  $COD/NT_{WEOM\_F}$  semble à peu près stable pour les trois sites avec une valeur variant entre 2 et 3. Le rapport  $COD/NT_{WEOM\_S}$  dans la phase soluble des échantillons séchés (Figure 25b) était de 8 en début de compostage, puis il y a une diminution pendant la première semaine pour les trois sites CP, CS et PF avec un rapport  $COD/NT_{WEOM\_S}$  respectif de 5,5 ; 6,3 et 5,1. Ensuite, pour les trois sites, une augmentation jusqu'au 14<sup>ème</sup> jour est observée, suivie d'une diminution et d'un plateau aux alentours de 5-6 à la fin du compostage. Pour le site PF, la diminution atteint une valeur proche de 4 supérieure à la valeur de  $COD/NT_{WEOM\_F}$ . Ces résultats sont confirmés dans la littérature. Selon Chanyasak et Kubota (1981) et Chanyasak et al. (1982), la détermination du carbone organique et de l'azote organique contenus dans la phase aqueuse reflète les changements biochimiques du compost. Ces auteurs constatent que le rapport  $COD/NT_{WEOM}$ , dans les extraits d'eau des composts de déchets domestiques, diminue progressivement au cours du compostage et tend à se stabiliser entre les valeurs 5 et 6. Il en est de même pour Said-Pullicino et al. (2007) avec un  $COD/NT_{WEOM}$  de 5-6. Cependant, Hirai et al. (1983) montrent que le rapport  $COD/NT_{WEOM}$  ne peut pas être utilisé comme un indicateur absolu de la maturité du compost puisque les valeurs des matériaux bien compostés présentent eux-mêmes une grande variabilité du C/N due aux caractéristiques des déchets utilisés.



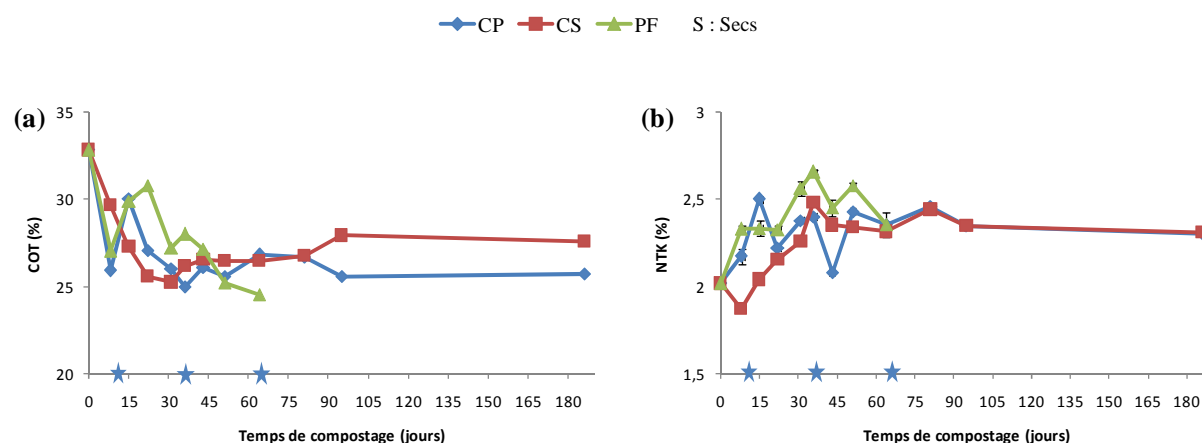
**Figure 25 :** Evolution du rapport  $COD/NT_{WEOM}$  des échantillons frais (a) et secs (b) extraits à l'eau en fonction du temps de compostage.

De ces valeurs, il est toutefois observable que le séchage à 105 °C modifie les composés organiques extraits à l'eau. Dans l'extrait sec, nous pouvons supposer qu'une partie de l'azote est éliminée durant le séchage entraînant ainsi des valeurs du rapport  $COD/NT_{WEOM}$  plus hautes. De l'ammoniac est peut-être présent dans les extraits d'échantillons frais. Quoiqu'il en soit, pour le rapport  $COD/NT_{WEOM}$ , il semble préférable de faire la mesure sur le sec plutôt que sur le frais.

## II-1-4- Carbone et azote organique total dans le solide

### II-1-4-1- Evolution du carbone organique total (COT) et de l'azote total ( $N_{TK}$ )

Le carbone organique et l'azote sont des éléments clés utilisés par les micro-organismes. Pour le COT (Figure 26a), il est initialement de 33 % pour les trois sites alors que l'azote total est à 2 % (Figure 26b). Nous pouvons observer que lorsque le COT diminue, le  $N_{TK}$  augmente (Figure 26b). A 60 jours, le compost de la plate-forme (PF) est toujours dans une dynamique de perte de carbone, alors que CP et CS sont stabilisés depuis le jour 30. La différence entre PF et les 2 autres composts (CS et CP) est la taille de l'andain, il y a un effet de taille sur le COT. Concernant le  $N_{TK}$ , il y a une stabilisation au 30<sup>ème</sup> jour pour tous les composts.



**Figure 26 :** Evolution du carbone organique total (COT, a) et de l'azote total Kjeldahl ( $N_{TK}$ , b) du solide en fonction du temps de compostage.

Selon Goyal et al. (2005), la décomposition progresse grâce aux pertes de carbone via le  $CO_2$ . Grigatti et al. (2011) ont à T0 un COT de 28,2 % pour un co-compost de boues de STEP et déchets verts et obtiennent 22,6 % à 90 jours, pour le  $N_{TK}$  il passe de 1,4 à 1,6 %. Pour Doublet et al. (2011), l'étude de différents co-compostages de boues de STEP et de déchets verts montrent un COT passant de 34,9-49 à 28,1-48.4 % après 12 semaines de compostage. En ce qui concerne le  $N_{TK}$ , il diminue de 1,9-3 à 0,8-2,7 %.

#### **II-1-4-2- Evolution du rapport COT/ $N_{TK}$**

Le rapport COT/ $N_{TK}$  est élevé dans la phase initiale, décroît régulièrement jusqu'au 35<sup>ème</sup> jour pour se stabiliser vers une valeur de 11 pour les 3 sites (Figure 27). Ces résultats sont en accord avec ceux que Grigatti et al. (2011) ont obtenus avec le compostage de boues de STEP et de déchets verts, une diminution puis une stabilisation du rapport COT/ $N_{TK}$ . Cette diminution pourrait correspondre à une évolution des matières organiques vers des formes plus stables et plus humifiées. Zmora-Nahum et al. (2005) considèrent que le compost est mature avec un rapport C/N compris entre 10-15. Notre compost serait donc mature. Pour PF, nous pouvons imaginer que COT/ $N_{TK}$  va continuer à évoluer.

Le rapport COD/ $NT_{WEOM}$  final des échantillons secs (Figure 25b) est plus faible que le rapport COT/ $N_{TK}$  (Figure 27) ce qui peut s'expliquer par le fait qu'avec l'extraction à l'eau, ce ne sont que les composés solubles dans l'eau qui sont mesurés et pas l'ensemble du carbone présent dans l'échantillon. A cela, il faut ajouter qu'il y a peut-être une différence de solubilisation à l'eau des composés carbonés et azotés. Les composés extraits à l'eau représentent les composés directement utilisables par les micro-organismes. Pour Chanyasak et Kubota (1981), le COD/ $NT_{WEOM}$  est un indice de maturité du compost plus fiable que le C/ $N_{TK}$ . Mais, de nos jours, le rapport COD/ $NT_{WEOM}$  (ou COT/ $N_{TK}$ ) n'est plus un indicateur de maturité car on ne prend pas en compte la biosynthèse des SH.

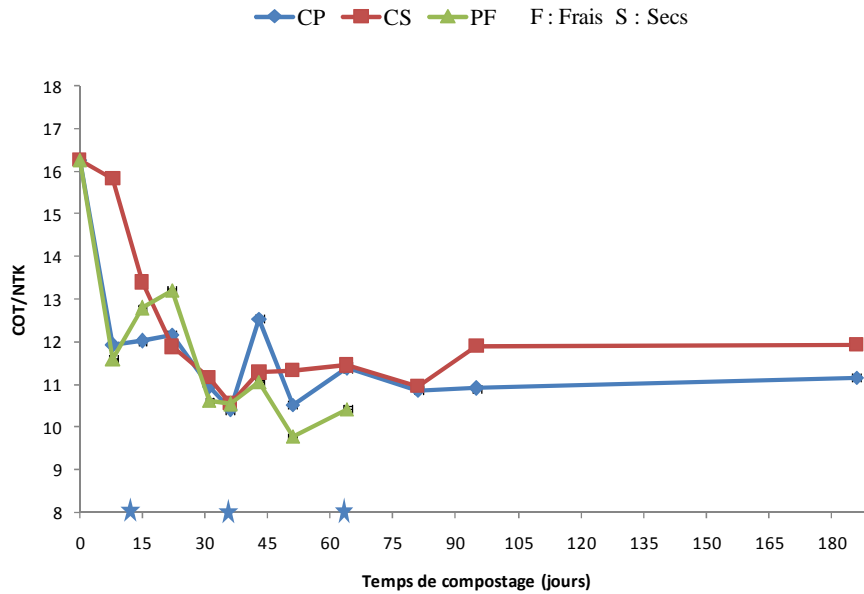


Figure 27 : Evolution du rapport COT/NTK en fonction du temps de compostage.

### II-1-5- Evolution des acides gras volatils des extraits frais et secs

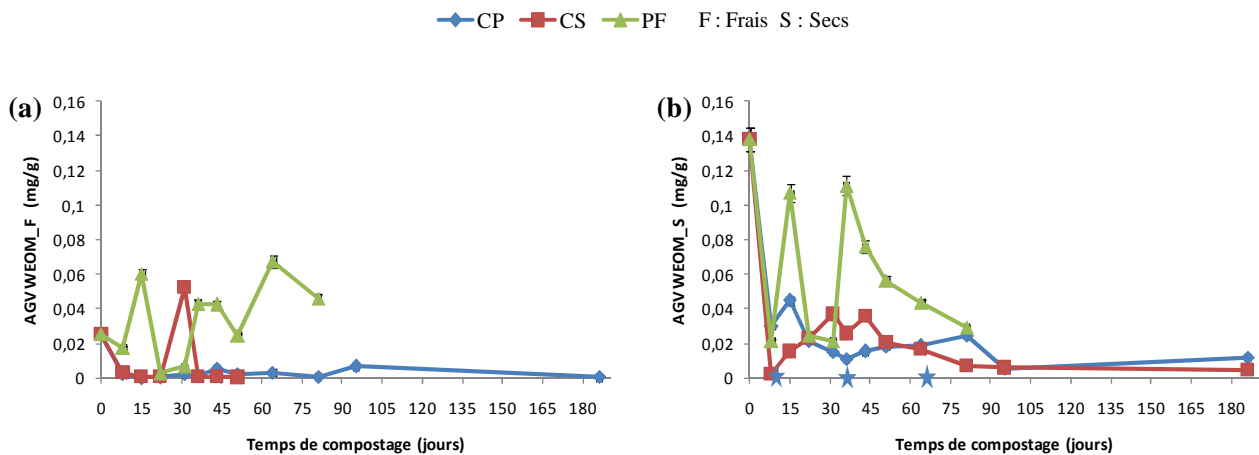


Figure 28 : Evolution de la concentration des AGV<sub>WEOM</sub> des extraits frais (a) et secs (b) en fonction du temps de compostage.

Les acides gras volatils (AGV<sub>WEOM</sub>) extraits à l'eau avec un percolateur à partir des échantillons frais et séchés contiennent principalement des acides acétique, propionique, butyrique et lactique (Annexe 5).

La concentration initiale en AGV<sub>WEOM\_F</sub> est de 0,025 mg/g MS (Figure 28a) en début de compostage. Par la suite, la quantité d'acides gras volatils diminue pour les sites CS et CP au cours du compostage jusqu'à atteindre 0,0004 et 0,007 mg/g MS respectivement. Pour l'andain (PF), la tendance est à l'augmentation pour atteindre 0,05 mg/g MS au 77<sup>ème</sup> jour (fin du compostage de PF). Remarque : pour le site CS, nous avons obtenu des valeurs aberrantes après le 50<sup>ème</sup> jour de compostage.



La concentration initiale en acides gras volatils des extraits secs (Figure 28b) est de 0,14 mg/g MS. Pour les sites CP et CS, il y a une diminution de la concentration en  $AGV_{WEOM\_S}$  jusqu'à atteindre 0,04 et 0,01 mg/g MS respectivement. Pour le site PF, il y a beaucoup de variations au cours du temps mais globalement, les  $AGV_{WEOM}$  sont en quantité plus importante que dans les 2 autres sites.

Les résultats ne sont pas en accord avec ceux de la littérature, mais cela peut être dû à la méthode d'analyse. En effet, la plupart des auteurs déterminent les acides gras volatils en utilisant la digestion anaérobie dans un digesteur, alors que dans ce travail la méthodologie HPLC a été utilisée. Selon Fang et al. (2016), la durée de fermentation appropriée pour avoir le maximum d'AGV dans un compost issu de champignonnière est de 4 jours car au-delà il y a une perte d'AGV et une production de méthane. Ces auteurs ont obtenu une concentration en AGV de 2 781 mg/L. Dans ce travail, le maximum obtenu pour CP avec les échantillons secs est de 0,16 mg/g MS ce qui correspond à 79 mg/L, nettement plus bas. Pour Berthe (2006), la concentration en AGV dans le lixiviat du bioréacteur était de 10 000 mg/L au premier mois. Selon la méthode utilisée, les contenus en acides gras volatils sont très différents. En effet, nos résultats sont cohérents avec ceux trouvés par Van De Kerkhove (1990), sur des extraits aqueux obtenus sur des échantillons secs avec des valeurs de 0,019 mg/g MS au 15<sup>ème</sup> jour et 0,038 mg/g MS au 30<sup>ème</sup> jour. La présence de ces AGVs peut, selon cet auteur, paraître surprenante car les AGVs sont les produits d'un métabolisme anaérobie, et donc indicateurs d'une mauvaise aération. Néanmoins, il a été montré que même dans un sol bien aéré, il existe des micro-environnements anaérobies (Lynch, 1978) Le compost bien contrôlé présente aussi de tels sites anaérobies. Les acides gras volatils, si l'oxygénation est suffisante, pourront être catabolisés en  $CO_2$  (Lynch, 1978). Dans notre étude, les phases d'anaérobie, si l'on considère les  $AGV_{WEOM}$  comme indicateur, surviennent principalement entre les jours 0 et 60, ce qui voudrait dire que les activités anaérobies sont présentes jusque-là et cessent au-delà de 3 mois, dans l'andain ou dans les composteurs. En début de compostage, l'activité de dégradation de la matière organique par les micro-organismes est très importante et, dans notre cas, il y a beaucoup d'eau dans les composts des 3 sites (Figure 21) ce qui explique le manque d' $O_2$ . Il faut tout de même noter que les  $AGV_{WEOM}$  sont en quantité plus importante dans l'andain qui, de par sa taille, doit contenir plus de sites anaérobies.

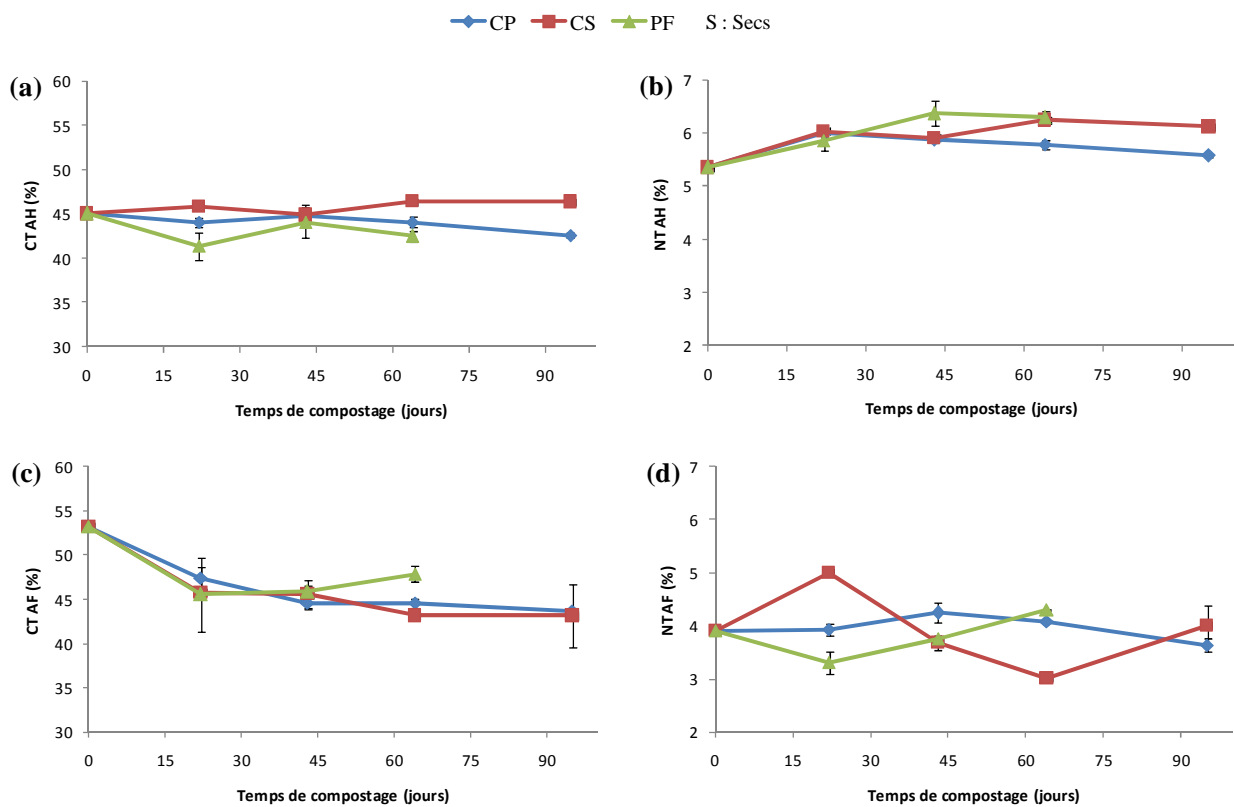
Ainsi, la détection des AGVs montre la fin du processus anaérobie à partir du 77<sup>ème</sup> jour or les composts ont été retournés et semblaient bien aérés du moins pour CS et CP. Les signaux apparaissent entre 0 et 60 jours, c'est-à-dire, de nouveau, un peu plus tard que la phase bioactive. Les résultats frais et secs diffèrent dans leur comportement indiquant un processus de transformation ou modification durant le séchage pour les WEOM.

## II-2- Caractérisations qualitatives : fractionnement des acides humiques et fulviques

Le fractionnement chimique des acides humiques (AHs) et fulviques (AFs) par le protocole IHSS a permis de suivre l'évolution de l'humification de la matière organique, i.e. production de substances humiques, des trois sites de compostage à partir de boues de STEP et déchets verts. Les résultats des analyses sont présentés ci-dessous à partir de différents graphes.

Pour des raisons de temps, les extractions des acides humiques et fulviques ont été faites sur des points plus espacés que le suivi des paramètres physico-chimiques. En effet, l'intérêt d'une analyse à haute fréquence en début de compostage n'a que peu d'intérêt. Les prélèvements T0, T3, T6, T8 et T10 ont été analysés.

### II-2-1- Evolution des teneurs en carbone total et azote total des substances humiques



**Figure 29** : Evolution en fonction du temps de compostage des teneurs en carbone total ( $C_T$ ) et azote total ( $N_T$ ) des acides humiques (AHs, a et b) et fulviques (AFs : c et d).

Les teneurs en carbone des acides humiques ( $C_{T}AH$ ) (Figure 29a) sont stables au cours du compostage pour les trois sites avec une valeur aux alentours de 45 %. Cette valeur est légèrement plus faible que celle attendue pour des AHs (cf. Tableau 7). Par contre, pour les acides fulviques (Figure 29c), à T0, le  $C_{T}AF$  est de 53 % ce qui est plus élevé que ce que nous attendions. A la fin du compostage, le  $C_{T}AF$  a diminué jusqu'à 45 % rejoignant ainsi les valeurs standards. Bernal et al. (1998a) ont obtenu des  $C_{T}AH$  et  $C_{T}AF$  entre 2,6-8,9 % et 2,9-8,1 % respectivement pour différents composts de boues de STEP et de déchets verts. Nos valeurs semblent étrangement élevées.

En ce qui concerne les teneurs en azote total, elles sont stables au cours du compostage pour les trois sites pour les acides fulviques, avec une valeur d'environ 4 % (Figure 29d). Pour les acides humiques (Figure 29b), la valeur initiale du  $N_T$  est de 5,3 % et augmente jusque 6 % au 21<sup>ème</sup> jour pour ensuite se stabiliser.

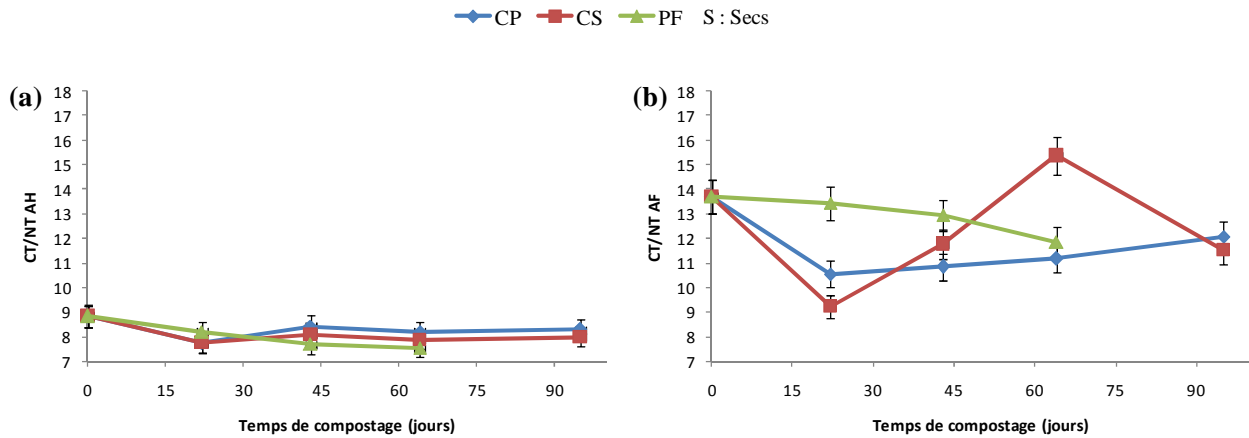
L'extraction des AHs et AFs utilise des propriétés de solubilité qui peuvent être communes à de nombreuses autres espèces chimiques. Ainsi, théoriquement, les AHs ou AFs extraits ne devraient pas changer de composition si, pour chaque extraction, les mêmes mélanges de molécules étaient obtenus. Le fait que les teneurs en C et N évoluent différemment peut peut-être s'expliquer par la lyophilisation des échantillons pour l'extraction des substances humiques. Cette lyophilisation pourrait avoir une influence sur les mesures de pH.

Le temps montre que probablement et particulièrement au début du compostage d'autres molécules, sans doute plus "fraîches" sont présentes dans la fraction AH et AF. Les valeurs légèrement plus élevées en pourcentage d'azote posent également la question sur la nature de ces fractions. La réponse pourra venir d'autres analyses de caractérisation (telles que la RMN), en attendant, nous pouvons considérer qu'il y a bien des fractions humiques et fulviques dès le départ du compostage et que leurs propriétés sont proches de celles des AHs et AFs extraits des sols.

### II-2-2- Evolution du rapport $C_T/N_T$ des acides humiques et fulviques

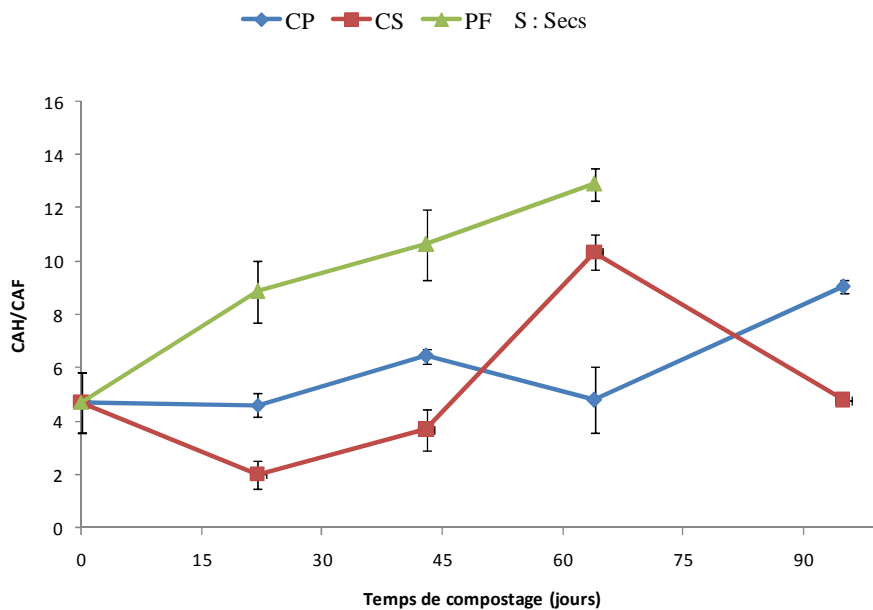
Une diminution des valeurs du rapport  $C_T/N_{T}AH$  de 8,8 à 8 est observée pour les sites CS et PF alors que le site CP est à un  $C_T/N_{T}AH$  de 8,2 pour ce qui est des acides humiques (Figure 30a). En revanche, le rapport  $C_T/N_{T}AF$  des acides fulviques à T0 est de 13,7 puis diminue pour les trois sites (Figure 30b), avec une augmentation partielle à partir du jour 21 pour CS et CP. Cette diminution du rapport  $C_T/N_{T}AF$  pourrait s'expliquer par l'évolution des acides humiques et fulviques et aussi par la présence, au début du compostage, de biomolécules dans le compost qui n'ont pas été éliminées pendant la préparation des échantillons et tout au long du protocole d'extraction IHSS.

Dans les deux cas (AH et AF), l'évolution du rapport  $C_T/N_T$  du site PF est plus régulière que pour CP et CS.



**Figure 30** : Evolution du rapport  $C_T/N_T$  des acides humiques (a) et fulviques (b) en fonction du temps de compostage.

### II-2-3- Rapport d'humification des acides humiques et fulviques ( $C_{AH}/C_{AF}$ )



**Figure 31** : Evolution du rapport  $C_{AH}/C_{AF}$  en fonction du temps de compostage.

Le suivi de l'humification de la matière organique au cours du compostage est utilisé pour déterminer l'état de maturité du compost. La qualité du compost est liée à la proportion de l'humus stable qui se forme après la décomposition de la matière organique (Domeizel et al., 2004; Robin, 1997). De nombreux auteurs ont proposé des indices de maturité sur la qualité des substances humiques, des acides humiques et des acides fulviques (Lopez et al., 2006; Sugahara et Inoko, 1981). Les acides humiques et fulviques sont des composants de la fraction humique de la matière organique. Ils sont produits par la polymérisation et la condensation de composés phénoliques ou de sucres avec des composés azotés (Stevenson, 1994).

Le rapport massique de la quantité de carbone contenu dans les AHs sur les AFs a été proposé par Inbar et al. (1990) comme indice d'humification. Dans notre cas (Figure 31), le rapport  $C_{AH}/C_{AF}$  augmente au cours du temps de compostage pour les sites CP et PF avec des valeurs de  $C_{AH}/C_{AF}$  de 4,71 à 9,04 pour CP et 12,91 pour PF. Alors que pour le site CS, le rapport semble rester constant au cours du processus de compostage avec un rapport de  $C_{AH}/C_{AF}$  de 4,71 à 4,79, avec une pointe à 10 lors du prélèvement au jour 63. Ceci peut s'expliquer par le fait que le site CS n'a pas subi les mêmes conditions climatiques et que le composteur n'a pas été suffisamment aéré ou arrosé. Bernal et al. (1998a) et Veeken et al. (2000) ont conclu que le rapport d'humification  $C_{AH}/C_{AF}$  ne devrait pas être considéré comme un bon indicateur pour déterminer le degré de maturation du compost car il n'existe pas de valeur seuil qui serait applicable à n'importe quel type de compost. Quoiqu'il en soit dans ce travail, il semble que le rapport  $C_{AH}/C_{AF}$  augmente régulièrement, sans se stabiliser, indiquant que le processus de maturation est encore en cours.

### ***II-3- Dosage des concentrations pseudo-totales en métaux***

Nous avons dosé les concentrations pseudo-totales en métaux dans les échantillons secs pour les 3 sites (Tableau 14 et Annexe 6). Dans le Tableau 14, seuls sont présentés les métaux dont les teneurs doivent être mesurées de façon à vérifier si elles sont bien inférieures aux valeurs fixées par la norme NF U 44-095 : As (18 mg/kg), Cd (3 mg/kg), Cr (120 mg/kg), Ni (60 mg/kg), Pb (280 mg/kg) et Zn (600 mg/kg). Le cuivre (Cu, 300 mg/kg), le mercure (Hg, 2 mg/kg) et le sélénium (Se, 12 mg/kg) sont aussi dans la norme mais n'ont pas été quantifiés dans cette étude.

Nous pouvons remarquer que les teneurs en métaux de l'andain, livré entre le 77<sup>ème</sup> et le 91<sup>ème</sup> jour, correspondent bien à la norme. Pour les autres sites, le chrome est légèrement au-dessus de la valeur seuil pour CS et le nickel dépasse le seuil pour CS. A T0, les composteurs ont été remplis avec la même matière brute que l'andain. Pourtant une plus forte concentration en Cr et Ni est trouvée dans les composteurs. Ces métaux étaient forcément présents au départ dans le mélange car ils ne sont pas éliminés avec le compostage mais sont concentrés puisqu'il y a perte de matière organique (review de Smith, 2009).

Les boues de STEP sont, très souvent, contaminées par les métaux lourds et il a été observé que le fait de les co-composter avec notamment des végétaux permettait de réduire les quantités de métaux biodisponibles (Kulikowska et al., 2015 ; Smith, 2009). La norme NF U 44-095 impose d'ailleurs le co-compostage des boues de STEP. Les acides fulviques pourraient être utilisés comme des transporteurs de métaux, ceci grâce à leur faible poids moléculaire et à leur grand contenu en groupements fonctionnels (Borůvka et Drábek, 2004). Sajidu et al. (2008), Calace et al. (2007) ou encore Kulikowska et al. (2015) ont étudié les complexes argilo-humiques qui permettent de fixer les métaux lourds. Ces complexes métallo-argilo-humiques diminuent les teneurs en métaux libres dans le compost ce qui rend les composts moins toxiques.

### Chapitre III : Résultats et discussion

**Tableau 14 :** Teneurs en métaux des composts secs pour les sites CP, CS et PF.

A la fin du compostage (182 j pour CS et CP, 77 j pour PF), les valeurs en gras correspondent aux valeurs inférieures à celles données par la norme.

Jours	As (mg/kg) MS			Cd (mg/kg) MS			Cr (mg/kg) MS		
	CP	CS	PF	CP	CS	PF	CP	CS	PF
1	0,006 ± 0,0004	0,006 ± 0,0004	0,006 ± 0,0004	0,6 ± 0,08	0,6 ± 0,08	0,6 ± 0,08	102,9 ± 1,51	102,9 ± 1,51	102,9 ± 1,51
7	0,004 ± 0,0001	0,006 ± 0,0004	0,004 ± 0,0006	0,4 ± 0,02	0,5 ± 0,01	0,5 ± 0,02	90,1 ± 4,7	136,0 ± 4,1	98,8 ± 2,6
14	0,002 ± 0,0001	0,007 ± 0,0001	0,003 ± 0,0004	0,6 ± 0,07	0,4 ± 0,02	0,5 ± 0,05	108,1 ± 2,4	132,5 ± 1,7	99,0 ± 1,9
21	0,002 ± 0,0001	0,002 ± 0,0003	0,005 ± 0,0001	0,4 ± 0,01	0,5 ± 0,004	0,6 ± 0,03	111,8 ± 4,2	142,1 ± 3,9	103,1 ± 2,1
30	0,002 ± 0,0001	0,004 ± 0,0002	0,004 ± 0,0001	0,5 ± 0,01	0,4 ± 0,02	0,6 ± 0,03	119,7 ± 1,7	213,9 ± 2,9	137,9 ± 3,7
35	0,003 ± 0,0005	0,004 ± 0,0001	0,005 ± 0,0002	0,6 ± 0,03	0,5 ± 0,004	0,6 ± 0,01	125,9 ± 4,1	134,4 ± 2,8	137,7 ± 2,8
42	0,004 ± 0,0002	0,005 ± 0,0001	0,004 ± 0,0001	0,4 ± 0,005	0,6 ± 0,02	0,6 ± 0,004	107,7 ± 4,4	180,8 ± 4,4	104,7 ± 1,9
50	0,003 ± 0,0001	0,005 ± 0,0001	0,003 ± 0,0003	0,5 ± 0,001	0,5 ± 0,05	0,7 ± 0,001	93,9 ± 2,1	159,9 ± 6,0	93,7 ± 3,3
63	0,004 ± 0,0002	0,006 ± 0,0005	0,003 ± 0,0001	0,7 ± 0,04	0,5 ± 0,02	0,7 ± 0,004	125,2 ± 4,4	183,7 ± 3,3	112,3 ± 3,0
77	0,004 ± 0,0005	0,004 ± 0,0001	<b>0,005 ± 0,0007</b>	0,5 ± 0,003	0,6 ± 0,01	<b>0,9 ± 0,03</b>	95,1 ± 5,1	178,9 ± 4,7	<b>91,7 ± 1,1</b>
91	0,003 ± 0,0002	0,005 ± 0,0005		0,5 ± 0,03	0,4 ± 0,001		91,7 ± 0,4	164,2 ± 3,2	
182	<b>0,004 ± 0,0006</b>	<b>0,005 ± 0,0003</b>		<b>0,6 ± 0,001</b>	<b>0,4 ± 0,03</b>		<b>84,4 ± 3,0</b>	120,2 ± 2,9	

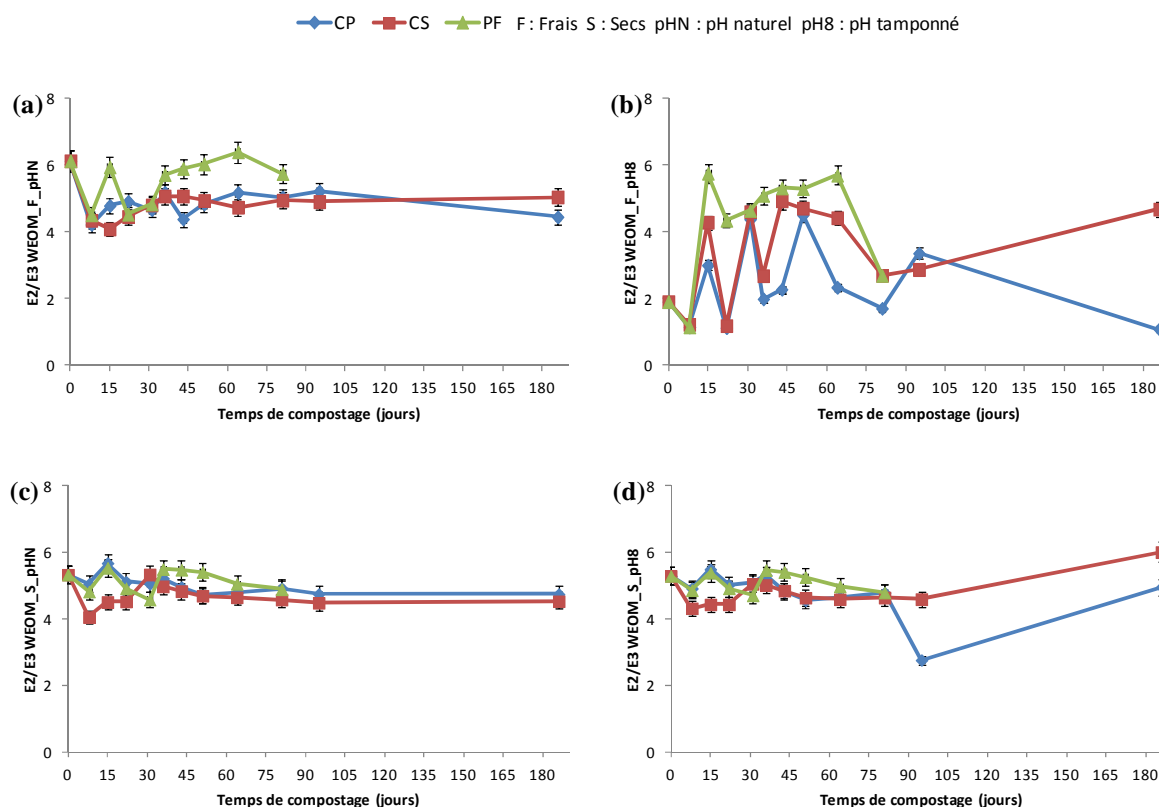
Jours	Ni (mg/kg) MS			Pb (mg/kg) MS			Zn (mg/kg) MS		
	CP	CS	PF	CP	CS	PF	CP	CS	PF
1	62,7 ± 0,6	62,7 ± 0,6	62,7 ± 0,6	15,0 ± 0,6	15,0 ± 0,6	15,0 ± 0,6	265,6 ± 3,6	265,6 ± 3,6	265,6 ± 3,6
7	72,9 ± 4,6	89,9 ± 4,2	61,8 ± 1,7	18,9 ± 2,4	42,3 ± 1,3	24,5 ± 5,3	293,9 ± 2,8	278,0 ± 4,2	380,1 ± 2,1
14	70,9 ± 1,2	85,7 ± 0,8	64,9 ± 1,8	17,5 ± 1,2	19,4 ± 2,1	19,6 ± 0,4	324,8 ± 2,2	253,1 ± 4,2	290,8 ± 2,7
21	72,9 ± 2,8	97,6 ± 5,9	68,8 ± 1,6	15,6 ± 2,1	21,6 ± 1,8	30,3 ± 0,5	285,6 ± 2,6	247,7 ± 2,1	278,2 ± 2,9
30	80,9 ± 1,4	139,5 ± 5,2	92,0 ± 2,3	20,7 ± 3,2	25,7 ± 0,8	26,2 ± 0,9	309,6 ± 1,8	324,4 ± 4,6	352,0 ± 6,6
35	82,1 ± 3,0	90,0 ± 1,5	91,7 ± 1,1	17,3 ± 1,5	29,4 ± 3,2	25,2 ± 0,3	311,2 ± 2,4	330,8 ± 2,7	367,9 ± 5,2
42	71,1 ± 1,5	119,9 ± 3,0	71,1 ± 1,2	20,7 ± 2,5	31,2 ± 2,2	23,4 ± 0,7	330,8 ± 3,9	320,6 ± 4,6	336,2 ± 3,3
50	61,5 ± 0,8	160,3 ± 2,9	61,1 ± 2,4	20,3 ± 0,6	24,5 ± 0,9	23,2 ± 0,9	332,8 ± 4,8	323,4 ± 2,9	366,2 ± 2,2
63	83,5 ± 3,2	116,5 ± 1,4	79,1 ± 3,0	36,1 ± 1,7	35,9 ± 0,8	28,7 ± 0,6	333,6 ± 4,1	323,9 ± 0,5	366,6 ± 4,2
77	61,8 ± 3,7	121,3 ± 3,6	<b>51,9 ± 1,0</b>	30,6 ± 1,5	31,1 ± 2,1	<b>24,4 ± 0,7</b>	337,8 ± 1,8	323,4 ± 5,7	<b>348,5 ± 5,4</b>
91	59,0 ± 0,7	113,9 ± 2,5		20,3 ± 0,7	40,2 ± 2,2		334,1 ± 2,9	301,6 ± 2,3	
182	<b>56,3 ± 2,1</b>	81,3 ± 2,3		<b>52,3 ± 3,1</b>	<b>44,1 ± 1,1</b>		<b>375,9 ± 2,2</b>	<b>304,5 ± 1,8</b>	

### III- Spectrométrie d'absorption UV-Visible

Les résultats, présentés dans cette partie, montrent l'évolution des rapports  $E_2/E_3$  WEOM,  $E_4/E_6$  WEOM,  $E_{ET}/E_{BZ}$  WEOM calculés à partir des spectres d'absorbance et l'indice  $SUVA_{254}$  WEOM. Ces valeurs ont été mesurées sur les extraits à l'eau de la matière organique (WEOM).

#### III-1- Rapport $E_2/E_3$ WEOM

Le rapport  $E_2/E_3$  représente le rapport des absorbances à 250 et 365 nm. Il permet d'estimer l'aromaticité mais aussi le poids moléculaire des composés de la matière organique. Une diminution du rapport  $E_2/E_3$  WEOM des échantillons frais à pHN est observée jusqu'au 7<sup>ème</sup> jour pour les trois sites de prélèvement (Figure 32a) puis il y a une augmentation pour le site PF jusqu'au 63<sup>ème</sup> jour atteignant une valeur du rapport  $E_2/E_3$  WEOM de 6,4. Par contre, les rapports  $E_2/E_3$  WEOM des sites CP et CS restent à peu près constants avec des valeurs respectives de 4,4 et 5,0 à la fin du compostage.



**Figure 32 :** Evolution du rapport  $E_2/E_3$  WEOM des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.

Selon He et al. (2011), le rapport  $E_2/E_3$  diminue au cours du compostage, ce qui suggère que le degré d'humification et le poids moléculaire de la matière organique des extraits à l'eau augmente. Concernant le rapport  $E_2/E_3$  WEOM de l'extrait frais à pH8 (Figure

32b), la tendance est plutôt à l'augmentation mais la valeur à T0 est 3 fois plus petite que celle à pHN. Il y a donc une apparente diminution de l'humification.

Dans notre cas,  $E_2/E_3_{WEOM}$  varie peu en fonction du temps de maturation et ne semble pas un bon indicateur comme proposé dans les travaux de He et al. (2011). Avec ce rapport, le compost ne montre pas d'augmentation d'aromaticité ou de taille de WEOM.

Dans les Figures 32c et d, le rapport  $E_2/E_3_{WEOM}$  des extraits secs ( $E_2/E_3_{WEOM\_S}$  pHN et pH8) à T0 sont un peu plus bas que pour les extraits frais ( $E_2/E_3_{WEOM\_F}$ ) avec une valeur de 5,3. Les profils du rapport  $E_2/E_3_{WEOM}$  pour les 2 pH sont similaires et ressemblent beaucoup à ce qui a été obtenu pour les mesures  $E_2/E_3_{WEOM\_F}$  à pHN. Le rapport  $E_2/E_3_{WEOM}$  un peu plus faible avec les échantillons secs pourrait s'expliquer par le fait d'avoir séché les échantillons à 105 °C, ce qui entraînerait une perte de composés volatiles (qui absorbent à 260 nm) de plus faibles poids moléculaires. En effet, Schumacher (2002) a montré que les petites molécules volatiles sont perdues par la matière organique dissoute lors du séchage. Ilani et al. (2016) ont obtenu des valeurs de  $E_2/E_3$  à T0 plus faibles avec les échantillons séchés à 105 °C et les non séchés (4 et 6 respectivement). Ces auteurs ont utilisé une extraction classique à l'eau avec un rapport 1/10 tandis que nous avons utilisé un rapport 1/40 par percolation, l'écart plus faible entre nos valeurs sec et frais pourrait s'expliquer par la dilution plus grande que nous avons utilisée. L'impact du traitement de l'échantillon avant mesure aurait un impact sur cet indicateur.

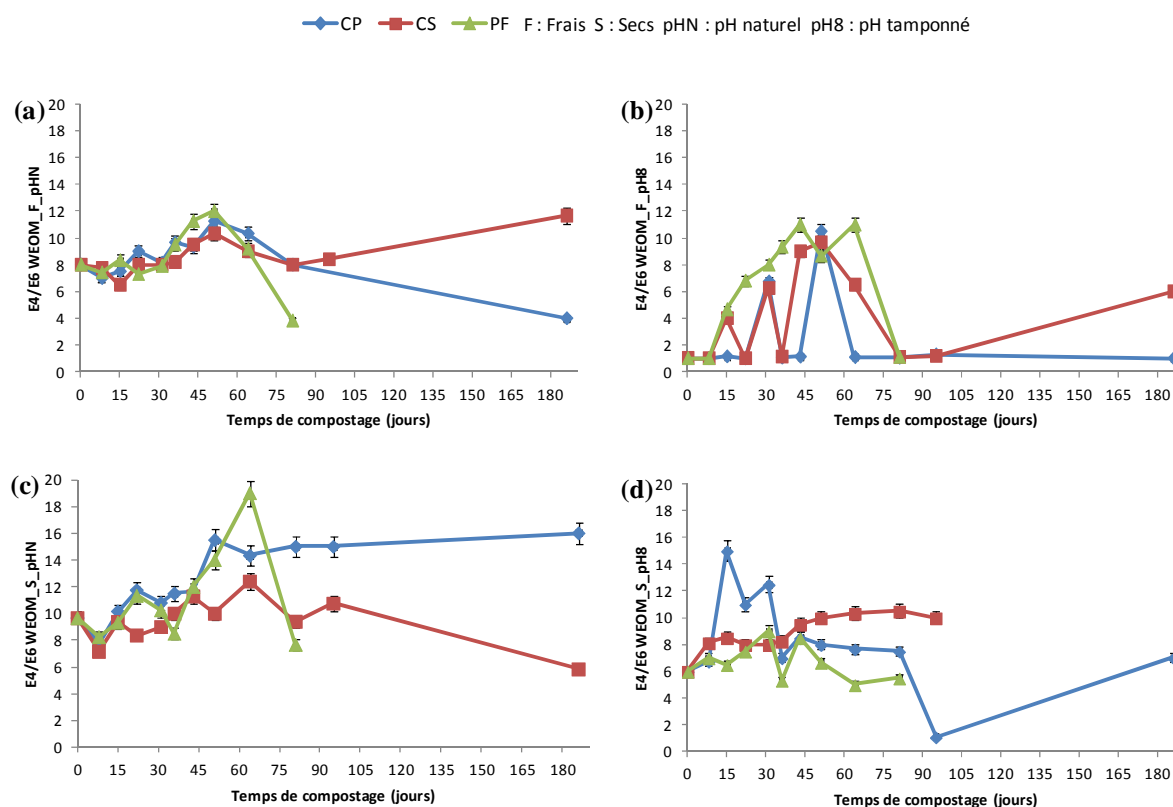
### **III-2- Rapport $E_4/E_6_{WEOM}$**

Le rapport  $E_4/E_6$  est calculé en mesurant les absorbances à 465 et 665 nm. Il permet d'évaluer la qualité, le degré de condensation et le degré d'aromatisation de la matière organique du compost.

Le rapport  $E_4/E_6_{WEOM\_F}$  a pour valeur 8 au début pour les trois sites de compostage CP, CS et PF (Figure 33a) puis augmente progressivement pour les trois sites jusqu'au 50<sup>ème</sup> jour avec des valeurs de  $E_4/E_6_{WEOM}$  de 10,3 ; 11,2 et 12,0 pour les sites CS, CP et PF respectivement. Ensuite, le rapport  $E_4/E_6_{WEOM}$  diminue au cours du processus de compostage pour les sites CP et PF (4,0 et 3,8) alors que celui de CS augmente à la fin du compostage avec  $E_4/E_6_{WEOM\_F}$  à 11,7. Pour les extraits à pH8 (Figure 33b), le rapport  $E_4/E_6_{WEOM\_F}$  à T0 à une valeur 8 fois plus faible que le  $E_4/E_6_{WEOM\_F}$  de l'extrait à pHN sur les échantillons frais (Figure 33a). Ensuite, on note une augmentation du rapport  $E_4/E_6_{WEOM\_F}$  pour les trois sites pour atteindre un maximum aux alentours de 10 vers le 50<sup>ème</sup> jour. Nous observons ensuite une diminution du rapport  $E_4/E_6_{WEOM\_F}$  jusqu'à la fin du compostage sauf pour le site CS. Les valeurs de pH8 semblent varier de façon plus importante, ce qui peut être lié au protocole. Toutefois, elles présentent des variations statistiquement acceptables.

Dans les extraits secs (Figures 33c et d), le rapport  $E_4/E_6_{WEOM\_S}$  a, encore une fois, des valeurs initiales supérieures à celles obtenues avec les échantillons frais. Pour le pHN (Figure 33c), le profil est le même que pour les échantillons frais à pHN (Figure 33a). Concernant la Figure 33d, le rapport  $E_4/E_6_{WEOM\_S}$  augmente légèrement au cours du compostage.





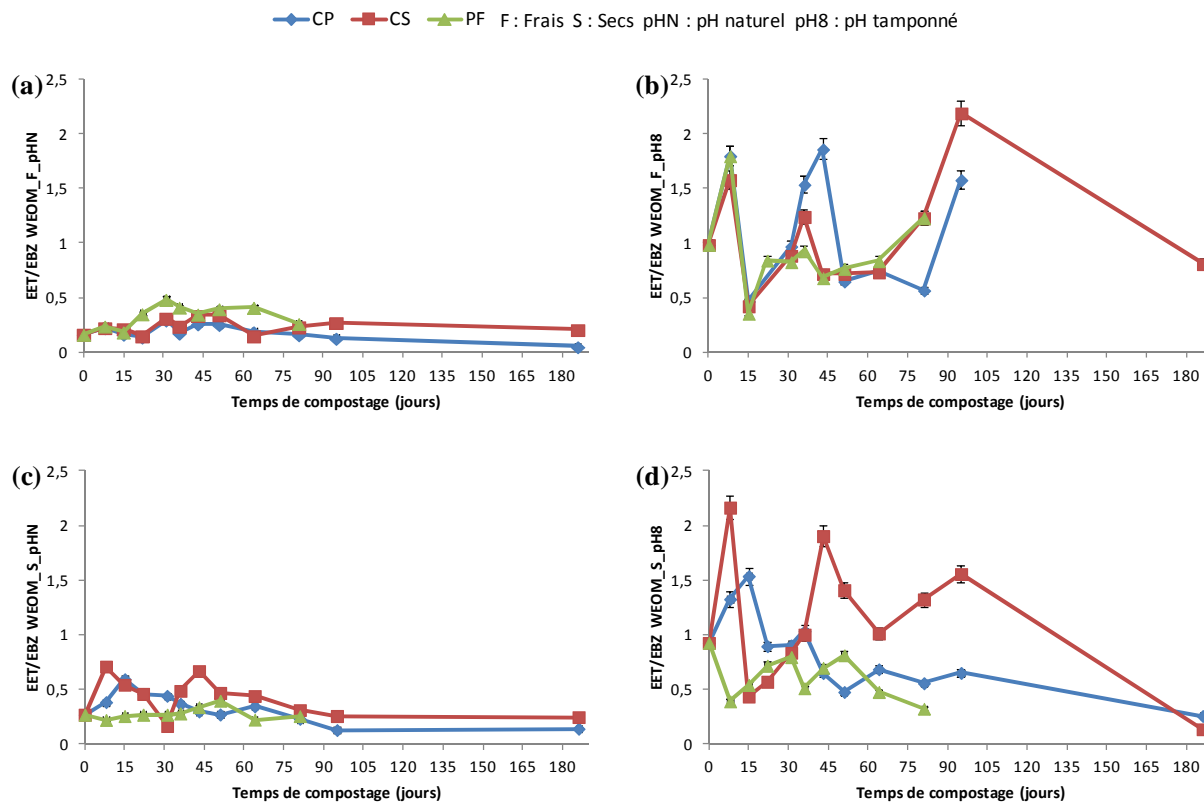
**Figure 33** : Evolution du rapport  $E_4/E_6$  WEOM des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.

Le rapport  $E_4/E_6$  WEOM élevé à T0 suggère la présence de molécules de poids moléculaire relativement faible, des molécules aromatiques, comme les composés phénoliques, des dérivés d'acides benzoïques, les polyènes et les polycycliques, des hydrocarbures aromatiques qui sont généralement présents dans les extraits à l'eau de la matière organique (Chen et al., 1977 ; Traversa et al., 2010). A l'inverse, un rapport  $E_4/E_6$  qui diminue, indique une taille moléculaire croissante ou un poids moléculaire élevé (Chen et al., 1977 ; Li et al., 2014). Dans le cadre de ce travail, nous observons pour la fraction extraite à pHN, ou à pH8, une augmentation jusqu'au 63<sup>ème</sup> jour, liée à une diminution du poids moléculaire des composés de la matière organique extraite. En effet, certaines matières organiques de haut poids moléculaire telles que les protéines sont dégradées de façon importante au cours de la phase de fermentation aérobie, ce qui produit des molécules de faible poids moléculaire (Li et al., 2014). Puis, au-delà du 63<sup>ème</sup> jour, une augmentation du poids moléculaire des composés de la matière organique de notre compost est observée puisque le rapport  $E_4/E_6$  WEOM diminue. Le degré de polymérisation et d'aromatation des molécules augmente. Cette variation est en phase avec les variations d'AGV<sub>WEOM</sub> précédemment décrites (cf Chap III-II-1-4). Pour pH8\_F, une fois encore, les mesures sont plutôt erratiques.

Les variations de  $E_4/E_6$  WEOM\_F sont cohérentes avec un processus d'humification qui ne serait visible qu'à partir du 60<sup>ème</sup> jour. Avant, le processus de dégradation sera majoritaire avec un décalage par rapport aux acides gras volatils WEOM (30 jours).

### III-3- Rapport $E_{ET}/E_{BZWEOM}$

Le rapport  $E_{ET}/E_{BZ}$  est calculé afin de déterminer le degré et la nature possible des substitutions de carbones. Le rapport est calculé en mesurant les absorbances à 253 nm et 220 nm qui correspondent respectivement à la bande de transfert d'électrons et la bande des benzenoïdes.



**Figure 34** : Evolution du rapport  $E_{ET}/E_{BZ WEOM}$  des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.

Les extraits frais organiques à pHN obtenus à partir des matières compostées des sites CP, CS et PF (Figure 34a) ont des rapports  $E_{ET}/E_{BZ WEOM\_F}$  de 0,3 à 0,5 au 30<sup>ème</sup> jour. Un rapport  $E_{ET}/E_{BZ WEOM\_F}$  aux alentours de 0,25-0,35 suggère la présence de composés phénoliques tandis que pour 0,4, ce sont plutôt des noyaux aromatiques substitués avec des groupements carbonyle, carboxyle et ester. Ceci montre qu'entre le 15<sup>ème</sup> et le 60<sup>ème</sup> jour le degré de substitution avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène change au cours du compostage (Fuentes et al., 2006 ; Korshin et al., 1997). Ensuite, le rapport  $E_{ET}/E_{BZ WEOM\_F}$  reste constant jusqu'à la fin du processus de compostage. Les extraits frais de la matière organique à pH8 (Figure 34b) montrent des valeurs plus élevées que pour le pHN parfois même supérieures à 2. Or les valeurs obtenues par Fuentes et al. (2006), après une extraction au NaOH, sont au maximum de 1 et des valeurs de 0,4 sont déjà considérées comme élevées. Selon Korshin et al. (1997), un rapport  $E_{ET}/E_{BZ}$  élevé serait indicatif de la présence de

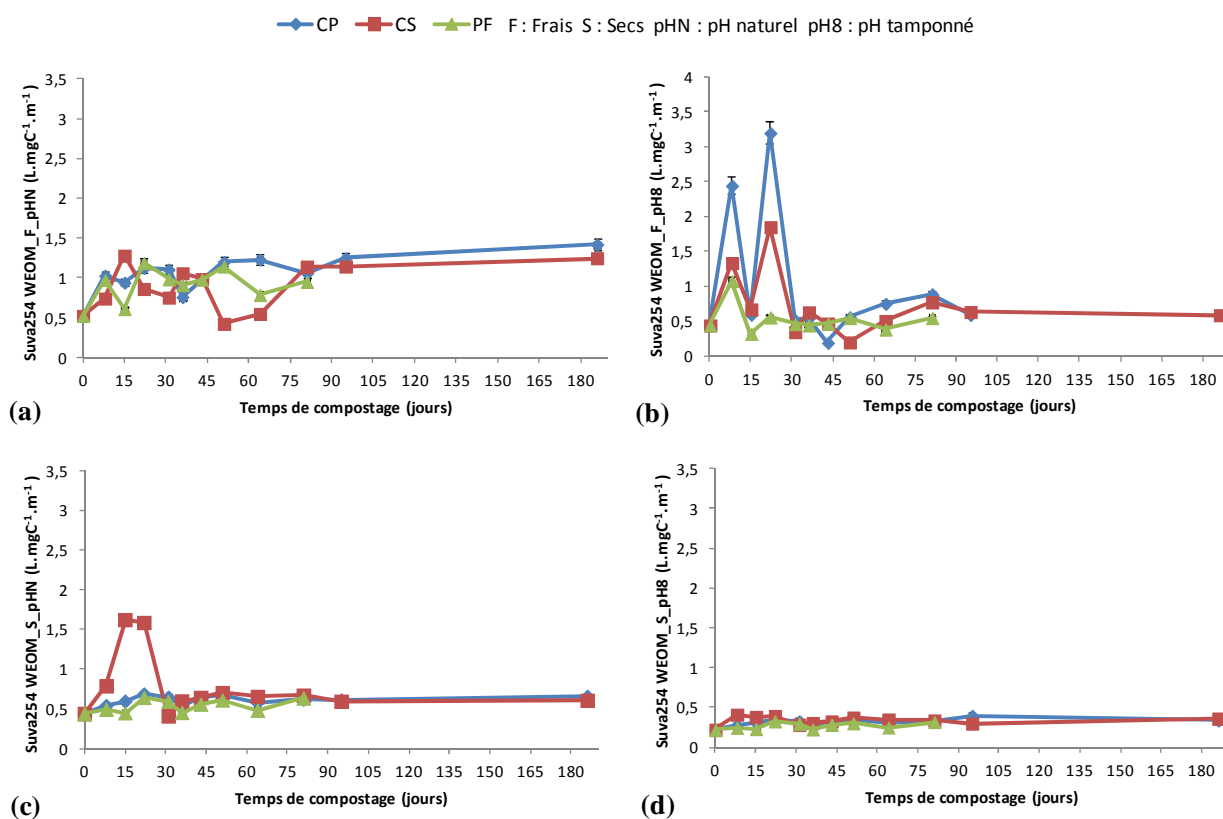
groupements fonctionnels contenant de l'oxygène (hydroxyl, carbonyl,...) sur le cycle aromatique.

Pour la Figure 34c, correspondant aux extraits de la matière organique des échantillons secs à pHN, le profil  $E_{ET}/E_{BZ\ WEOM\_S}$  est très peu différent de celui de la Figure 34a (échantillons frais). Concernant la Figure 33d, le profil correspond à celui des échantillons frais à pH8 (Figure 34b).

L'indice  $E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$  montre une activité de substitution des carbones aux jours 15 et 60, synchrone avec les  $AGV_{WEOM}$  et moins prononcée qu'avec l'indice  $E_4/E_6\ WEOM$ . Le maximum de transformation semble avoir lieu avant 60 jours.

### III-4- $SUVA_{254\ WEOM}$

L'indice  $SUVA_{254}$  est calculé à partir du rapport entre l'absorbance à 254 nm et le carbone organique dissous (COD) extrait à partir du percolateur Senseo. Cet indice permet d'estimer le degré d'aromaticité et le poids moléculaire de la matière organique du compost étudié. Une augmentation de la valeur du  $SUVA_{254}$  correspond à une augmentation de l'aromaticité.



**Figure 35** : Evolution de l'indice du  $SUVA_{254\ WEOM}$  des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.

Initialement, nous avons une valeur du  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  de  $0,5\text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  pour les échantillons frais à pHN et pH8 ainsi que pour les échantillons secs à pHN (Figures 35a, b et c). Pour les échantillons secs à pH8 (Figure 35d), le  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  a une plus faible valeur ( $\sim 0,2\text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ). Pour les échantillons frais pHN (Figure 35a), il y a une tendance générale à l'augmentation légère au courant du temps pour les trois sites jusqu'à  $0,9\text{-}1\text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  au 43<sup>ème</sup> jour, puis le  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  augmente très lentement. En ce qui concerne le pH8 (Figure 35b), l'augmentation du  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  dans les 2 premiers mois de compostage est plus importante qu'à pHN pour les composteurs situés sur la plate-forme (CP), sinon les profils sont les mêmes qu'à pHN. Pour les échantillons secs, le  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  reste constant (faible augmentation) tout au long du processus de compostage à pHN ou pH8 (Figure 35c et d).

D'une manière générale, le  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  varie très peu au cours du temps et en fonction du traitement ou de l'extraction. Seuls deux points pour le  $SUVA_{254\text{ WEOM\_S\_pHN}}$  sont aberrants pour le site CS et pour le  $SUVA_{254\text{ WEOM\_F\_pH8}}$ , nous observons une trop grande variabilité.

Selon Shao et al. (2009), la valeur du  $SUVA_{254}$  de la matière organique soluble augmenterait considérablement au cours de la biostabilisation du processus des déchets solides municipaux avec une diminution de la concentration en carbone organique dissous. Said-Pullicino et al. (2007) suggèrent que l'absorption UV-Vis des solutés organiques est directement proportionnelle à leur teneur en composés aromatiques et que ces résultats montrent clairement une augmentation de la teneur en composés aromatiques durant la phase de compostage. L'aromaticité (valeurs de  $SUVA_{254}$ ) des matières organiques solubles à l'eau augmente avec le degré de maturité du compost selon Surampalli et Tyagi (2004). Une augmentation du  $SUVA_{254}$  est due à une plus forte humification et une aromaticité plus élevée de la matière organique, ce qui a pour conséquence une biodégradabilité plus faible (Bernier, 2015).

Dans le cadre de ce travail, nous avons observé une faible augmentation du  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  des trois sites au cours du processus de compostage pour les échantillons frais à pHN (Figure 35a). Ceci est en accord avec Shao et al. (2009) qui ont suggéré que la valeur du  $SUVA_{254}$  du WEOM augmentait avec le processus de compostage. Le degré d'aromaticité de la matière organique du compost augmente donc au fil du temps. Une stabilité de la mesure au cours du temps de compostage est observée, exceptée pour pH8\_F qui encore une fois présente des valeurs très erratiques durant la période de 0 à 63 jours.

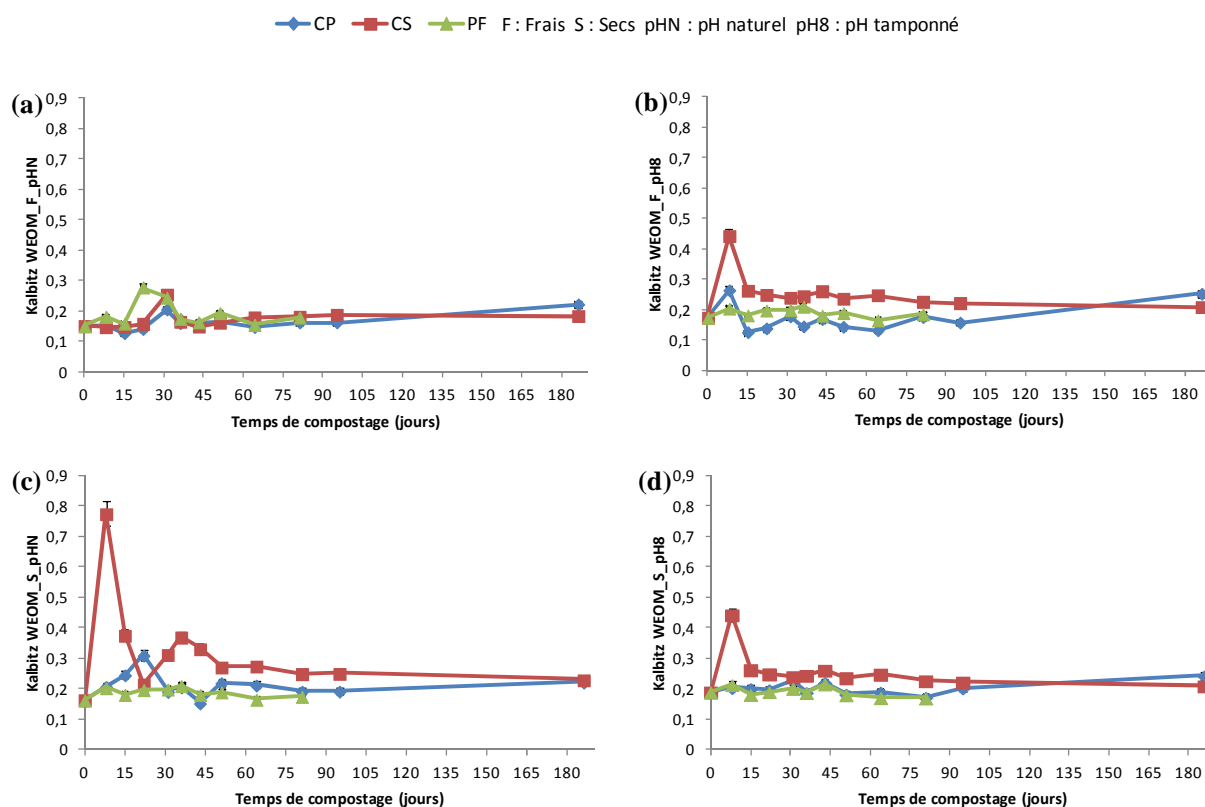
Par une première approche statistique, nous remarquons que, d'une manière générale, les indices d'absorption ne dépendent pas des conditions de fabrication (PF, CP et CS). Certains indices ( $E_4/E_6\text{ WEOM}$ ,  $E_{ET}/E_{BZ}\text{ WEOM}$  et  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$  à pHN) donnent des informations en cohérence avec ce que nous connaissons du processus de formation des composts et la plupart indique une activité entre 15 et 60 jours. Aucun ne présente une grande évolution pour les composts en mélange avec les boues de STEP et déchets verts étudiés, ce qui signifie que les propriétés d'absorbance de la WEOM sont globalement stables.

## IV- Spectrométrie de fluorescence UV-Vis

Trois degrés d'humification (ou indices d'humification) ont été calculés sur les extraits à l'eau des échantillons frais et secs provenant de composts de boues et déchets verts des différents sites. Ces degrés d'humification ont été calculés à partir des spectres de fluorescence 2D, procédures proposées par Kalbitz et al. (1999), Mounier et al. (1999), Milori et al. (2002) et Zsolnay et al. (1999). Ces indices sont présentés ci-dessous.

### IV-1- Indice de Kalbitz $_{WEOM}$

L'indice d'humification proposé par Kalbitz et al. (1999) a été calculé en faisant le rapport entre l'intensité de fluorescence à 470 nm et à 360 nm ( $I_{470}/I_{360}$ ) à partir d'un spectre synchrone.



**Figure 36:** Evolution de l'indice de Kalbitz $_{WEOM}$  des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.

Pour les échantillons frais Kalbitz  $_{WEOM\_F\_pHN}$  (Figure 36a), une augmentation de la valeur du Kalbitz, pour les trois sites, a été observée jusqu'au 30<sup>ème</sup> jour de compostage jusqu'à environ 0,25. Puis il y a diminution pour revenir à peu près à la valeur initiale (0,16). Pour le pH8 (Figure 36b), l'indice de Kalbitz  $_{WEOM}$  est initialement de 0,18 et il y a une augmentation pendant la première semaine pour atteindre 0,43 pour le site CS et 0,28 pour CP. La valeur du Kalbitz  $_{WEOM}$  est à peu près constante pour PF. Pour les échantillons secs

pHN (Figure 36c), nous observons une augmentation de la valeur de Kalbitz<sub>WEOM</sub> pour le site CS après une semaine de compostage (0,78) avec une valeur de T0 de 0,16. Pour CP et PF, les valeurs sont stables. La Figure 30d a pratiquement la même allure que la Figure 30c sauf que la valeur de Kalbitz<sub>WEOM</sub> est plus faible à pH8 pour le CS à 7 jours de compostage (0,45).

Dans la littérature, selon Bu et al. (2010), l'indice d'humification proposé par Kalbitz et al. (1999) a montré des valeurs plus élevées avec une extraction à chaud (80 °C). Ils suggèrent que les valeurs plus élevées de l'indice de Kalbitz pourraient venir du fait que les échantillons contiennent des composants plus réfractaires à la dégradation avec des cycles aromatiques très condensés. D'autre part, selon d'autres auteurs, Senesi et al. (1991) et Miano et Senesi (1992), les valeurs plus élevées sont associées à la présence des molécules plus complexes telles que des cycles aromatiques condensés et des composés de haut poids moléculaire qui sont caractéristiques des matières humiques. Dans notre étude, il y aurait production de composés aromatiques entre une semaine et un mois de compostage, principalement détectée pour Kalbitz<sub>WEOM\_S\_pHN</sub>.

Le fait que l'indice de fluorescence varie avec le pHN (pHN = 7,4 à 9) et le pH8 est une chose normale. Ceci dit, il y a pour ce travail de thèse assez peu de différences, montrant que le pH n'est pas un facteur important dans la zone étudiée.

#### IV-2- Indice de Milori<sub>WEOM</sub>

L'indice d'humification proposé par Milori et al. (2002) a été calculé à partir de l'aire du spectre de fluorescence obtenu par excitation de l'échantillon aux longueurs d'onde correspondant à la zone spectrale du bleu, et il est désigné sous l'appellation de A<sub>465</sub>. Dans cette partie, seuls les résultats pour les échantillons frais à pHN (Figure 37) sont montrés. En effet, l'exploitation de certains des résultats de l'indice de Milori<sub>WEOM</sub> des extraits frais à pH8 et des extraits secs pHN et pH8 n'ont pas été présentés à cause d'un problème survenu sur le spectrofluorimètre de fluorescence lors des mesures.

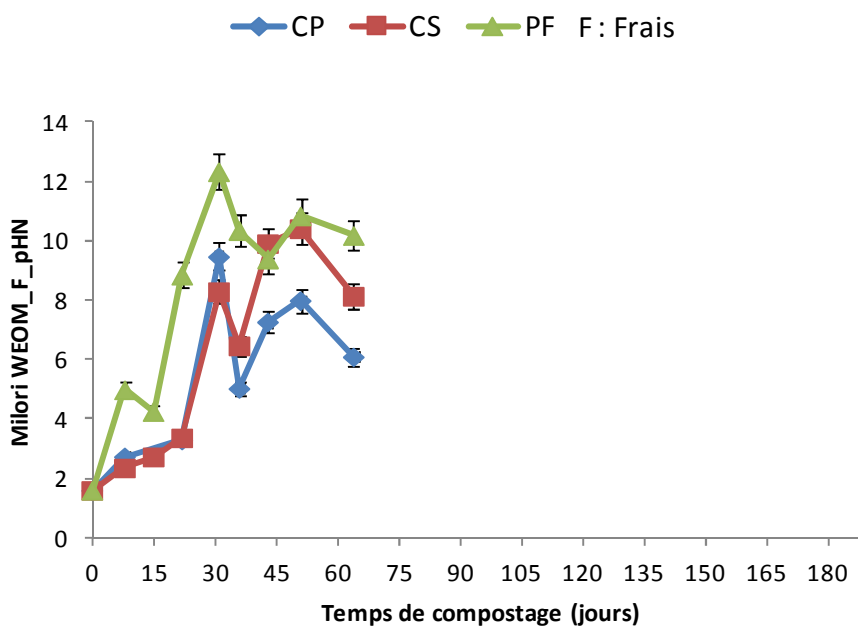


Figure 37 : Evolution de l'indice de Milori<sub>WEOM</sub> des extraits frais pHN en fonction du temps de compostage.

A T0, nous avons une valeur de l'indice de Milori  $_{WEOM}$  de 1,60, puis nous observons une augmentation progressive de la valeur de Milori  $_{WEOM}$  pour les trois sites jusqu'au 63<sup>ème</sup> jour avec des valeurs de 6,11 pour le site CP, 8,13 pour le site CS et 10,18 pour le site PF. Selon Milori et al. (2002), ces valeurs sont principalement liées à la présence des systèmes hautement conjugués, à des systèmes polycondensés et à la substitution des structures contenant de l'oxygène et/ou à des groupes fonctionnels azotés. Selon Santos et al. (2010), des substances organiques qui sont plus humifiées ont un signal d'intensité plus élevé à une longueur d'onde inférieure. Il devient alors possible d'associer ce signal à des altérations chimiques dans les composés organiques et de suivre les réactions dans des environnements de sol et d'eau. De même que pour l'indice de Kalbitz, les valeurs plus élevées sont associées à la présence des molécules plus complexes telles que des cycles aromatiques condensés et/ou des composés de haut poids moléculaire, propriétés caractéristiques des substances humiques (Miano et Senesi 1992 ; Senesi et al., 1991).

La Figure 37 montre clairement pour le compost étudié qu'il y a une augmentation régulière jusqu'au 30<sup>ème</sup> jour, puis une apparente stabilisation, et ceci pour tous les sites de compostage CP, CS et PF. La matière organique extractible à l'eau contenue dans le compost mixte de boues de STEP et de déchets verts de plus en plus haut poids moléculaire et de degré d'aromatisation plus élevé serait produite principalement dans les 30 premiers jours. Cet indice montre une franche évolution de la qualité de la WEOM.

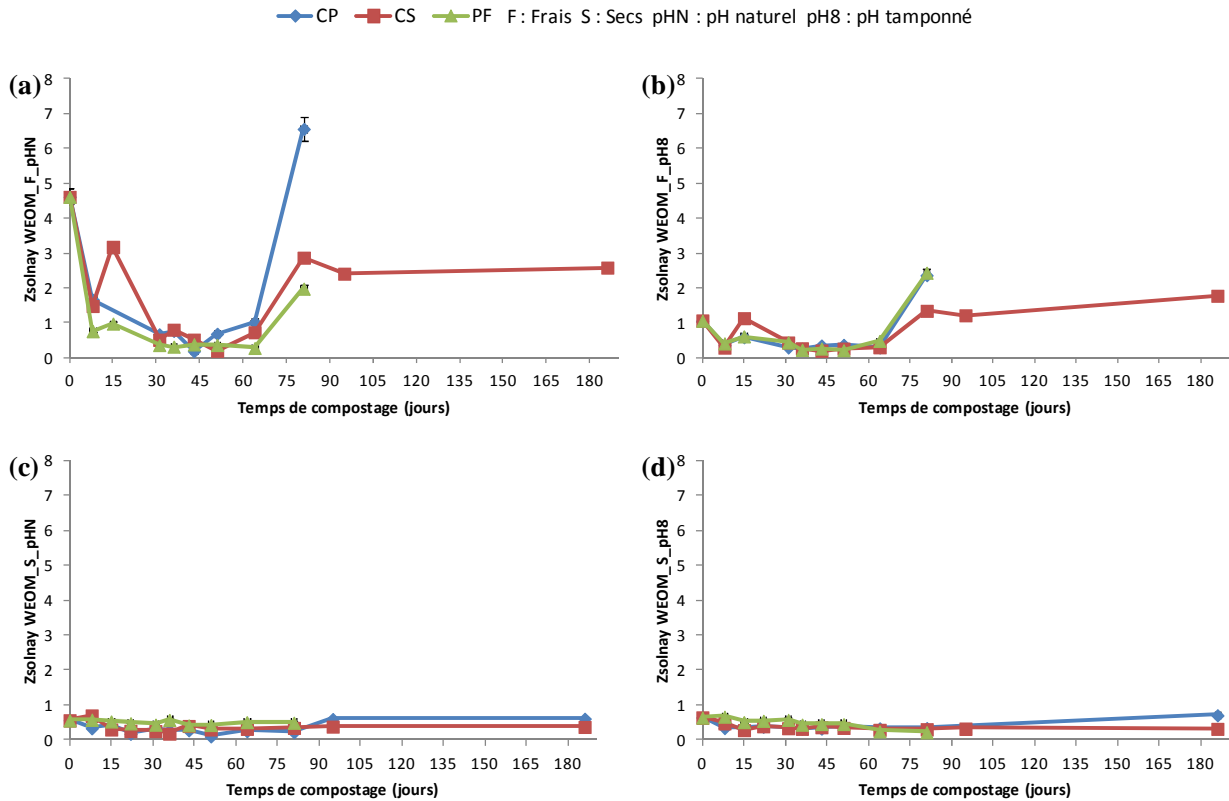
### ***IV-3- Indice de Zsolnay $_{WEOM}$***

L'indice d'humification selon la procédure proposée par Zsolnay et al. (1999) est calculé comme le rapport de l'aire du dernier quart ( $A_4$ , 560-640 nm) et l'aire du premier quart ( $A_1$ , 320-400 nm) du spectre d'émission pour une excitation à 240 nm. Cet indice est noté  $A_4/A_1$  et la matière organique est d'autant plus humifiée que le rapport est élevé.

Au premier jour de l'expérience (T0), pour les échantillons frais à pHN (Figure 38a), la valeur de l'indice de Zsolnay  $_{WEOM}$  est de 4,61 pour les trois sites de compostage. Puis, nous observons une diminution des valeurs de l'indice pour les 3 sites jusqu'au 63<sup>ème</sup> jour. En ramenant les échantillons à un pH8 (Figure 38b), nous avons une diminution des valeurs de l'indice de Zsolnay  $_{WEOM}$  jusqu'au 63<sup>ème</sup> jour puis une augmentation. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs de la Figure 38a, avec une valeur de T0 de l'indice de Zsolnay  $_{WEOM}$  qui est quatre fois plus petite que celle des échantillons frais à pHN. Pour les Figure 38 concernant les échantillons secs, nous avons des valeurs inférieures à 1 et qui semblent constantes au cours du compostage.

L'indice de Zsolnay a déjà montré une très faible capacité à caractériser les systèmes organiques avec un degré d'humification faible (Fuentes et al., 2006). Fuentes et al. (2006) obtiennent des valeurs de l'indice de Zsolnay comprises entre 0 et 0,022 pour les différents composts étudiés (de fumier et de déchets verts) après extraction au NaOH. Dans notre étude, les valeurs du Zsolnay  $_{WEOM}$ , si nous ne regardons que les échantillons frais, augmentent après le 63<sup>ème</sup> jour. La matière organique du compost est en train d'évoluer vers de la matière de plus en plus humifiée.

Dans le cas de  $Z_{solnay\_WEOM\_S\_pHN}$  et  $Z_{solnay\_WEOM\_S\_pH8}$ , il y a une constance sur l'ensemble de l'humification de la matière organique. Le séchage à 105 °C a éliminé la variabilité. D'autre part, nous avons encore une fois une faible différence entre les sites CP, CS et PF (excepté  $Z_{solnay\_WEOM\_F\_pH8}$ ).



**Figure 38** : Evolution de l'indice de  $Z_{solnay\_WEOM}$  des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.

#### IV-4- Indice $R_{a,c} WEOM$

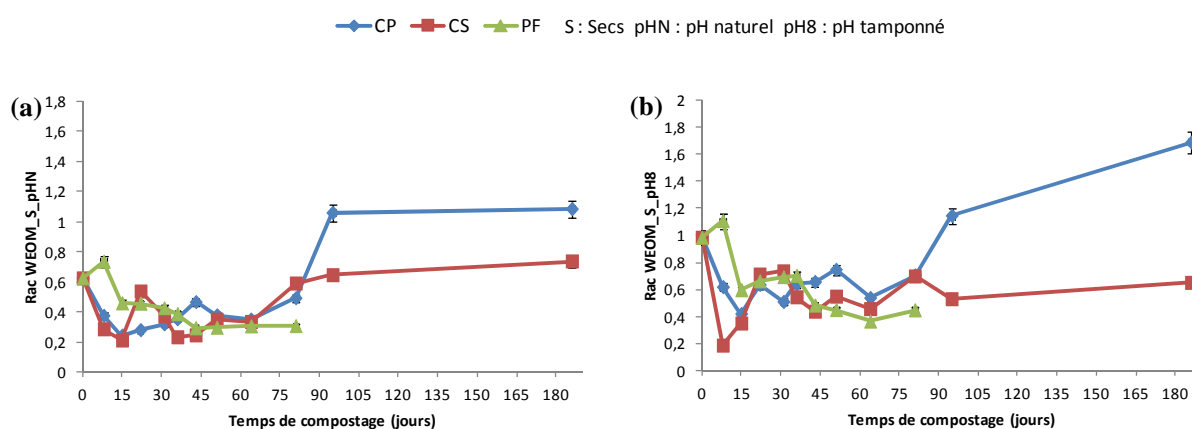
L'indice d'humification proposé par Mounier et al. (1999) est calculé comme le rapport des fluorophores de types A et C pour des longueurs d'onde d'excitation/émission de 260/445 nm et 350/445 nm respectivement. Les composés de type A et C ont des caractéristiques qui les rapprochent des acides fulviques et des acides humiques respectivement. Une augmentation des acides humiques correspondrait à une diminution de cet indice d'humification qui est noté par  $R_{a,c} = I_a/I_c$ . Remarque : dans cette partie, il nous manque les résultats des extraits frais à pHN dû à un problème du spectrofluorimètre.

La valeur de départ pour l'indice d'humification pour les extraits secs à pHN (Figure 39a) est de 0,62 pour les trois sites de compostage. Nous observons une diminution du  $R_{a,c} WEOM$  le premier mois puis il y a augmentation progressive des valeurs des sites CP et CS jusqu'au 182<sup>ème</sup> jour avec des valeurs respectives de 1,07 et 0,78. Pour le site PF, la valeur du  $R_{a,c} WEOM$  diminue jusqu'au 42<sup>ème</sup> jour puis reste stable. En revanche, la Figure 39b (sec à pH8)



présente des valeurs initiales de 0,98 pour le pH8 puis il y a une diminution pour les sites CS et PF. Par contre, il y a une augmentation de l'indice pour le site CP à partir du 77<sup>ème</sup> jour jusqu'à la fin du compostage comparé à CS. Selon Sierra et al. (2005), une augmentation du rapport  $R_{a,c}$  pourrait être une conséquence du vieillissement de la matière organique. Mais selon Mounier et al. (1999), le  $R_{a,c}$  augmente lorsque la taille des molécules diminue ou les types humiques diminuent par rapport aux types fulviques. Un vieillissement entraînerait plutôt une diminution du  $R_{a,c}$  que nous observons en début du processus. Les faibles valeurs observées du rapport  $R_{a,c}$  sont une conséquence de la prédominance de structures légèrement modifiées comme les acides carboxyliques de faible poids moléculaire (Hassouna et al., 2012).

Grâce à cet indice, nous observons donc une humification de la WEOM qui se produit jusqu'au 77<sup>ème</sup> jour (diminution des valeurs), puis, pour CS et CP, il y a une augmentation du rapport indiquant, soit un apport de matière moins humifiée, soit une interférence dans la mesure de nature non encore déterminée.



**Figure 39** : Evolution de l'indice  $R_{a,c}$  WEOM des extraits secs pHN (a) et pH8 (b) en fonction du temps de compostage.

## IV-5- Etude spectrométrique de fluorescence 3D du WEOM

### IV-5-1- Matrices d'émission-excitation de fluorescence (MEEF)

Les matrices d'émission-excitation de fluorescence (MEEF) ont été obtenues pour chaque site et pour chaque temps de prélèvement grâce aux spectres de fluorescence mesurés sur les échantillons extraits à l'eau (WEOM). L'exemple choisi ici est celui des échantillons frais à pHN (Figure 40, les autres MEEFs sont en Annexes 7 et 8 car ils sont tous identiques) pour suivre l'évolution du compost jusqu'au jour 182 (soit un compost de 6 mois).

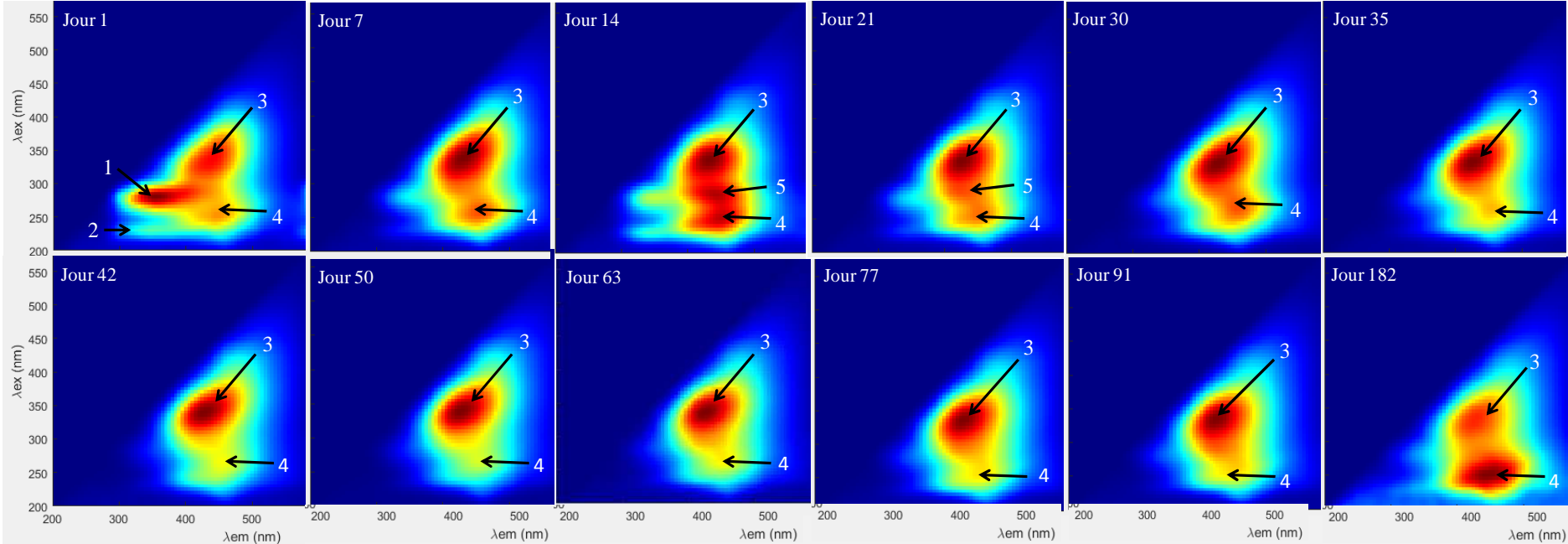
Nous observons que le profil change au cours du temps. Comme Yu et al. (2010), nous observons 4 pics en début de compostage. Le pic 1 présente un maximum d'intensité de fluorescence à 275/350 nm (Ex/Em), le pic 2 à 220/350 nm (Ex/Em), le pic 3 à 350/430 nm (Ex/Em) et le pic 4 à 250/450 nm (Ex/Em). Ces positions de maxima de fluorescence correspondent à celles déjà trouvées précédemment (Marhuenda-Egea et al., 2007 ;

Provenzano et al., 2001 ; Yu et al., 2010). Elles caractérisent le compost immature. Les pics 1 et 2 correspondent à des substances de type protein-like (Baker, 2001, 2002 ; Coble 1996 ; Parlanti et al., 2000 ; Stedmon et al., 2003 ; Tian et al., 2012). Dans notre étude, nous pouvons remarquer qu'après seulement 7 jours de compostage, ces pics ont quasiment disparu. Dans le cas du compost mixte de fumier de bovin et de paille de riz, il faut une 60<sup>aine</sup> de jours pour voir disparaître le pic protein-like (Tian et al., 2012).

Le pic 3 représente les substances humic-like tandis que le pic 4 correspond aux substances fulvic-like (Marhuenda-Egea et al., 2007; Tian et al., 2012; Yu et al., 2010). Le pic 5, que nous observons clairement aux jours 14 et 21, a un maximum d'intensité de fluorescence à 300/450 nm (Ex/Em). Il correspondrait aux substances humiques, incluant à la fois les acides humiques et fulviques (Baker, 2001 ; Mouloubou et al., 2016). Le pic 5 pourrait représenter un mélange intermédiaire entre les pics 4 et 3 puisque les acides humiques (au sens strict) dérivent des acides fulviques.

Le pic correspondant aux substances protein-like (pics 1 et 2 dans notre étude) disparaît au fur et à mesure que le compost devient mature comme l'ont observé Marhuenda-Egea et al. (2007) ou Yu et al. (2010) avec la dégradation des substances tyrosine-like et tryptophane-like et une augmentation des substances humique et fulvique-like (pics 3 et 4 respectivement dans notre étude). Ceci montre le potentiel présenté par la fluorescence pour évaluer la maturité du compost (Tian et al., 2012). Entre le 30 et 35<sup>ème</sup> jour, le pic 4 s'affaiblit significativement pour ensuite rester stable jusqu'au 91<sup>ème</sup> jour.

Pour le 182<sup>ème</sup> jour, les types fulviques deviennent prédominants. Afin d'utiliser la totalité des informations contenues dans la MEEF, un traitement CP/PARAFAC est appliqué aux jeux de données pour extraire les composants de ces matrices.

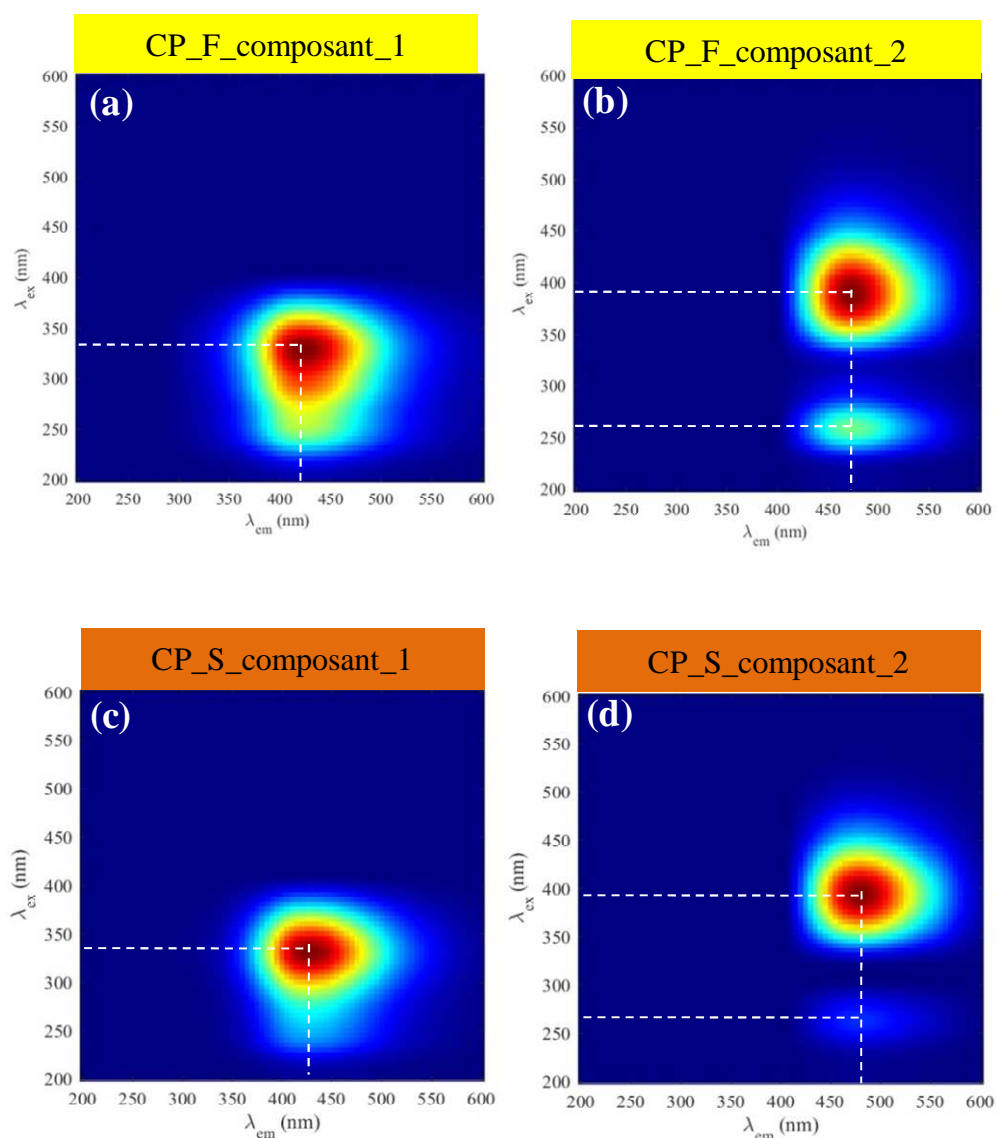


**Figure 40 :** Les MEEFs au cours du compostage pour les échantillons frais à pHN du site CP.

Les flèches 1 à 4 pointent les pics avec pour maximum d'intensité de fluorescence (Ex/Em) 275/350 nm, 220/350 nm, 350/430 nm et 250/450 nm respectivement.

#### IV-5-2- Traitement CP/PARAFAC<sub>WEOM</sub> et composants obtenus

La décomposition CP/PARAFAC est réalisée sous un environnement de MATLAB et à l'aide de l'interface GUI du logiciel Progmeef développé par le Dr Redon du Laboratoire PROTEE (Version 1.4). A partir de l'ensemble des MEEFs produites (jour 1 à 182 pour CP et CS, jour 1 à 77 pour PF), le traitement CP/PARAFAC a permis de déterminer deux composants pour les sites de compostage CP, CS et PF à partir des extraits frais et secs. Comme nous l'avons précisé précédemment (cf Chapitre II-III-2-2), l'utilisation des 2 spectres (brut avec pHN et dilué au 1/2 avec pH8) et de la méthode de correction des effets d'écran par dilution, nous a permis d'éliminer l'effet d'écran. Dans cette partie, nous présenterons uniquement les résultats obtenus pour le site CP avec les échantillons frais et secs car toutes les matrices se ressemblent. Pour information, les autres matrices se trouvent en Annexe 9.



**Figure 41** : Composants CP/PARAFAC<sub>WEOM</sub> pour les composteurs de la plate-forme (CP) : a : composant 1 frais, b : composant 2 frais, c : composant 1 sec et d : composant 2 sec.

Pour les échantillons CP frais (Figures 41a et b), le CONCORDIA est de 99,85 %. Le composant 1 (C1) présente un maximum d'intensité de fluorescence pour le couple 330/425 nm ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ ) correspondant au fluorophore C de type "visible" humic-like (Coble, 1996 ; Parlanti et al., 2006) ou aux substances fulvic-like (Baker, 2001, 2002; Berkovic et al., 2013; Wang et al., 2007). En effet, Berkovic et al. (2013) ont étudié différents acides fulviques de référence IHSS et ont observé, en fluorescence, un pic à 320-340/410-430 (Ex/Em). De plus, avec nos observations sur les changements de profil de MEEF au cours du compostage, nous avançons l'hypothèse que le C1 représente les substances fulvic-like. Pour le composant 2 (C2), nous observons 2 pics : le couple de longueurs d'onde 260/475 nm correspondant habituellement au fluorophore A de type "humic-like" (Coble, 1996) et le couple 390/475 nm correspondant, également, aux substances humic-like (Baker, 2002).

Concernant les composants CP secs (Figures 41c et d), deux composants ont été déterminés avec un CONCORDIA de 97,71 %. Nous avons les mêmes fluorophores que pour le CP frais avec des intensités de fluorescence presque identiques sauf pour le 2<sup>ème</sup> pic du C2 (390/475 nm) dont l'intensité est beaucoup plus faible pour les échantillons secs.

Dans les résultats que nous avons obtenus avec CP/PARAFAC, nous n'avons pas de pic correspondant aux substances protein-like (Tableau 12, Chapitre II-III-2-2) alors que nous avons pu observer un pic protein-like au début du compostage dans les MEEFs (Figure 40).

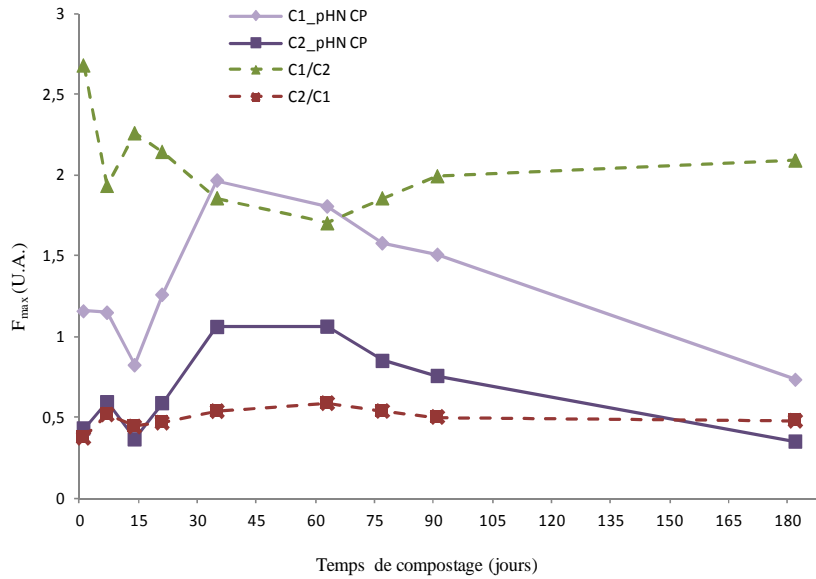
**Tableau 15 :** Tableau récapitulatif des jeux de données pour les MEEFs des 3 sites.

	CP	CS	PF	
Jeu de données 1	12	12	10	MEEF de WEOM pHN échantillon Frais
Jeu de données 2	12	12	10	MEEF de WEOM pHN échantillon Sec

Pour chaque jeu de données, nous avons 12 + 12 + 10 soit 34 MEEFs (Tableau 15). Le résultat de la décomposition a été exécuté pour 1 à x composant(s), mais il n'a pas été possible d'extraire plus de 2 composants qui donnent un CONCORDIA supérieur à 60 %.

#### IV-5-3- Evolution des composants CP/PARAFAC<sub>WEOM</sub>

Les résultats obtenus pour les échantillons frais à pH8 (Annexe 10b et Annexe 11b) pour le site CP sont comparables aux résultats présentés à pHN (Figure 42). De même avec les échantillons secs (Annexe 10c et d, Annexe 11c et d), les résultats sont globalement comparables. Les résultats des sites CS et PF évoluent également dans le même sens que CP, ils sont en Annexes 10 et 11.



**Figure 42 :** Evolution des composants CP/PARAFAC<sub>WEOM</sub> 1 (C1) et 2 (C2) (traits pleins) pour les composteurs de la plate-forme (CP) et les extraits frais à pHN et des rapports C1/C2 et C2/C1 (traits pointillés) en fonction du temps de compostage (basé sur pHN).

Pour les extraits frais à pHN des composteurs de la plate-forme (CP), les fractions fluorescentes des composants 1 et 2 (Figure 42) suivent les mêmes tendances de variation au cours du compostage. Toutefois les valeurs de C2 sont inférieures à celle de C1. Mais il faut noter que, pour les composants, nous ne pouvons pas parler de concentrations réelles mais de contribution relative (Ohno et al., 2007). En effet, comme des fluorophores différents peuvent avoir des efficacités différentes à absorber et convertir la radiation incidente en fluorescence, si un composé A a un signal de fluorescence plus fort que le composé B, il n'est pas forcément vrai que A a une concentration plus élevée que B (Murphy et al., 2013). Des informations qualitatives et quantitatives peuvent cependant être obtenues pour les changements d'intensité d'un composé donné ou grâce au ratio des fractions des 2 composés entre les échantillons d'un même jeu de données (Murphy et al., 2013).

En ce qui concerne nos résultats, nous ne pouvons pas conclure qu'il y a plus de C1 qui correspondrait aux substances fulvic-like que de C2 pour les substances humic-like dans la WEOM, mais plus de contribution uniquement. Il y a une augmentation de C1 et C2 jusqu'aux environs de 45 jours de compostage puis les contributions diminuent régulièrement jusqu'au 180<sup>ème</sup> jour. Nous observons que les pentes pour la courbe C1 sont un peu plus élevées que pour la courbe C2. Nos résultats sont différents de ceux observés par Marhuenda-Egea et al. (2007), dans la région III (cf Figure 13) correspondant aux composés fulviques et la région V correspondant aux composés humiques, le  $P_{i,n}$  (pourcentage de fluorescence) augmente rapidement les 2 premiers mois puis plus lentement jusqu'à la fin du co-compostage de marc de raisin (et autres déchets de la vigne) avec des boues de STEP. Pour Tian et al. (2012), lors du co-compostage de fumier et de paille, le  $P_{III, n}$  augmente très légèrement au cours du temps (31 à 35 %) et le  $P_{V, n}$  passe de 33 à 58 %. Ceci indique que des substances humic-like plus stable et de plus haut poids moléculaire sont préférentiellement produites pendant le compostage par rapport aux substances humiques (Tian et al., 2012).

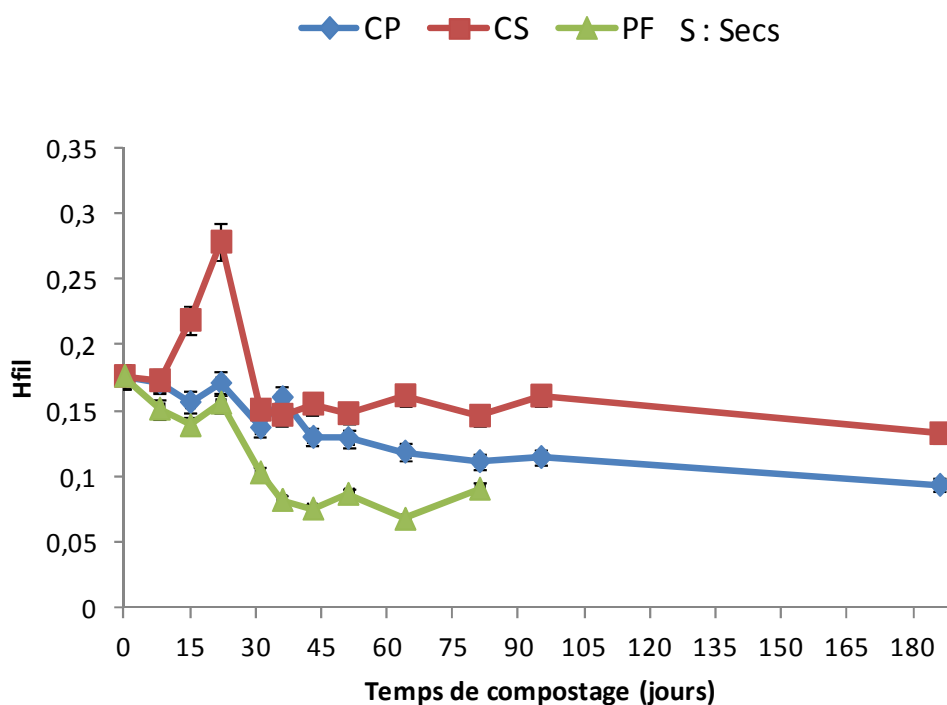
En ce qui concerne le rapport C1/C2, il diminue les 60 premiers jours puis de nouveau à partir du 75<sup>ème</sup> jour (Figure 42). Cette diminution du rapport C1/C2 signifie que la concentration du composant "humic-like" (C2) augmente par rapport au composant "fulvic-like" (C1), une augmentation signifie le contraire et s'il reste constant, que les deux contributions ne changent pas. Il y aurait alors humification avec disparition d'acides fulviques au profit de l'apparition des acides humiques, cela pendant les 2 premiers mois de compostage. Ensuite, un équilibre serait atteint.

Tian et al. (2012) utilise un ratio  $P_{V, n}/P_{III, n}$  qui augmente graduellement jusqu'au jour 62. Ce ratio est de 1,78 et les auteurs considèrent leur compost mature au 62<sup>ème</sup> jour. En effet, ils prennent pour référence le rapport  $C_{AH}/C_{AF}$  et Jiménez et García (1992) considère que le compost est mature quand le ratio est supérieur à 1,6. Dans notre cas, en faisant le ratio C2/C1 (pour être dans le sens AH/AF), nous obtenons un maximum de 0,58 au 63<sup>ème</sup> jour de compostage. Nous avons extrait la matière organique à l'eau comme Tian et al. (2012) mais avec un rapport de 1/40 et non de 1/10 et, de plus, notre méthode d'extraction s'est faite rapidement par percolation au lieu de 24 h sous agitation. Nous avons dilué 4 fois nos extraits et peut-être extrait moins de molécules puisque nous avons une courte durée de percolation, c'est pourquoi nous pouvons penser que le ratio C2(AH)/C1(AF) que nous avons obtenu signifie que le compost est mature au 63<sup>ème</sup> jour.

La fluorescence des composants C1 et C2 augmente régulièrement jusqu'aux alentours de 30-60 jours. D'autres paramètres comme  $E_4/E_6_{WEOM}$  (Figure 33a), l'indice de Milori  $WEOM$  (Figure 37) ou le  $COD_{WEOM}$  (Figure 24a) ont la même évolution. Pour le taux d'humidité (Figure 21a), les  $AVG_{WEOM}$  (Figure 28), le  $R_{a,c WEOM}$  (Figure 39), la tendance est à la diminution les premiers mois de compostage. Les variations de ces paramètres permettent de dire que le compost étudié était mature à environ 2 mois. En effet, la diminution du rapport  $E_4/E_6_{WEOM}$  montre une taille moléculaire croissante et la diminution du  $R_{a,c WEOM}$  est liée à l'humification de la matière organique. Par ailleurs, l'augmentation de l'indice de Milori  $WEOM$  montre que les molécules sont de plus en plus complexes.

#### IV-6- Indice d'humification $H_{FIL}$

Cet indice  $H_{FIL}$  déterminé par fluorescence laser (voir Chapitre II-III-3) peut être utilisé comme paramètre évaluant le degré d'humification de la matière organique (Milori et al., 2006) et a été obtenu sur les échantillons secs et nous observons une diminution du  $H_{FIL}$  avec le temps (Figure 43). Cette décroissance est en contradiction avec les C1 mesuré par CP/PARAFAC ou les indices de Milori, par exemple, dans les eaux. Il faudra bien noter que, dans le cas présent, il s'agit d'une mesure spectrophotométrique sur du solide et le comportement ne doit pas forcément être le même que celui des échantillons liquides.



**Figure 43** : Evolution de l'indice d'humification  $H_{FIL}$  en fonction du temps de compostage

Mis à part le site CS où il y a une "humification plus grande" à 15-21 jours, l'indice  $H_{FIL}$  diminue avec le temps (Figure 43), donc il y aurait une dé-humification ou minéralisation. Dans le cas du compost sec, cet indice n'est, semble-t-il, pas valable si nous considérons que les substances humiques sont censées augmenter alors que le  $H_{FIL}$  semble plutôt constant avec nos résultats. Une étude a été menée sur des sols (Gonzalès-Pérez et al., 2007) et a donné des résultats intéressants concernant l'évolution de la matière organique mais les échantillons utilisés pour les mesures étaient frais.

#### V- Etude statistique des composts frais et secs

Dans ce chapitre, une étude statistique multivariée plus approfondie a été réalisée pour une explication optimale des résultats. Nous avons principalement étudié les corrélations qui



peuvent exister entre les différents types de mesures et le comportement intrinsèque de chaque type de composteurs et de la plate-forme en fonction du temps. Nous avons aussi utilisé l'analyse en composantes principales (ACP) sur le suivi des trois sites de compostage CS, CP et PF. Cette étude statistique permet de donner une exploitation globale des résultats obtenus.

### ***V-1- Corrélations obtenues pour les composts frais et sec à pHN et pH8***

Les corrélations obtenues pour l'ensemble des résultats de pH pour les échantillons frais et secs sont présentées en annexe (Annexes 12 à 17). Dans cette partie, nous ne présentons uniquement les corrélations qui ont été observées pour les 3 sites ou au moins pour 2 des 3 sites. En effet, si la corrélation est trouvée à la fois pour PF et pour CP, nous pouvons estimer que cette corrélation a un rapport avec la plate-forme et donc avec les conditions non contrôlées. Si la corrélation est la même entre les sites CP et CS, il doit y avoir un lien avec les composteurs qui ont en commun le volume de compost. Si une même corrélation a été obtenue à la fois pour PF et CS, nous ne la considérons pas comme intéressante puisque ces 2 sites n'ont en commun que la matière entrant dans notre étude.

Pour les échantillons frais (Tableau 16) et secs (Tableau 17), des corrélations statistiquement significatives ( $p < 0,01$  ou  $0,05$ ) ont été obtenues. Nous avons séparé les corrélations obtenues avec les mesures réalisées avec les techniques d'absorption de fluorescence et UV-Vis car nous avons 2 lots de mesures, à pHN (pH "brut") et pH8. Lorsqu'aucun pH n'est précisé, c'est que les données corrélées n'ont pas été obtenues par spectrométrie. Les résultats obtenus par fractionnement des substances humiques n'ont pas été pris en compte pour le calcul des corrélations car cette méthode très lourde est inappropriée pour notre objectif d'avoir un outil utilisable sur le terrain.

Les indices classiques de maturité dans notre étude sont le  $COD_{WEOM}$  ainsi que les rapports  $COT/N_{TK}$  et  $COD/NT_{WEOM}$ . Nous observons qu'à pHN, le  $COD_{WEOM}$  est corrélé positivement avec le rapport  $E_{ET}/E_{BZ WEOM}$  et le  $SUVA_{254 WEOM}$  pour les 3 sites PF, CP et CS.

Le  $SUVA_{254 WEOM}$  et le  $COD_{WEOM}$  sont liés dans le calcul du  $SUVA_{254 WEOM}$ . De même, la corrélation entre  $COD/NT_{WEOM}$  et  $COD_{WEOM}$  obtenue pour les composteurs est liée au calcul. Li et al. (2014) ont aussi observé ces corrélations et également une corrélation entre  $E_4/E_6 WEOM$  et  $COD_{WEOM}$ . En ce qui concerne le  $COD/NT_{WEOM}$ , nous avons obtenu des corrélations significatives uniquement dans les composteurs, avec  $E_{ET}/E_{BZ WEOM}$ ,  $SUVA_{254 WEOM}$  et l'indice de Milori  $WEOM$ . Malheureusement, pour l'indice de Milori  $WEOM$ , nous n'avons pas de résultats pour les échantillons frais pH8 et les échantillons secs pHN et pH8. Nous remarquons aussi que les acides gras volatils sont corrélés au pH des échantillons obtenus par extraction à l'eau (WEOM) de façon négative et au rapport  $E_2/E_3 WEOM$  de façon positive pour les sites de la plate-forme.

**Tableau 16 :** Corrélations obtenues pour les échantillons frais.  
En rouge, les corrélations aussi obtenues avec les échantillons secs (Tableau 17).

Frais	pH	Positive	Négative
PF, CP et CS	pHN	$E_{ET}/E_{BZ\ WEOM} - COD_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - COD_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$ $C_2 - C_1$	
	pH8	$E_4/E_6\ WEOM - E_2/E_3\ WEOM$ $C_2 - C_1$	
PF et CP Plate-forme	pHN	$E_2/E_3\ WEOM - AGV_{WEOM}$ $Milori_{WEOM} - E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$ $Milori_{WEOM} - SUVA_{254\ WEOM}$	$AGV_{WEOM} - pH_{WEOM}$
CP et CS Composteurs		$NT_{WEOM} - COD_{WEOM}$ $COD/NT_{WEOM} - COD_{WEOM}$	
	pHN	$SUVA_{254\ WEOM} - NT_{WEOM}$ $E_{ET}/E_{BZ\ WEOM} - COD/NT_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - COD/NT_{WEOM}$ $Milori_{WEOM} - COD/NT_{WEOM}$	

Pour les échantillons secs (Tableau 17), des corrélations ont aussi été obtenues. Les analyses réalisées sur les échantillons séchés ont été faites de façon à comparer nos résultats avec les échantillons frais. Tout comme le fractionnement des substances humiques, les échantillons secs ne sont pas utilisables pour un outil de terrain donnant une information rapide sur la maturité du compost. Néanmoins, nous retrouvons des corrélations vues auparavant avec les échantillons frais, mais uniquement pour les 3 sites PF, CP et CS.

Dans les Tableaux 16 et 17, nous retrouvons bon nombre d'indices spectrométriques qui sont corrélés à des mesures chimiques demandant plus de travail comme  $COD_{WEOM}$ ,  $NT_{WEOM}$ , COT et  $N_{TK}$ . Mais le plus souvent, les indices spectrométriques sont corrélés à des mesures chimiques sur le WEOM. Ceci à son importance pour savoir s'il est possible d'atteindre ces valeurs par estimation en utilisant des mesures proxy telles que le  $SUVA_{254\ WEOM}$  ou l'indice de  $Milori_{WEOM}$  pour déduire la maturation ou la stabilité des composts. Afin de détailler la corrélation, l'ACP a été effectuée.

**Tableau 17** : Corrélations obtenues pour les échantillons secs.

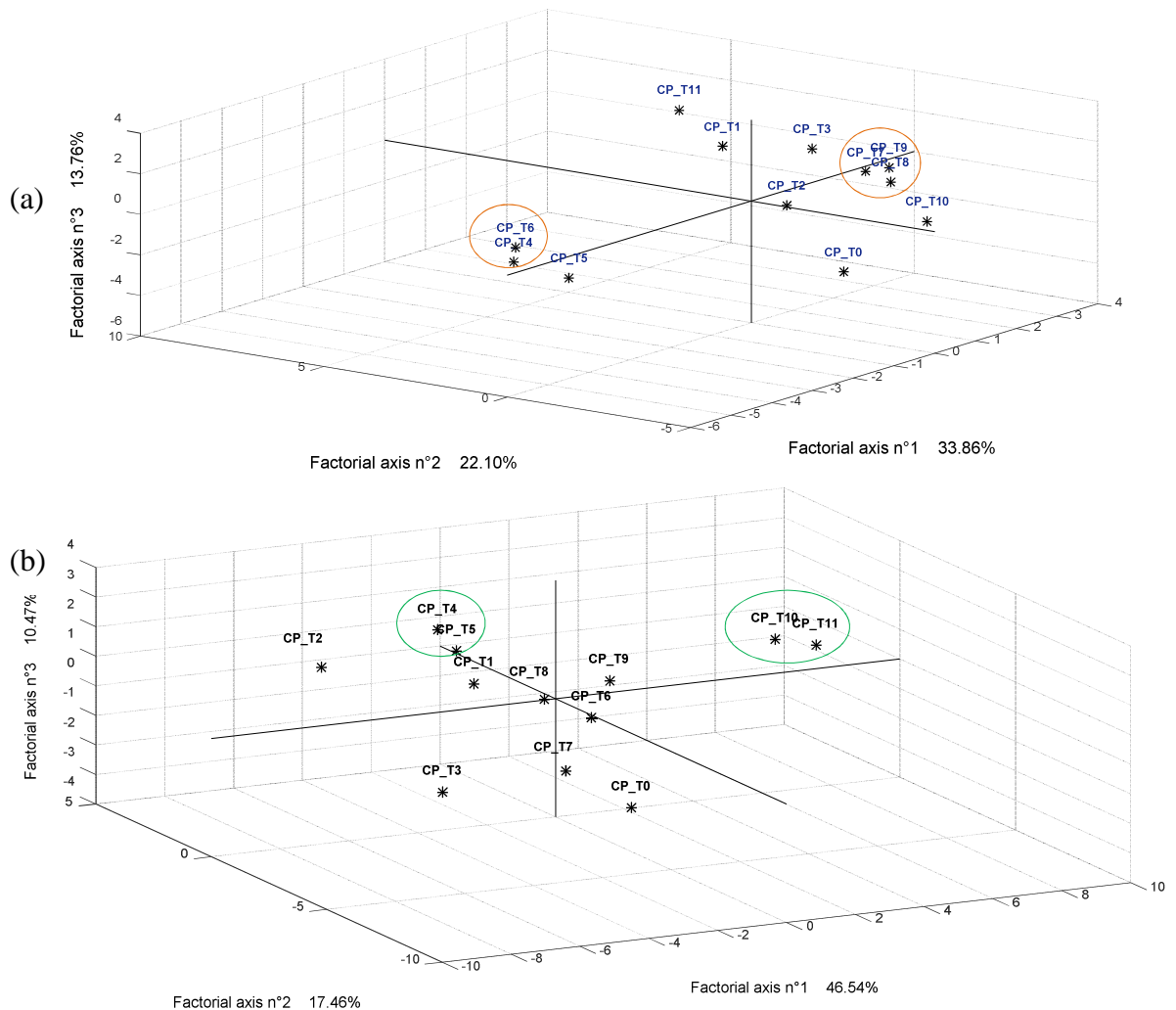
En rouge, les corrélations aussi obtenues avec les échantillons frais (Tableau 16).

Sec	pH	Positive	Négative
PF, CP et CS		$NT_{WEOM} - COD_{WEOM}$ $COT/N_{TK} - COT$	$COT/N_{TK} - N_T$
	pHN	$E_{ET}/E_{BZ\ WEOM} - COD_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - COD_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$	
	pH8	$SUVA_{254\ WEOM} - COD_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$	
PF et CP Plate-forme		$COT - COD/NT_{WEOM}$ $COT/N_{TK} - COD/NT_{WEOM}$	$N_T - COD/NT_{WEOM}$
	pHN	$E_2/E_3\ WEOM - COD_{WEOM}$ $SUVA_{254\ WEOM} - NT_{WEOM}$ $C_1 - Kalbitz_{WEOM} (PF)$ $C_2 - C_1$	$E_2/E_3\ WEOM - pH_{1/5}$ $C_1 - Kalbitz_{WEOM} (CP)$
	pH8	$E_2/E_3\ WEOM - COD_{WEOM}$ $C_1 - E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$ $C_2 - C_1$	
CP et CS Composteurs	pHN	$R_{a,c\ WEOM} - Zolsnay_{WEOM}$	$R_{a,c\ WEOM} - COD_{WEOM}$ $R_{a,c\ WEOM} - E_{ET}/E_{BZ\ WEOM}$ $R_{a,c\ WEOM} - SUVA_{254\ WEOM}$
	pH8	$E_{ET}/E_{BZ\ WEOM} - COD_{WEOM}$  $C_2 - COD_{WEOM}$ $E_{ET}/E_{BZ\ WEOM} - NT_{WEOM}$ $SUVA_{254} - NT_{WEOM}$ $E_4/E_6\ WEOM - E_2/E_3\ WEOM (CP)$	$E_4/E_6\ WEOM - E_2/E_3\ WEOM (CS)$

### ***V-2- Analyse en Composantes Principales (ACP) : Plan principal 3D pour le compost frais et sec du site CP***

La Figure 44a représente le plan principal pour le site CP des extraits frais. La somme de la variance expliquée par les deux premiers axes principaux est égale à 55,96 %. Le cercle des corrélations (Figure 45a) représente les corrélations entre les différents paramètres, lorsqu'ils sont proches du cercle et proche entre eux, les paramètres sont corrélés. Les résultats pour les sites PF et CS se trouvent en annexes 18 à 20. Nous pouvons observer que l'axe 1 est corrélé de façon négative avec les variables suivantes : indice de Milori<sub>WEOM</sub> (pHN), COD<sub>WEOM</sub>, NT<sub>WEOM</sub>, COD/NT<sub>WEOM</sub>, E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub><sub>WEOM\_pH8</sub> et aussi dans une moindre mesure au SUVA<sub>254 WEOM</sub>, E<sub>ET</sub>/E<sub>BZ WEOM\_pHN</sub> et E<sub>2</sub>/E<sub>3 WEOM\_pH8</sub>. En comparant ces variables avec les corrélations obtenues dans le Tableau 16, l'indice de Milori<sub>WEOM</sub> (pHN) est corrélé au SUVA<sub>254 WEOM</sub> (plate-forme), au E<sub>ET</sub>/E<sub>BZ WEOM\_pHN</sub> (plate-forme), COD/NT<sub>WEOM</sub> (composteurs). Pour l'axe 2, il semble plutôt corrélé à l'indice de Kalbitz<sub>WEOM</sub> (pHN et pH8). En connaissant la significativité des axes, nous pouvons observer sur la Figure 44a, que les échantillons CP\_T4, 5 et 6 sont proches de l'axe 1 du côté négatif tandis que CP\_T7, 8 et 9 le

sont du côté positif. Sur l'axe principal 2, le CP\_T0 et T10 sont proches du côté négatif. Nous pouvons dire que les échantillons qui sont groupés ont le même comportement.



**Figure 44 :** ACP : Plan principal 3D pour le site CP frais (a) et sec (b).

En ce qui concerne les échantillons secs, la Figure 44b présente le plan principal pour le site CP des extraits secs avec une variance expliquée par les deux premiers axes principaux de somme 64 %. Le cercle des corrélations (Figure 45b) présente un comportement différent de celui du cercle de corrélation des échantillons frais (Figure 44a). Sur l'axe 1 du cercle de corrélation, les variables  $pH_{WEOM}$  et  $pH_{1/5}$  ont une corrélation proche de 1. Concernant, les corrélations négatives les variables suivantes, nous constatons que les variables  $COD_{WEOM}$ ,  $E_{ET}/E_{BZ}$ ,  $WEOM\_pH8$  sont très proches du cercle de corrélation ainsi que,  $C2\_pH8$  et  $E_2/E_2$   $WEOM\_pH8$ . En revanche, sur l'axe 2, on observe une corrélation proche de 1 pour la variable  $N_T$ . Alors que les variables  $COT/N_{TK}$  et sommes des acides gras volatils sont corrélées de façon négative et sont proche du cercle de corrélation. Sur l'axe 1, nous trouvons CP\_T10 et T11 du côté positif et sur l'axe 2, il y a du côté négatif CP\_T4 et T5.

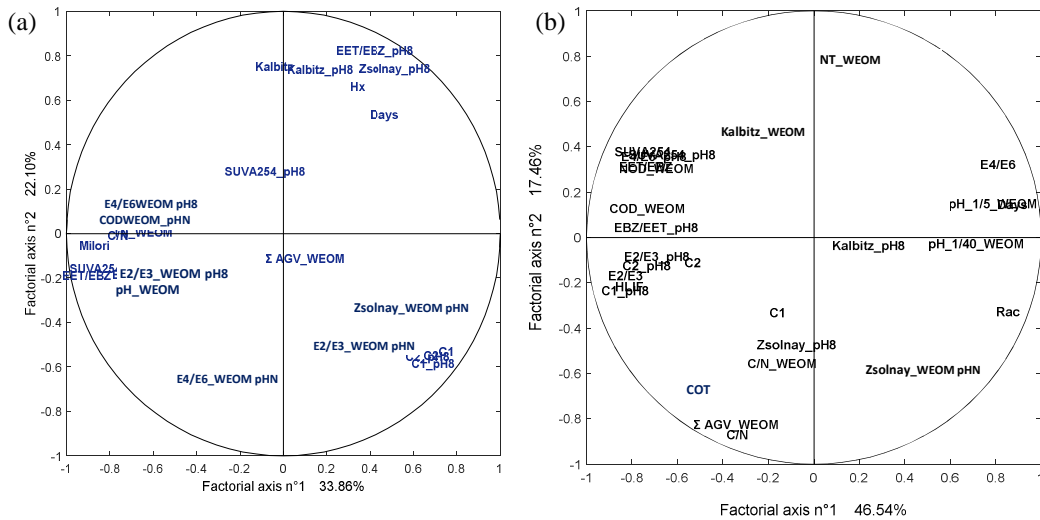


Figure 45 : ACP : Cercle de corrélation du site CP pour les échantillons frais (a) et secs (b).

La représentation de ces paramètres sur les plans des corrélations montre deux choses :

- 1) les mesures faites après séchage perdent leur signature et ont tendance à donner la même chose quelque soit la période de maturation.
- 2) pour les variations des mesures faites sur le compost frais, nous remarquons un maintien sur l'axe 2 pendant la phase de bio-oxydation en cellules, puis une intense activité vers les valeurs négatives de l'axe 1, en lien avec les indices d'humification habituels. Ceci est cohérent avec toutes les valeurs ou indices croissants observés entre 15 et 60 jours ainsi qu'avec la position des points T3, T4 et T6 dans les plans de corrélation des différents échantillons des trois composts. On distingue trois groupes, les composteurs (CP et CS, Figure 46, en haut, groupe 1), la plateforme (en bas, groupe 2) et les points de T4 à T6 (en haut à droite, groupe 3).

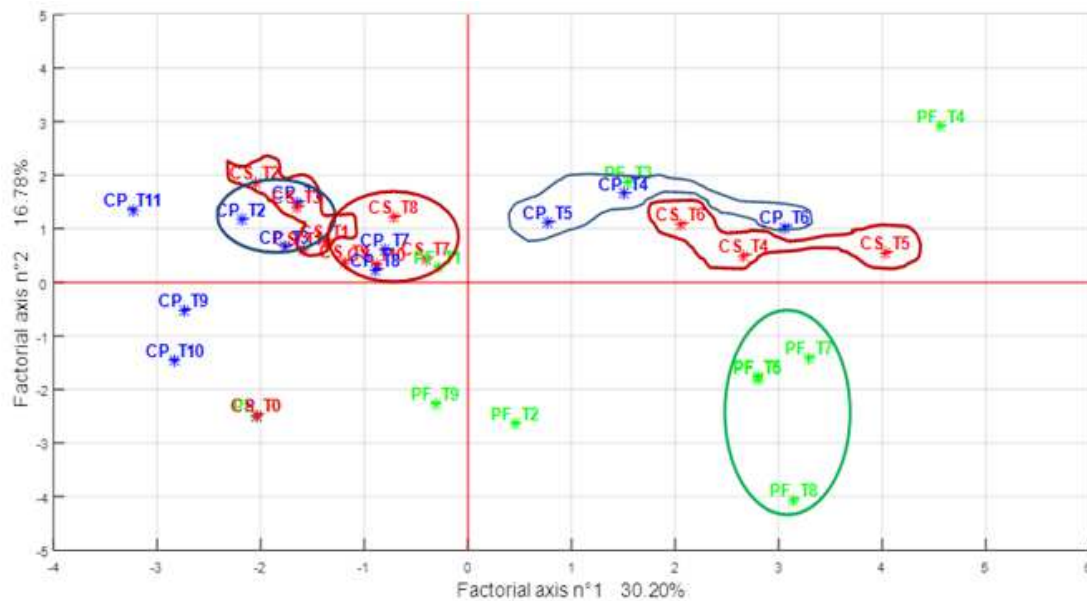


Figure 46 : Représentation en composantes principales pour les 3 sites (PF, CP et CS) avec les échantillons frais.

De manière non encore expliquée, en fin de compostage, les points partent à l'opposé, donnant des signes de pertes d'humification ou une stabilisation au détriment d'autres activités biologiques à l'opposé de processus d'humification (valeur positive de l'axe 1).

### ***V-3- La régression des moindres carrés partiels (PLS)***

Le modèle développé cherche à donner le temps de maturation des composts en fonction des paramètres mesurés, comme les données physiques (pH, C/N,...) et les données obtenues en spectrométrie ( $SUVA_{254\ WEOM}$ ,  $Kalbitz_{\ WEOM}$ , composantes CP/PARAFAC,...). Bien que beaucoup de composantes soient peu, voire très peu corrélées entre elles, certaines sont très corrélées comme les composantes CP/PARAFAC ou les mesures provenant de la fluorescence. L'ACP nous renseignant précisément dans ce domaine, nous n'avons éliminé aucune composante.

Le nombre d'itérations ou composantes synthétiques et la précision ou les écarts entre les estimateurs et les valeurs mesurées, sont très variables suivant le type de compost étudié. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les composts secs des composteurs serre et plate-forme.

#### **V-3-1- Vérification du modèle avec l'âge du compost**

##### ***V-3-1-1- Composts secs***

##### **V-3-1-1-1- Composteurs serre**

La première étude comporte un nombre de 12 échantillons prélevés au cours du temps et 19 variables ont été retenues dont la correspondance est énumérée dans le Tableau 18. La régression PLS a obtenu un RSS minimal après  $h = 12$  itérations. Les coefficients de régression  $\mathbf{a}_j$  tels que  $\hat{\mathbf{y}}_0 = \sum_{j=1}^p \mathbf{a}_j \mathbf{x}_j$  sont également donnés dans le Tableau 18.

Les calculs effectués en composantes centrées réduites font apparaître que le  $pH_{\ WEOM}$ , l'indice de Zsolnay  $\_{\ WEOM}$ , le rapport  $E_2/E_3\_{\ WEOM}$  et le  $R_{a,c}\_{\ WEOM}$  apportent les plus fortes contributions positives, tandis que l'indice de Kalbitz  $\_{\ WEOM}$  et le  $N_{TK}$  apportent également les plus fortes contributions mais négatives à l'explication de la variable  $\mathbf{y}_0$ . D'autres variables sont moins influentes, comme le  $NT_{\ WEOM}$  et le  $SUVA_{254\ WEOM}$  par exemple, mais apportent un gain d'information nécessaire pour une meilleure précision.

**Tableau 18** : Les 19 variables pour les échantillons secs du site CS et leurs coefficients de régression.

j	Variabes	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	<b>158,802</b>
2	$x_2$	$pH_{1/5}$	14,540
3	$x_3$	$COD_{WEOM}$	43,997
4	$x_4$	$NT_{WEOM}$	-2,113
5	$x_5$	$COD/NT_{WEOM}$	-2,117
6	$x_6$	$AGV_{WEOM}$	30,554
7	$x_7$	COT	-65,775
8	$x_8$	$N_{TK}$	<b>-131,516</b>
9	$x_9$	$COT/N_{TK}$	25,622
10	$x_{10}$	$E_2/E_3_{WEOM}$	<b>107,620</b>
11	$x_{11}$	$E_4/E_6_{WEOM}$	-20,065
12	$x_{12}$	$E_{ET}/E_{BZ}_{WEOM}$	24,973
13	$x_{13}$	$SUVA_{254}_{WEOM}$	0,314
14	$x_{14}$	$Kalbitz_{WEOM}$	<b>-135,694</b>
15	$x_{15}$	$R_{a,c}_{WEOM}$	<b>99,652</b>
16	$x_{16}$	$Zsolnay_{WEOM}$	<b>136,824</b>
17	$x_{17}$	C1	76,134
18	$x_{18}$	C2	40,153
19	$x_{19}$	$H_{LIF}$	-5,623

La Figure 47 représente les valeurs de  $y_0$  (temps de maturation) et de son estimateur par la régression PLS.

La Figure 48 représente l'erreur relative entre l'âge réel ( $y_0$ ) et l'âge estimé ( $y_0$  estimé :  $\hat{y}_0$ ) :

l'erreur relative étant égale à  $\frac{\Delta y_0}{y_0} = \frac{y_0 - \hat{y}_0}{y_0}$

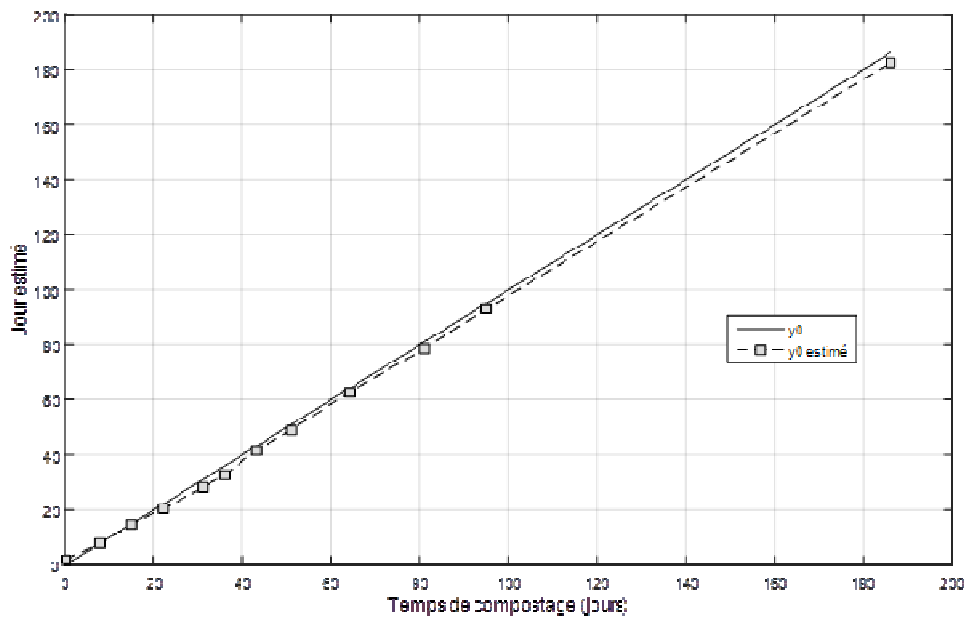


Figure 47 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CS et les échantillons secs par régression PLS.

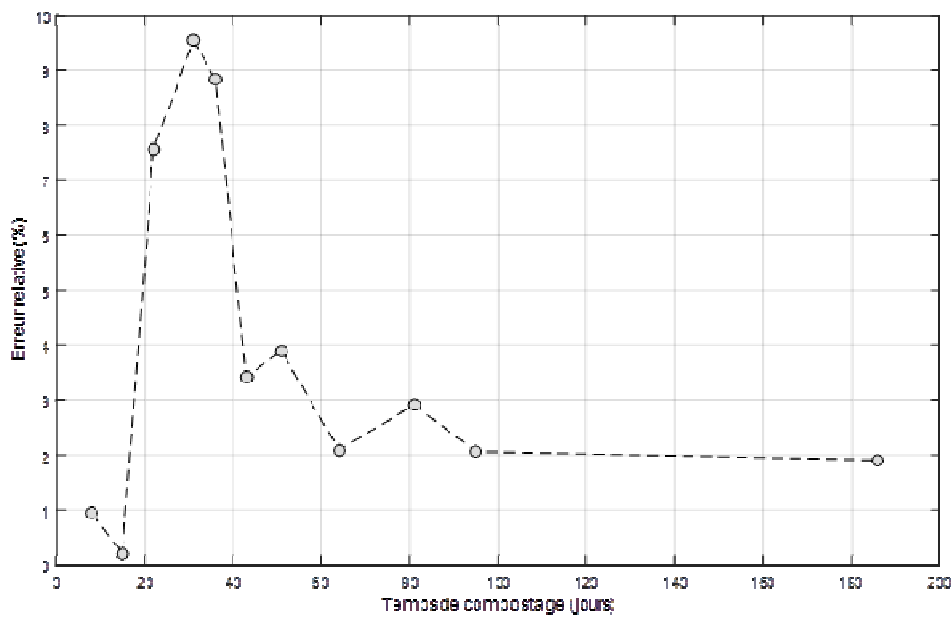


Figure 48 : Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CS avec les échantillons secs par régression PLS.

Nous remarquons que les erreurs sont plus importantes au début de maturation du compost, mais par la suite deviennent très faible. Dans notre cas, c'est-à-dire pour les composteurs serre (CS) et les échantillons secs, l'erreur la plus importante est inférieure à 10 % pour osciller autour des 2 % ce qui donne une très bonne précision pour déterminer "l'âge" de ce type de compost avec l'ensemble des mesures développées.



### V-3-1-1-2- Composteurs plate-forme

Une deuxième étude des composts secs concernant les composteurs plate-forme (CP), fait état d'un même nombre de 12 échantillons et les calculs ont été réalisés avec les mêmes 19 variables. La régression PLS a obtenu un RSS minimal avec  $h = 12$  itérations. Le Tableau 19 donne les coefficients de régression. Les mêmes remarques sur les contributions des variables peuvent être faites avec le précédent exemple à savoir que les variables les plus influentes pour l'explication du temps de maturation sont les mesures du carbone, du pH et les mesures provenant de la fluorescence comme  $E_2/E_3$  WEOM\_pHN.

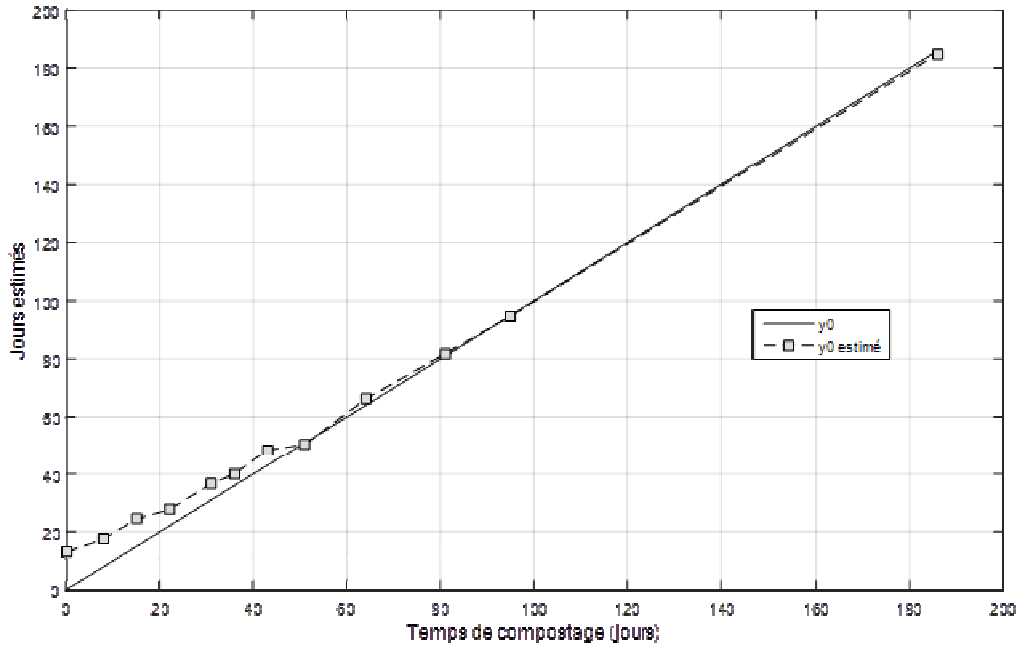
**Tableau 19** : Les 19 variables pour les échantillons secs du site CP et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	-130,446
2	$x_2$	<b><math>pH_{1/5}</math></b>	<b>318,661</b>
3	$x_3$	<b><math>COD_{WEOM}</math></b>	<b>246,296</b>
4	$x_4$	$NT_{WEOM}$	27,829
5	$x_5$	$COD/NT_{WEOM}$	-85,504
6	$x_6$	$AGV_{WEOM}$	77,383
7	$x_7$	COT	37,233
8	$x_8$	<b><math>N_{TK}</math></b>	<b>-351,578</b>
9	$x_9$	$COT/N_{TK}$	-0,554
10	$x_{10}$	<b><math>E_2/E_3</math> WEOM_pHN</b>	<b>-284,846</b>
11	$x_{11}$	$E_4/E_6$ WEOM	23,629
12	$x_{12}$	$E_{ET}/E_{BZ}$ WEOM	-97,646
13	$x_{13}$	$SUVA_{254}$ WEOM	52,926
14	$x_{14}$	<b><math>Kalbitz</math> WEOM_pHN</b>	<b>462,255</b>
15	$x_{15}$	$R_{a,c}$ WEOM	86,210
16	$x_{16}$	$Z_{solnay}$ WEOM	-73,192
17	$x_{17}$	C1	15,132
18	$x_{18}$	C2	23,014
19	$x_{19}$	$H_{LIF}$	-78,277

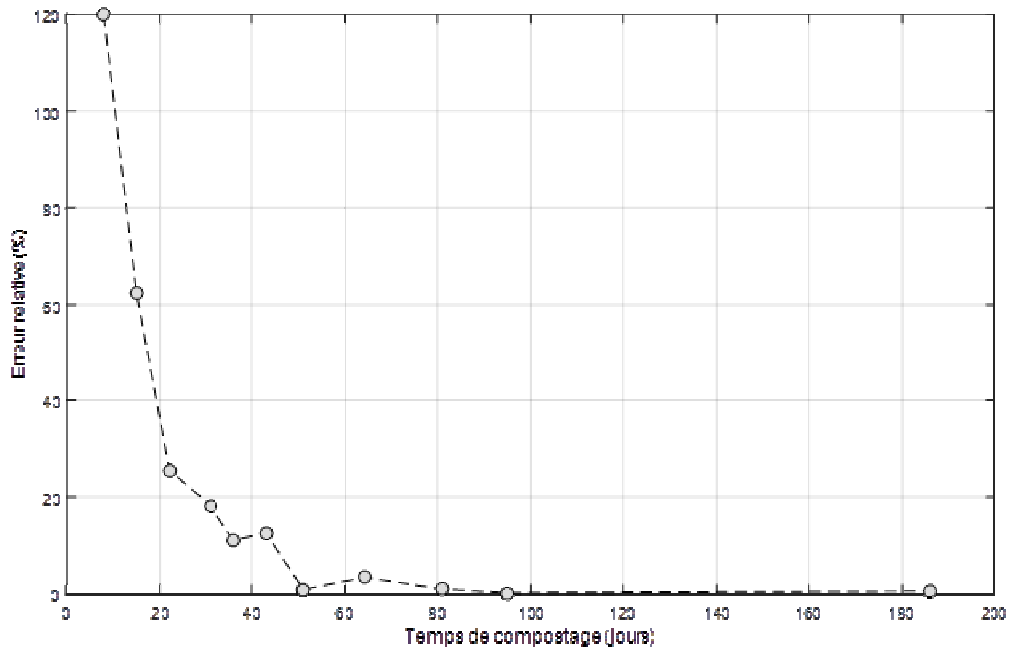
La Figure 49 montre, comme précédemment, que les plus grosses erreurs d'estimation se font pour des composts jeunes en début de processus de compostage. Nous remarquons qu'à partir d'un temps supérieur à un mois et demi environ (50 jours), l'évolution des composts est prédite très précisément. La Figure 50 montre l'erreur d'estimation qui est quasi nulle à partir d'une cinquantaine de jours (très élevée au début). Cette erreur est inférieure à 2 % en moyenne pour devenir quasi nulle en certains points (0,2 % pour 95 jours).

D'une manière générale, le modèle de régression non linéaire développé donne les plus grandes erreurs en début de maturation pour garantir par la suite une très bonne, voire excellente, prévision vers une quarantaine de jours environ. La précision des résultats varie effectivement en fonction du type de composteur et de la nature du compost lui même frais ou sec.

Les résultats les moins performants mais non sans intérêt, sont donnés par les composteurs plate-forme mais conservent les observations faites précédemment, à savoir que la prédiction s'améliore avec le temps de maturation des composts.



**Figure 49 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CP et les échantillons secs par régression PLS.



**Figure 50 :** Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CS avec les échantillons secs par régression PLS.



**V-3-1-2- Composts frais****V-3-1-2-1- Composteurs serre**

Pour avoir les résultats sur toute l'étendue des données, nous avons choisi de prendre les valeurs mesurées avec un pH naturel et un pH égal à 8. Ainsi nous sommes en présence de 12 échantillons avec 23 variables mesurées consignées dans le Tableau 20.

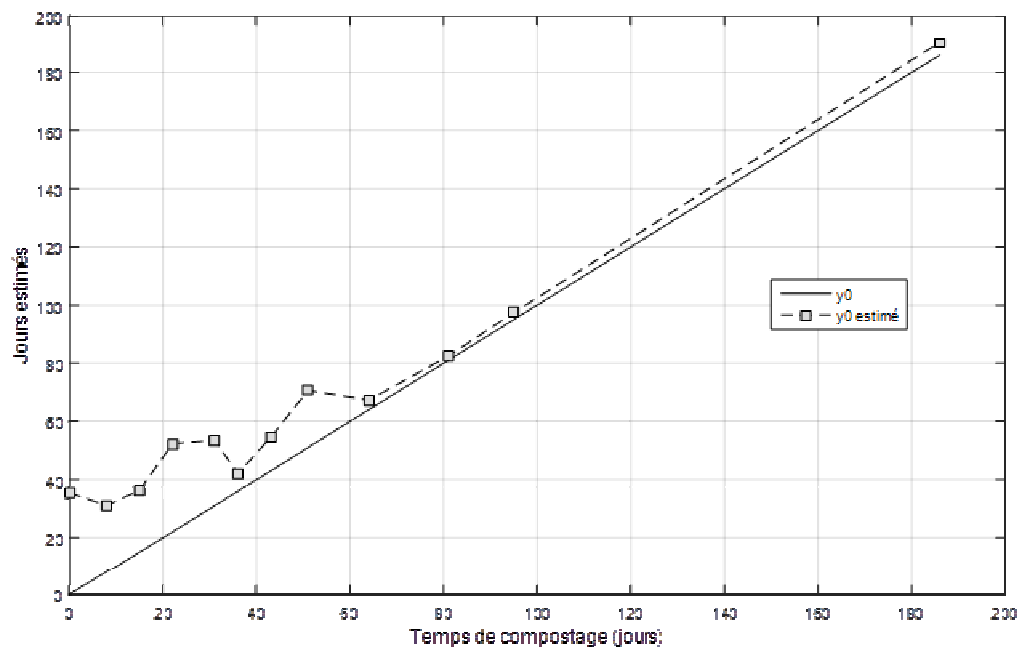
**Tableau 20** : Les 23 variables pour les échantillons frais du site CS et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	Hx	0,544
2	$x_2$	$pH_{WEOM}$	-9,614
3	$x_3$	$COD_{WEOM}$	-8,991
4	$x_4$	$NT_{WEOM}$	-1,552
5	$x_5$	<b><math>COD/NT_{WEOM}</math></b>	<b>-17,872</b>
6	$x_6$	$AGV_{WEOM}$	2,328
7	$x_7$	<b><math>E_2/E_3_{WEOM\_pHN}</math></b>	<b>20,842</b>
8	$x_8$	$E_4/E_6_{WEOM}$	11,302
9	$x_9$	$E_{ET}/E_{BZ_{WEOM}}$	-2,404
10	$x_{10}$	$SUVA_{254_{WEOM}}$	8,178
11	$x_{11}$	$Kalbitz_{WEOM}$	4,718
12	$x_{12}$	$Milori_{WEOM}$	-12,452
13	$x_{13}$	<b><math>Zsolnay_{WEOM\_pHN}</math></b>	<b>-28,464</b>
14	$x_{14}$	C1	2,677
15	$x_{15}$	C2	4,797
16	$x_{16}$	<b><math>E_2/E_3_{WEOM\_pH8}</math></b>	<b>21,956</b>
17	$x_{17}$	$E_4/E_6_{WEOM\_pH8}$	-0,810
18	$x_{18}$	$E_{ET}/E_{BZ_{WEOM\_pH8}}$	-8,023
19	$x_{19}$	$SUVA_{254_{WEOM\_pH8}}$	4,311
20	$x_{20}$	$Kalbitz_{WEOM\_pH8}$	-3,551
21	$x_{21}$	$Zsolnay_{WEOM\_pH8}$	10,193
22	$x_{22}$	C1_pH8	10,117
23	$x_{23}$	C2_pH8	6,639

Comme précédemment, les mêmes remarques peuvent être faites en ce qui concerne les contributions à l'explication du temps de maturation. Les mesures du carbone, du  $pH_{WEOM}$  et certaines mesures de fluorescence comme  $E_2/E_3_{WEOM\_pHN}$ ,  $E_4/E_6_{WEOM\_pHN}$  et dans ce cas, le  $Milori_{WEOM\_pHN}$ , sont les plus influentes.

L'optimum est atteint pour  $h = 11$  itérations.

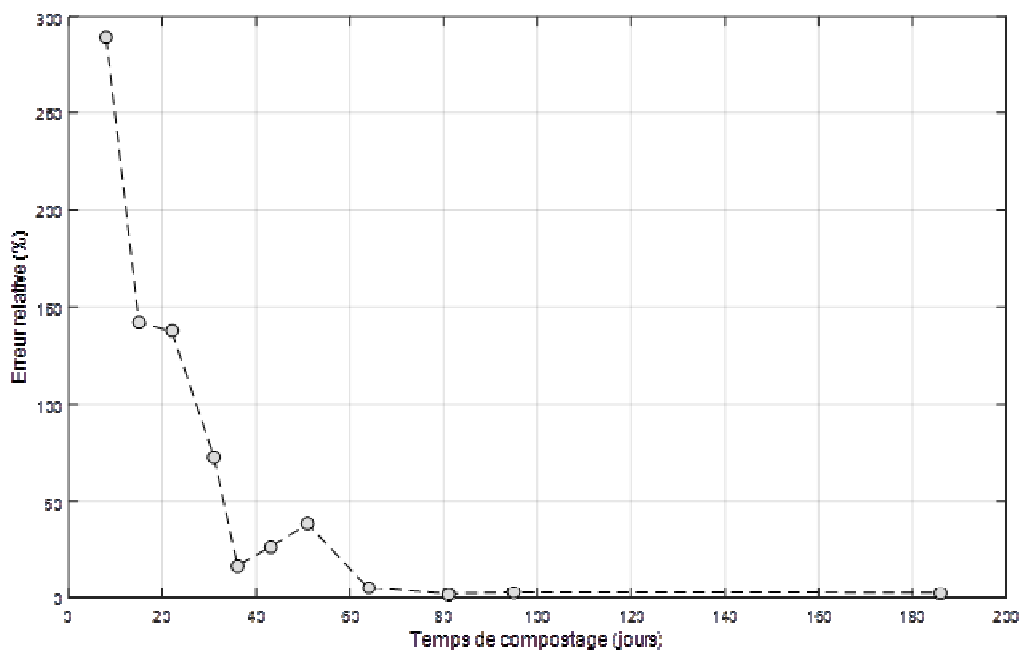
La Figure 51 montre une bonne convergence de l'estimation après 60 jours, soit environ deux mois de maturation.



**Figure 51 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CS et les échantillons frais par régression PLS.

La Figure 52 indique qu'au-delà de 2 mois l'erreur d'estimation est inférieure à 5 % pour chuter à environ 2 % après 80 jours.

On remarque que le rajout des mesures obtenues avec un pH8 ne change pas significativement les résultats. Les variations d'estimation et d'erreur sont très faibles d'un cas à l'autre.



**Figure 52 :** Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CP avec les échantillons frais par régression PLS.

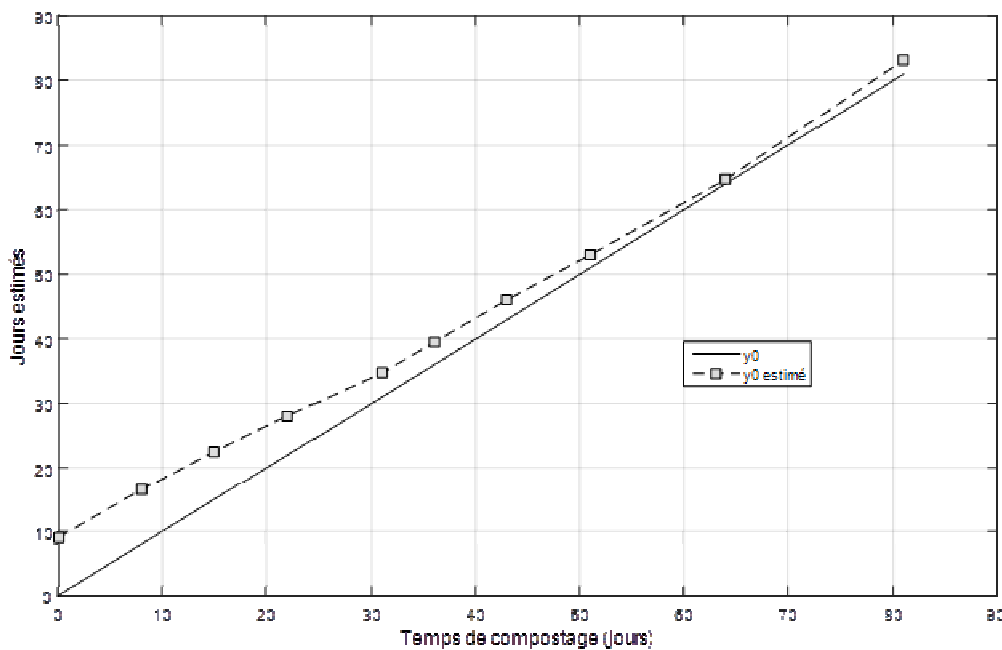
**V-3-1-2-2- Composteurs plate-forme**

Nous étudions en second lieu, le compost frais des composteurs de la plate-forme (CP) avec pHN. Nous avons 10 échantillons avec 15 mesures retenues décrites dans le Tableau 21. L'optimum est atteint pour 10 itérations.

**Tableau 21** : Les 15 variables pour les échantillons frais du site CP et leurs coefficients de régression.

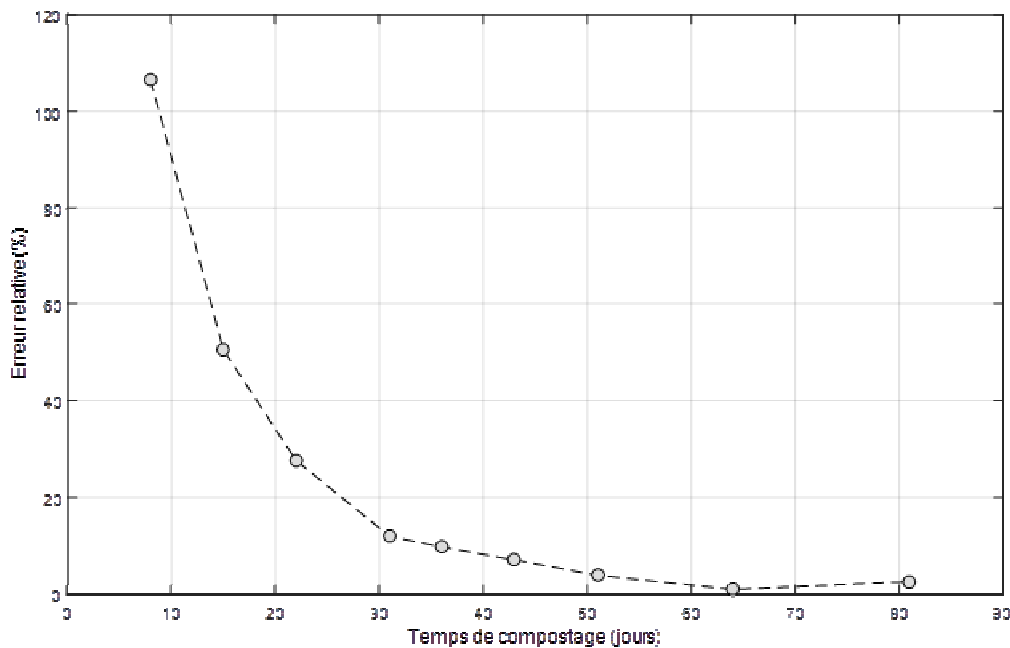
j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	Hx	-1,718
2	$x_2$	$pH_{WEOM}$	12,629
3	$x_3$	<b><math>COD_{WEOM}</math></b>	<b>-25,534</b>
4	$x_4$	$NT_{WEOM}$	-8,532
5	$x_5$	$COD/NT_{WEOM}$	0,655
6	$x_6$	$AGV_{WEOM}$	-11,176
7	$x_7$	$E_2/E_3_{WEOM}$	6,065
8	$x_8$	$E_4/E_6_{WEOM}$	2,032
9	$x_9$	$E_{ET}/E_{BZ}_{WEOM}$	2,576
10	$x_{10}$	<b><math>SUVA_{254_{WEOM\_pHN}}</math></b>	<b>-18,408</b>
11	$x_{11}$	<b><math>Kalbitz_{WEOM\_pHN}</math></b>	<b>23,839</b>
12	$x_{12}$	$Milori_{WEOM}$	-3,795
13	$x_{13}$	$Zsolnay_{WEOM}$	-8,891
14	$x_{14}$	C1	9,431
15	$x_{15}$	C2	-9,179

La Figure 53 stipule les mêmes comportements que précédemment mais avec une précision plus grande.



**Figure 53** : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour l'âge du compost pour le site CP et les échantillons frais par régression PLS.

L'erreur relative (Figure 54) est inférieure à 5 % au bout du 50<sup>ème</sup> jour pour aller vers un minimum de 1,5 % au 64<sup>ème</sup> jour, précisant la qualité des résultats.



**Figure 54 :** Erreur relative entre l'âge estimé et calculé pour le site CP avec les échantillons frais par régression PLS.

D'une manière générale, le modèle de régression non linéaire développé, donne les plus grandes erreurs en début de maturation pour garantir par la suite une très bonne, voire une excellente prévision quand la moyenne du temps de maturation augmente.

La précision des résultats varie effectivement en fonction du type de composteur et de la nature du compost lui-même frais ou sec. Par contre, les études faites en rajoutant celles effectuées à pH8, ne donnent pas de différences notables entre celles effectuées avec un pH naturel.

Les résultats les moins performants mais non sans intérêt, sont donnés par les composteurs plate-forme (CP) mais conservent les observations faites précédemment, à savoir que la prédiction s'améliore avec le temps de maturation des composts et que l'obtention d'une bonne précision s'effectue au bout d'un temps moyen égal à environ deux mois.

Ainsi, à défaut de définir un indicateur de maturité ou de stabilité des composts le modèle PLS permet de prédire son âge à partir des mesures spectrométriques. Dans le cas présent, on peut penser que lorsque l'estimation est bonne cela veut dire que les paramètres sont stables et que le compost est prêt. Bien qu'en intégrant de nombreuses mesures et donc pas utilisable sur le terrain, en mode rapide, la PLS permet d'atteindre un résultat proche du but de la thèse.

### V-3-2- Explication du COT, du $N_{TK}$ et du $COD_{WEOM}$ par les indices de fluorescence

Nous pouvons nous demander si les indices de fluorescence sont en mesure d'expliquer la présence de carbone et d'azote dans les composts au moyen de la régression PLS. Nous avons étudié les trois sites de compostage (composteurs serre (CS), andain de la plate-forme (PF) et composteurs plate-forme (CP)) pour les deux sortes de composts secs et frais.

Pour chaque graphe, nous représentons l'évolution de la variable à expliquer, soit le COT, le  $N_{TK}$  et le  $COD_{WEOM}$  et son estimation calculée par la régression PLS, en fonction du nombre de jours de maturation des composts. L'erreur relative est aussi représentée.

D'une manière générale, les meilleurs résultats sont obtenus pour des mesures effectuées sur des composts secs.

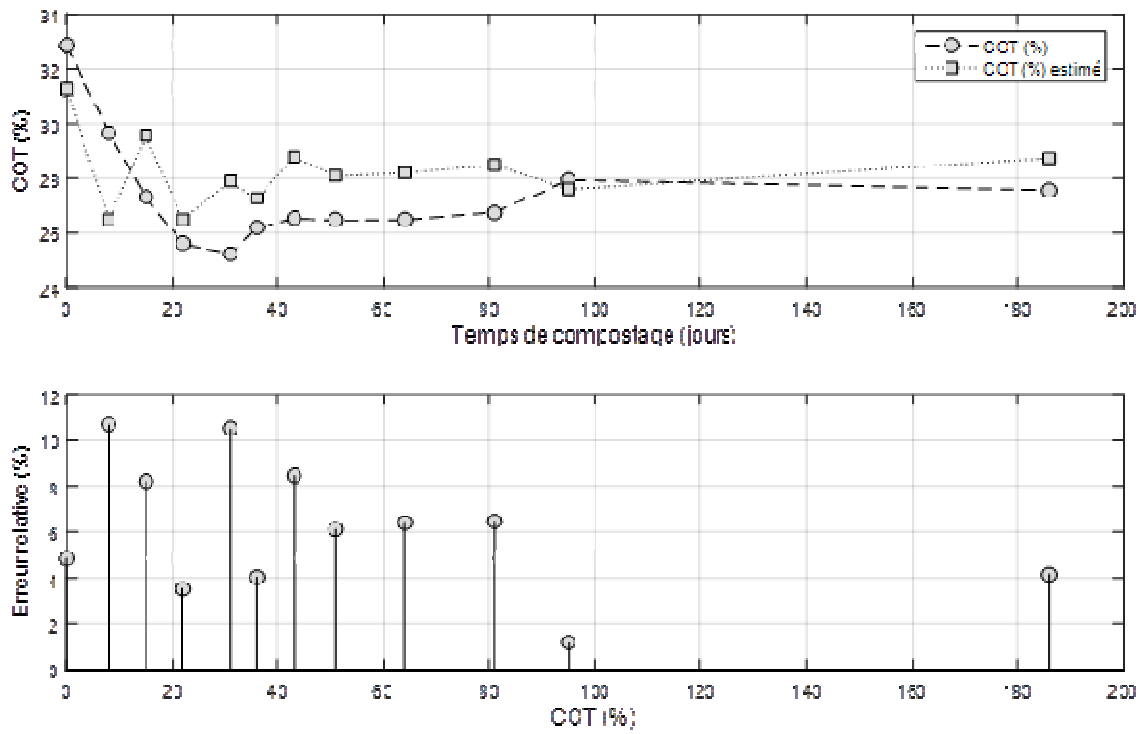
#### V-3-2-1- Le carbone organique total (COT)

##### V-3-2-1-1- Composteurs serre

**Tableau 22** : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CS et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	2,160
2	$x_2$	$E_2/E_3_{WEOM\_F}$	1,930
3	$x_3$	$E_4/E_6_{WEOM\_F}$	-0,189
4	$x_4$	$E_{ET}/E_{BZWEOM\_F}$	0,021
5	$x_5$	$SUVA_{254_{WEOM\_F}}$	-0,521
6	$x_6$	Kalbitz	0,005
7	$x_7$	Milori	0,134
8	$x_8$	Zsolnay	0,959



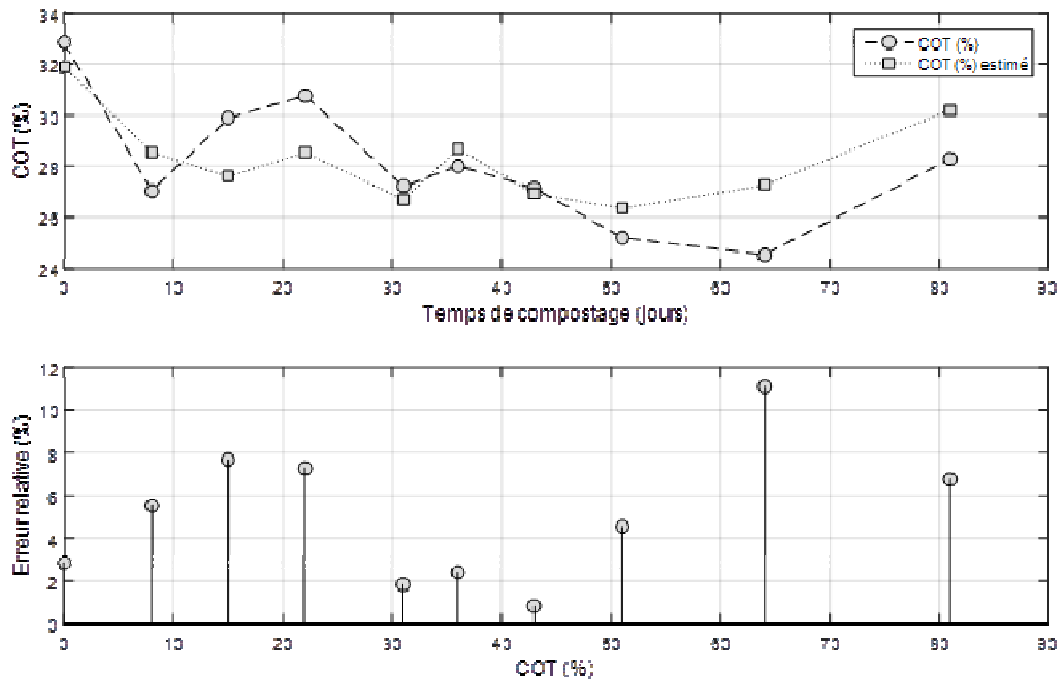


**Figure 55 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COT pour le site CS et les échantillons secs à pHN ainsi que l’erreur relative entre le COT estimé et calculé par régression PLS.

### V-3-2-1-2- Plate-forme

**Tableau 23 :** Les 8 variables pour les échantillons frais du site PF et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	2,925
2	$x_2$	$E_2/E_3_{WEOM\_F}$	1,111
3	$x_3$	$E_4/E_6_{WEOM\_F}$	-0,019
4	$x_4$	$E_{ET}/E_{BZ_{WEOM\_F}}$	0,053
5	$x_5$	$SUVA_{254_{WEOM\_F}}$	-0,521
6	$x_6$	Kalbitz	0,162
7	$x_7$	Milori	0,093
8	$x_8$	Zsolnay	-0,271

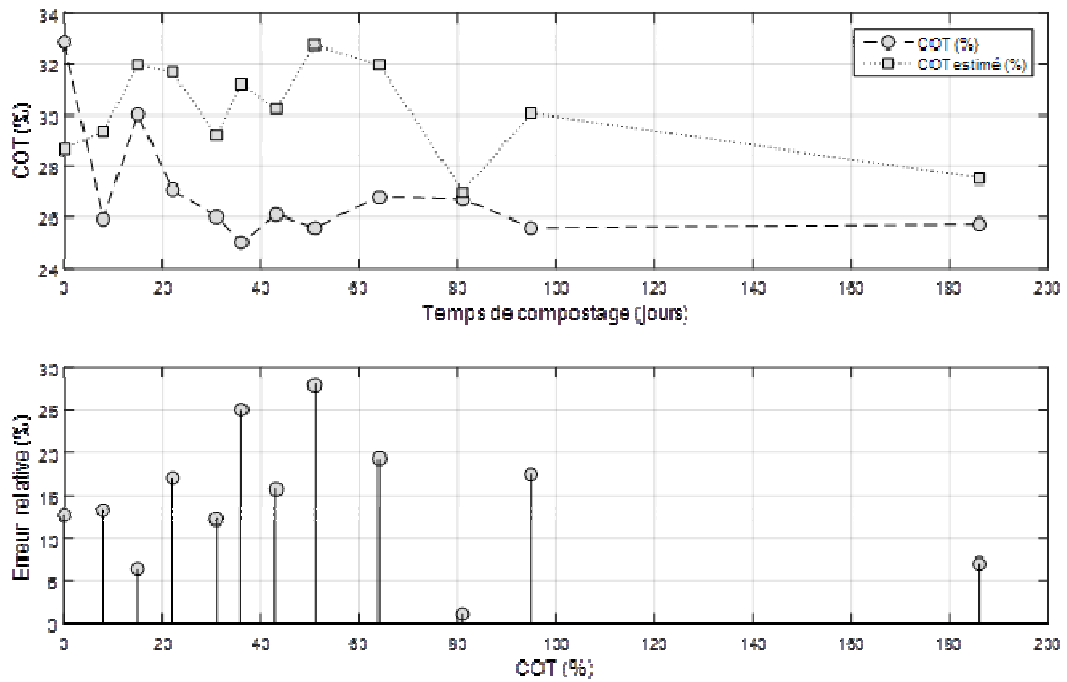


**Figure 56 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COT pour le site PF et les échantillons secs à pHN ainsi que l’erreur relative entre le COT estimé et calculé par régression PLS.

### V-3-2-1-3- Composteurs plate-forme

**Tableau 24 :** Les 8 variables pour les échantillons frais du site CP et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	2,426
2	$x_2$	$E_2/E_3_{WEOM\_F}$	1,464
3	$x_3$	$E_4/E_6_{WEOM\_F}$	0,494
4	$x_4$	$E_{ET}/E_{BZWEOM\_F}$	0,032
5	$x_5$	$SUVA_{254_{WEOM\_F}}$	0,002
6	$x_6$	Kalbitz	0,049
7	$x_7$	Milori	-0,234
8	$x_8$	Zsolnay	-0,461



**Figure 57 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COT pour le site CP et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le COT estimé et calculé par régression PLS.

On remarque, d'une part, que la concentration en COT varie d'une manière aléatoire avec cependant une faible décroissance en fonction du temps (Figures 55 à 57). D'autre part, les plus grandes précisions sont obtenues pour les composteurs serre et la plate-forme avec une erreur relative moyenne entre 5 et 10 % avec parfois des valeurs bien inférieures à 5 % ce qui laisse penser que, dans ces conditions, le modèle utilisé est performant pour prédire la concentration en COT en fonction des variables de fluorescence.

Les précisions les moins bonnes sont données pour les composteurs plate-forme, avec une erreur moyenne de l'ordre de 15 %.

### V-3-2-2- L'azote total Kjeldahl ( $N_{TK}$ )

On s'intéresse ensuite aux concentrations du  $N_{TK}$  toujours dans les mêmes conditions en considérant des composts secs. Les graphes ci-dessous montrent l'évolution du  $N_{TK}$  au cours du temps avec la précision de son estimateur calculée par la régression PLS et ceci pour les 3 sites.

Les mêmes remarques s'appliquent pour le  $N_{TK}$ .

V-3-2-2-1- Composteurs serre

Tableau 25 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CS et leurs coefficients de régression.

j	Variabes	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	0,136
2	$x_2$	$E_2/E_3_{WEOM\_F}$	0,189
3	$x_3$	$E_4/E_6_{WEOM\_F}$	0,004
4	$x_4$	$E_{ET}/E_{BZWEOM\_F}$	0,036
5	$x_5$	$SUVA_{254_{WEOM\_F}}$	0,276
6	$x_6$	Kalbitz	0,019
7	$x_7$	Milori	-0,018
8	$x_8$	Zsolnay	-0,040

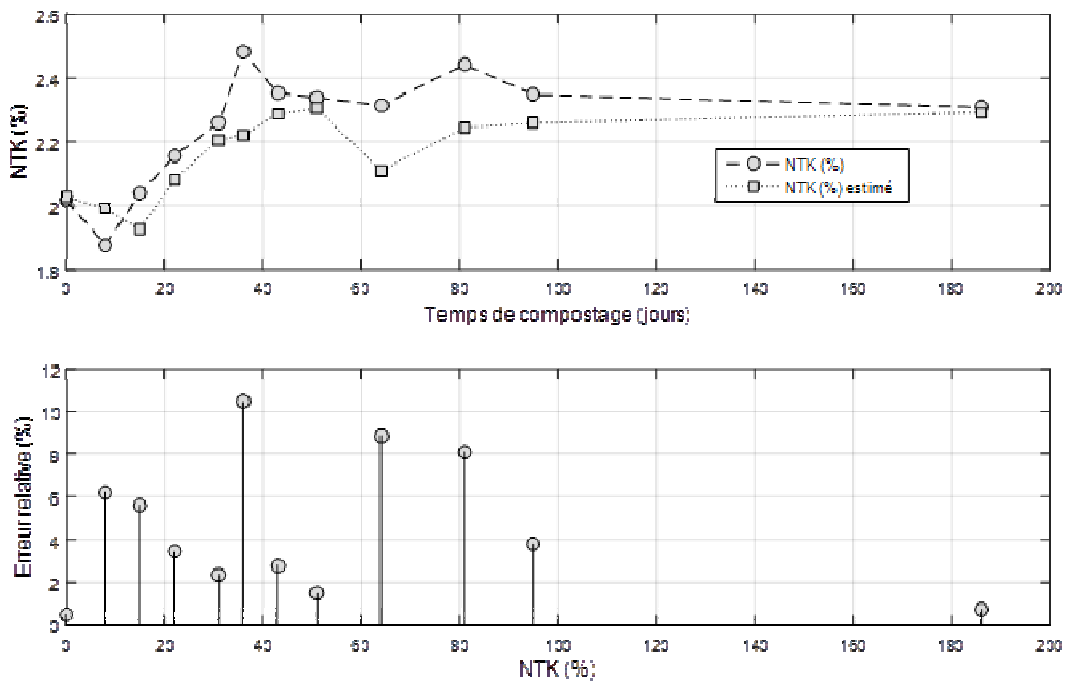


Figure 58 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le  $N_{TK}$  pour le site CS et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le  $N_{TK}$  estimé et calculé par régression PLS.

V-3-2-2-2- Plate-forme

Tableau 26 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site PF et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	0,125
2	$x_2$	$E_2/E_3_{WEOM\_F}$	0,095
3	$x_3$	$E_4/E_6_{WEOM\_F}$	0,094
4	$x_4$	$E_{ET}/E_{BZ}_{WEOM\_F}$	0,003
5	$x_5$	$SUVA_{254}_{WEOM\_F}$	0,010
6	$x_6$	Kalbitz	0,003
7	$x_7$	Milori	0,003
8	$x_8$	Zsolnay	0,045

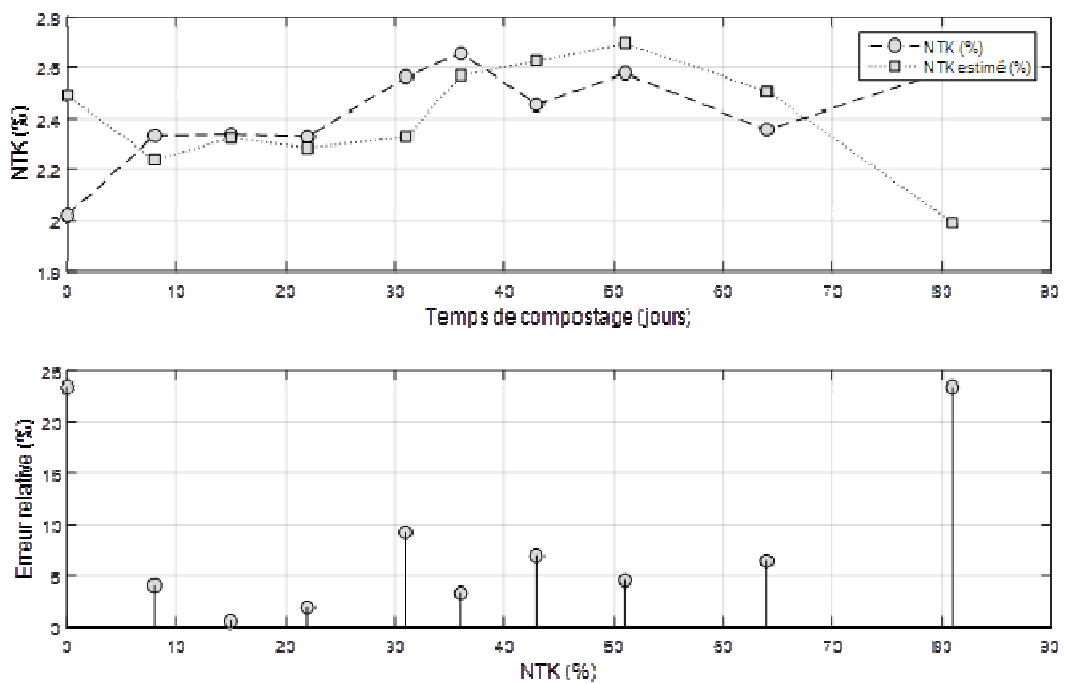


Figure 59 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le  $N_{TK}$  pour le site PF et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le  $N_{TK}$  estimé et calculé par régression PLS.

V-3-2-2-3- Composteurs plate-forme

Tableau 27 : Les 8 variables pour les échantillons frais du site CP et leurs coefficients de régression.

j	Variables	Correspondances	$a_j$
1	$x_1$	$pH_{WEOM}$	0,225
2	$x_2$	$E_2/E_3_{WEOM\_F}$	0,091
3	$x_3$	$E_4/E_6_{WEOM\_F}$	-0,004
4	$x_4$	$E_{ET}/E_{BZ}_{WEOM\_F}$	0,002
5	$x_5$	$SUVA_{254}_{WEOM\_F}$	0,012
6	$x_6$	Kalbitz	0,006
7	$x_7$	Milori	-0,010
8	$x_8$	Zsolnay	0,009

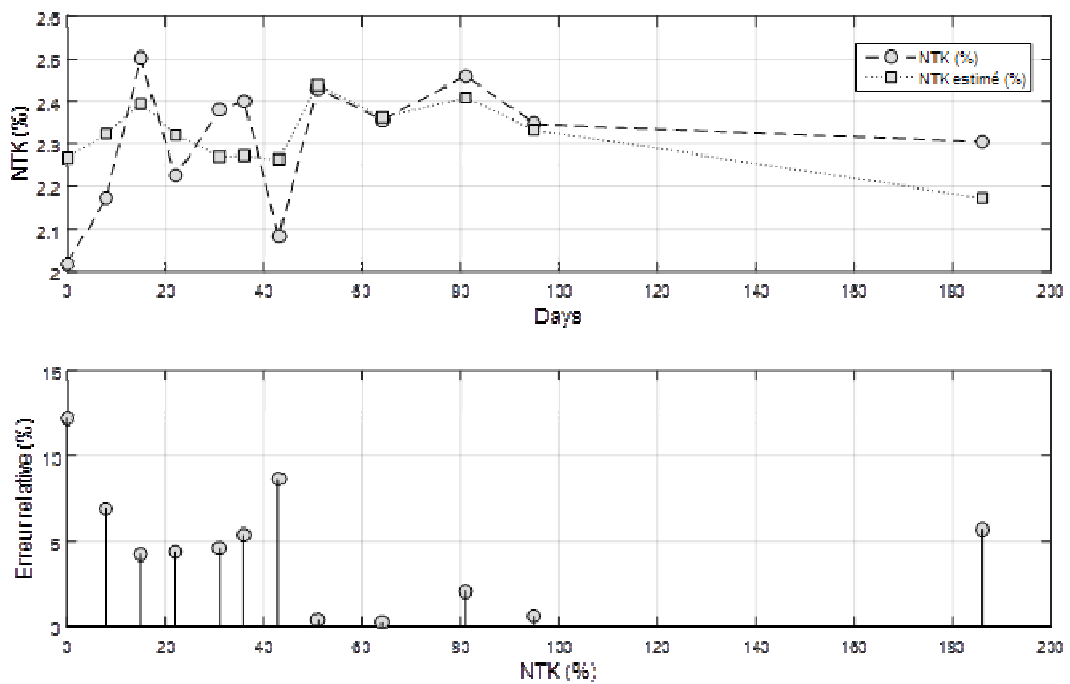
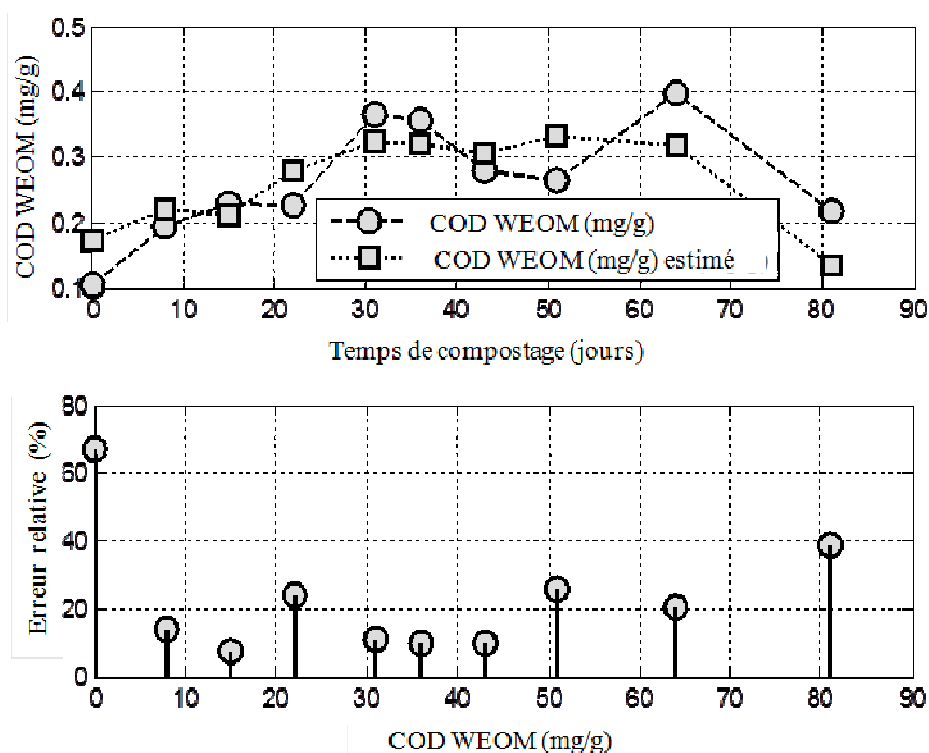


Figure 60 : Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le  $N_{TK}$  pour le site CP et les échantillons secs à pHN ainsi que l'erreur relative entre le  $N_{TK}$  estimé et calculé par régression PLS.

Nous pouvons constater qu'il y a une meilleure maîtrise de la précision en ce qui concerne la mesure du  $N_{TK}$  (Figures 58 à 60). En effet, l'erreur relative est bien inférieure à 10 % dans tous les cas, ce qui vient conforter l'efficacité de la régression utilisée. Il est à remarquer par exemple, que pour la plateforme (PF), les erreurs les plus grandes sont au début et à la fin des mesures, où l'erreur relative est supérieure à 20 % alors que la moyenne de l'erreur, excepté ces deux points, est inférieure à 5 %.

**V-3-2-3- Le carbone organique dissous (COD<sub>WEOM</sub>)**



**Figure 61 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le COD<sub>WEOM</sub> pour le site CP et les échantillons frais à pHN ainsi que l'erreur relative entre le COD<sub>WEOM</sub> estimé et calculé par régression PLS.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'erreur prédictive est plus grande pour les composts frais. Par exemple, la Figure 61 montre la prédiction du COD<sub>WEOM</sub> des composts frais pour les composteurs de la plate-forme. Nous remarquons également que les erreurs importantes de prédiction se situent au début et à la fin des mesures, avec une erreur moyenne de l'ordre de 15 %.

**V-3-2-4- Comparaison des résultats avec pHN et pH8**

**Tableau 28 :** Les 8 variables pour les échantillons frais du site PF et leurs coefficients de régression.

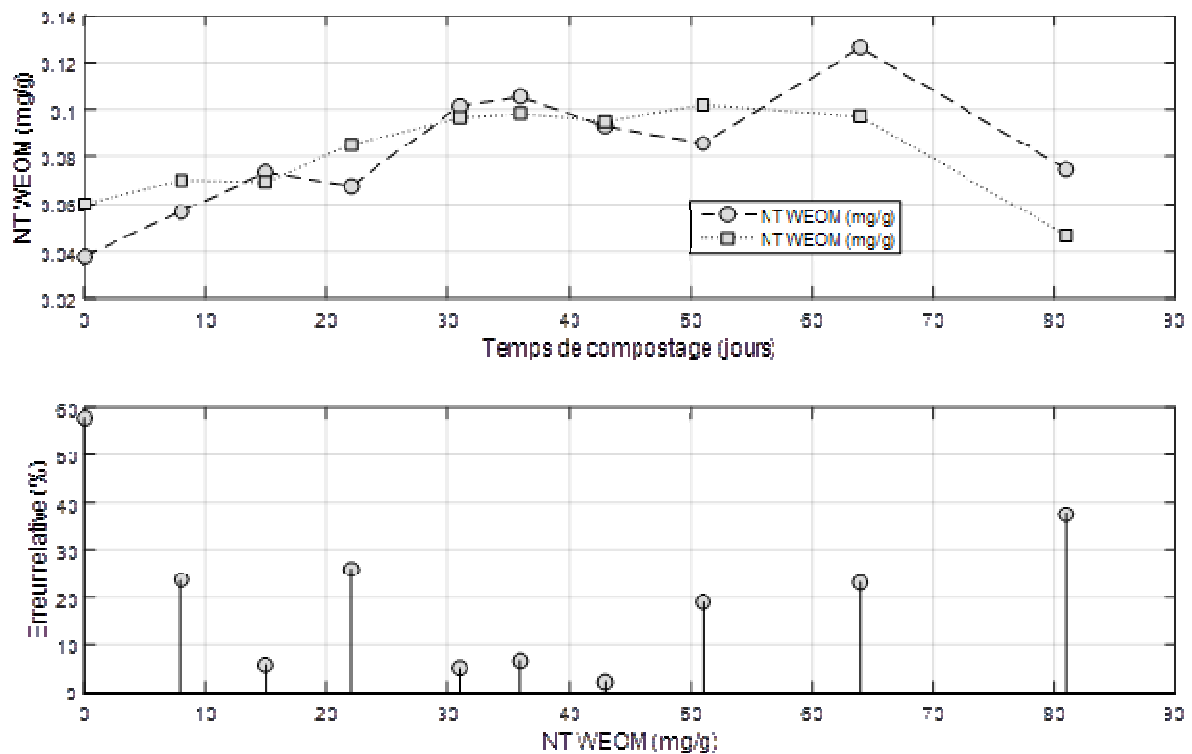
j	Variables	Correspondances	a <sub>j</sub>
1	x <sub>1</sub>	pH <sub>WEOM</sub>	0,00799
2	x <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> WEOM_F	0,00684
3	x <sub>3</sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> WEOM_F	0,00688
4	x <sub>4</sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> WEOM_F	0,00063
5	x <sub>5</sub>	SUVA <sub>254</sub> WEOM_F	0,00268
6	x <sub>6</sub>	Kalbitz	0,00016
7	x <sub>7</sub>	Milori	0,01363
8	x <sub>8</sub>	Zsolnay	-0,00180

Nous nous sommes aussi intéressés au comportement des mêmes mesures mais réalisées avec un pH8. Quelles peuvent-être les particularités de ces mesures pour améliorer ou non la prédiction des paramètres étudiés ?

Les traitements ont été effectués d'une manière identique que les précédents (pH naturel = pHN) et nous avons comparé la qualité des résultats pour pH8 avec ceux obtenus pour un pHN. L'indice de comparaison est la moyenne des erreurs quadratiques générées par la régression, ainsi nous avons pu appréhender le gain ou la perte de précision de l'ajustement.

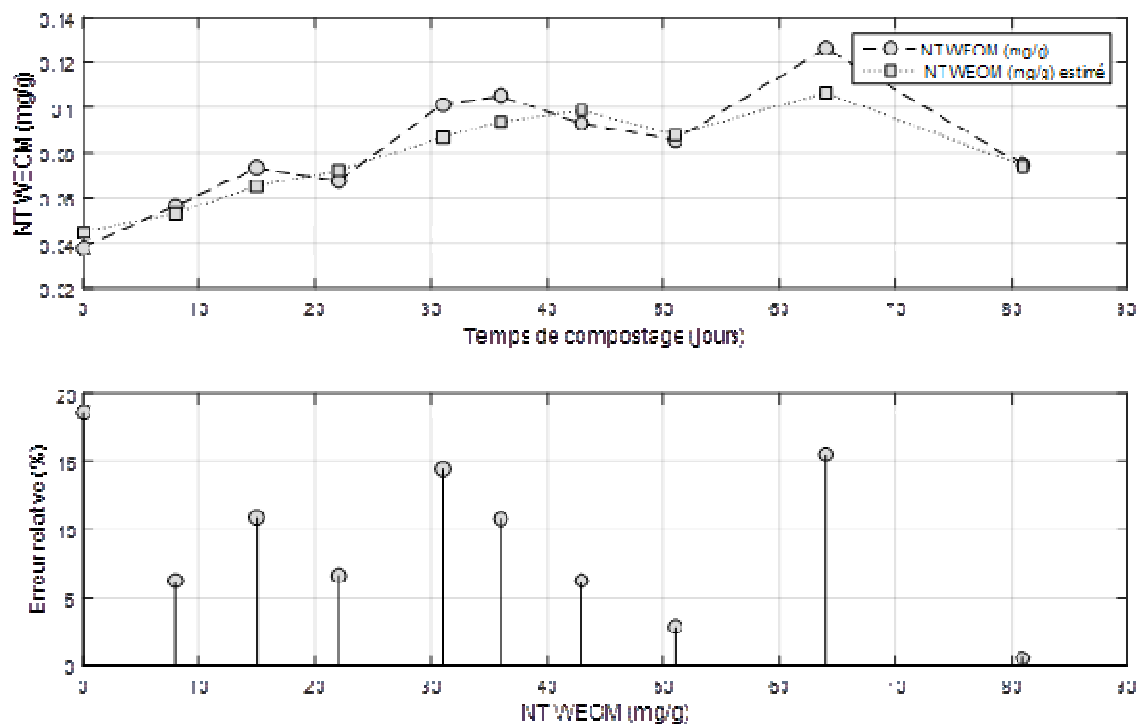
Dans ces conditions, nous constatons que les mesures réalisées avec les échantillons à pH8 donnent, en général, de moins bons résultats en diminuant d'une manière significative la précision de l'ajustement. C'est le cas pour les composteurs, aussi bien sur la plate-forme (CP) qu'en serre (CS). Mais un très net gain de précision est observé pour les composts frais et secs de la plate-forme (PF) c'est-à-dire de l'andain. Seule la mesure du COT, pour des composts secs, montre un ajustement moins précis.

Pour les autres paramètres, le gain en précision va de 32 % à 55 %. Le meilleur gain en précision est obtenu dans la mesure du NT<sub>WEOM</sub> des composts frais. Les Figures 62 et 63 comparent les résultats du NT<sub>WEOM</sub> obtenus pour les échantillons frais à pHN et PH8 respectivement.



**Figure 62 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le NT<sub>WEOM</sub> pour le site PF et les échantillons frais à pHN ainsi que l'erreur relative entre le NT<sub>WEOM</sub> estimé et calculé par régression PLS.





**Figure 63 :** Graphique de prédiction en fonction des valeurs réelles pour le  $NT_{WEOM}$  pour le site PF et les échantillons frais à pH8 ainsi que l'erreur relative entre le  $NT_{WEOM}$  estimé et calculé par régression PLS.

La valeur de la moyenne des erreurs est de 0,0925 pour un pH8 (Figure 62) et 0,2069 pour un pHN (Figure 63). Il y a donc une amélioration de la précision d'ajustement de 55 % avec le pH8.

Ainsi, la PLS permet, à partir des indicateurs de fluorescence, de prédire la teneur en carbone ou en azote de l'échantillon solide. Il est donc possible de suivre un paramètre chimique long et coûteux à déterminer à partir d'une mesure spectrométrique rapide à faire. Il est aussi montré que, pour les mesures sur l'andain, la prédiction est meilleure lorsque le pH de l'échantillon est amené à une valeur commune (pH8) plutôt que de laisser la valeur d'extraction. Ceci est logique si l'on considère que la spectrométrie de fluorescence est sensible au pH qui contrôle les différentes formes chimiques des molécules protiques.

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**



## Conclusions et Perspectives

Les objectifs de la thèse étaient de proposer un indice spectrométrique facilement exploitable sur le terrain pour suivre l'évolution du compost. Pour cela, un système de percolation à froid, facilement utilisable pour les gestionnaires de plate-forme de compostage, et pouvant potentiellement être équipé de capteurs de fluorescence ou d'absorption UV, a été utilisé pour suivre l'évolution de la matière organique soluble dans l'eau.

Sur 3 types de compostage d'un même produit de départ (andain sur plateforme et composteurs en serre et sur le site de la plate-forme), des prélèvements fréquents et des analyses chimiques ont été effectués à la fois sur des échantillons de composts frais ou secs après extraction. Les échantillons extraits à froid par le percolateur ont été analysés à pH naturel (pHN) et après ajustement du pH à 8. Sur le terrain, les gestionnaires devront obtenir des résultats sur l'évolution du compost de la façon la plus simple, c'est-à-dire, sur des échantillons frais de compost au pHN. De nombreuses techniques ont été utilisées mais seules celles ne demandant pas de préparation longue des échantillons pourront répondre à cette exigence opérationnelle. Le fait de multiplier les analyses a permis de croiser les résultats afin de déterminer quel(s) indice(s) est(sont) le(s) plus adapté(s) pour déterminer la maturité du compost.

Le Tableau 29 reprend les résultats obtenus pour les échantillons frais à pHN pour l'andain (PF), les composteurs de la plate-forme (CP) et les composteurs de la serre (CS). La plupart des résultats est assez similaire pour les 3 sites. Étonnamment, l'utilisation des composteurs pour étudier l'évolution du compost n'est pas statistiquement différenciable de l'étude directe sur l'andain. Les résultats permettent de caractériser le compost comme étant en train d'évoluer vers un compost mature. Le  $SUVA_{254\text{ WEOM}}$ , ainsi que les indices de Kalbitz  $_{\text{WEOM}}$  et de Milori  $_{\text{WEOM}}$  sont liés à la stabilisation, ces indices pourraient être les indices les plus pertinents pour le but recherché. La spectrométrie de fluorescence a permis de réaliser des matrices d'excitation-émission (MEEF) qui permettent grâce aux pics obtenus de distinguer les acides fulviques des acides humiques mais aussi d'autres composants de la matière organique.

Les indices pertinents sélectionnés sont donc obtenus par des techniques spectrométriques d'absorption de fluorescence UV-Vis, simples et rapides. Il faut noter qu'il y a une grande différence entre les résultats obtenus sur les échantillons frais et secs. En effet, les mesures sont nettement plus stables et cohérentes sur le compost frais que sur le sec. De plus, les résultats obtenus à pH8 sont également plus pertinents qu'à pHN. Ainsi, les résultats montrent qu'il sera pertinent de travailler, dans le futur, sur des échantillons frais mais en contrôlant le milieu d'extraction comme par exemple le pH.

Néanmoins, la régression PLS a permis de déterminer le temps de "maturation" des composts en fonction des variables mesurées et surtout de prédire les mesures de COT,  $N_{\text{TK}}$  et  $\text{COD}_{\text{WEOM}}$  à partir des indices UV-Vis et de fluorescence qui ont été calculés dans les résultats précédents. Toutefois, la régression PLS réalisée sur des échantillons secs à pH8 serait mieux adaptée pour la plate-forme de compostage que pour les composteurs plate-forme

## Conclusion et perspectives

et serre. Ainsi, l'effet de taille joue sensiblement sur le compostage de boues de STEP et déchets verts.

En conclusion, une extraction à l'eau grâce à une percolation à froid puis une mesure pertinente des propriétés spectrométriques de la WEOM de l'échantillon nous a permis de suivre l'évolution du compost jusqu'à ce qu'il soit mature. Ces résultats peuvent être utilisés pour la mise au point d'un instrument de mesure simple qui pourra être utilisé sur les plates-formes de compostage des déchets organiques afin d'améliorer la réactivité des acteurs et la gestion de l'espace sur la plate-forme.

**Tableau 29** : Résultats obtenus sur les échantillons frais à pHN.

Echantillons Frais pHN	Andain (PF)	Composteur plate- forme (CP)	Composteurs serre (CS)	Indice pertinent dans cette étude
Taux humidité	Diminution jusqu'au 63 <sup>ème</sup> jour puis augmentation			
pH <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 14 <sup>ème</sup> jour puis diminution puis à peu près stable			
COD <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 30 <sup>ème</sup> jour puis à peu près stable	Augmentation jusqu'au 42 <sup>ème</sup> jour puis diminution		CP
NT <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 42 <sup>ème</sup> jour puis diminution			
COD/NT <sub>WEOM</sub>	A peu près stable			
AGV <sub>WEOM</sub>	Pic au 14 <sup>ème</sup> jour et au 35 <sup>ème</sup> jour puis reste stable	Diminution jusqu'au 7 <sup>ème</sup> jour puis stable		
<i>UV-Vis</i>				
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM</sub>	Diminution jusqu'au 7 <sup>ème</sup> jour puis stable			
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 50 <sup>ème</sup> jour puis diminution			CP
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM</sub>	Légère augmentation jusqu'au 42 <sup>ème</sup> jour puis légère diminution			
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 14 <sup>ème</sup> jour puis stable			PF CP CS
<i>Fluorescence</i>				
Kalbitz <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 21 <sup>ème</sup> jour suivie d'une diminution jusqu'au 42 <sup>ème</sup> jour puis stable			PF CP CS
Milori <sub>WEOM</sub>	Augmentation jusqu'au 30 <sup>ème</sup> jour puis à peu près stable			PF CP CS
Zsolnay <sub>WEOM</sub>	Diminution jusqu'au 50 <sup>ème</sup> jour puis augmentation			CP

Pour améliorer les résultats à l'échelle du travail de thèse, la quantité de compost introduite dans le filtre du percolateur pourrait être plus petite pour être sûr que l'ensemble du compost est bien humidifié. L'ensemble des travaux n'a pas permis de corréler la qualité du compost avec les paramètres ou indices de stabilité ou de maturation. En perspective de ce travail, il paraît important, dans le futur, de mettre en corrélation les indices obtenus avec des tests de germination, ou des études en serre ou champs. En effet, connaître les caractéristiques physico-chimiques d'un compost et savoir qu'il est valorisable (exploitable) ne préjuge en rien de ses qualités dans le sol.

Enfin, ce travail ne concerne que l'étude d'un compost mixte de boues de station d'épuration. Afin de confirmer les résultats obtenus dans ce travail, et en particulier la prédiction des caractéristiques chimiques du compost à partir des paramètres spectrométriques de la WEOM, il est nécessaire de travailler sur d'autres types de compost fabriqués avec d'autres intrants. Ordures ménagères, déchets verts, et autres déchets peuvent ne pas répondre de la même manière lors de l'extraction à l'eau, et dans le cadre de la mise au point d'un outil global, il est important de lever le doute de la variabilité due à l'intrant. Une partie de la réponse a déjà été apportée dans le cas de divers déchets dans un travail préalable, mais ce dernier n'a pas été fait sur une fréquence d'échantillonnage resserrée dans le temps. Il montre toutefois que les déchets verts répondent statistiquement de la même manière quel que soit le type de végétaux qui constitue le matériel de départ, ce qui est encourageant pour la suite des recherches et travaux que nous pourrions engager sur l'étude des composts.



## Références Bibliographiques



## Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- Abaker, M.G., Master, 2013. Suivi bimensuel par spectroscopie UV-Visible de la maturation d'un compost. Université de Toulon (France), 26 p.
- Abbt-Braun, G., Lankes, U., Frimmel, F.H., 2004. Structural characterization of aquatic humic substances - the need for multiple method approach. *Aquatic Science* 66: 151-170.
- Achour, F., Thèse, 2008. Caractérisation de la matière organique dans les ordures ménagères. Recherche d'indicateurs de stabilité. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France), 175 p.
- Adani, F., Genevini, P., Giuliana, R., Fulvia, T., Montoneri, E., 2007. Modification of soil humic matter after 4 years of compost application. *Waste Management* 27: 319-324.
- Adani, F., Pierluigi, G., Fulvia, T., Montoneri, E., 2006. Compost effect on soil humic acid: a NMR study. *Chemosphere* 65: 1414-1418.
- ADAS Consulting Limited., 2005. Assessment of option and requirements for stability and maturity testing of compost. [www.wrap.org.uk](http://www.wrap.org.uk).
- ADEME., 2013. Réduire, trier et valoriser les biodéchets des gros producteurs. Guide Pratique, 136 p.
- A.F.NOR NT T 90-110, 1981. Dosage de l'azote Kjeldahl. Quantité de l'eau, AFNOR, 515-521 pp.
- Affholder, M.C., Pricop, A.D., Laffont-Schwob, I., Coulomb, B., Rabier, J., Borla, A., Demelas, C., Prudent, P., 2014. As, Pb, Sb, and Zn transfer from soil to root of wild rosemary: do native symbionts matter? *Plant and Soil* 382: 219-236.
- Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., 1985. Humic substances in soil, sediment and water. *Geochemistry, isolation and characterization*. John Wiley and Sons Eds, New York, 363-385 pp.
- Albrecht, R., Verrecchia, E., Pfeifer, H.R., 2015. The use of solid-phase fluorescence spectroscopy in the characterisation of organic matter transformations. *Talanta* 134: 453-459.
- Albrecht, R., Le Petit, J., Terrom, G., Périssol, C., 2011. Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. *Bioresource Technology* 102: 4495-4500.
- Allison, F.E., 1973. *Soil organic matter and its role in crop production*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 315-345 pp.
- Baigorri, R., Fuentes, M., González-Gaitano, G., García-Mina, J.M., 2007. Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution. *Journal of Physical Chemistry B* 111: 10577-10582.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Edition, Paris, 409 p.
- Baker, A., 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science and Technology* 35: 948-953.
- Baker, A., 2002. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent. *Environmental Science and Technology* 36: 1377-1382.

## Références bibliographiques

- Barrena-Gómez, R., Vázquez Lima, F., Sánchez Ferrer, A., 2006. The use of respiration indices in the composting process: a review. *Waste management & research : the Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* 24: 37–47.
- Benito, M., masaguer, A., Moliner, A., Arrigo, N., Palma, R.M., 2003. Chemical and microbiological parameters for the characterisation of the stability and maturity of pruning waste compost. *Biology and Fertility of Soils* 37: 184-189.
- Berkovic, A.M., Einschlag, F.S.G., Gonzalez, M.C., Diez, R.P., Mártire, D.O., 2013. Evaluation of the Hg<sup>2+</sup> binding potential of fulvic acids from fluorescence excitation-emission matrices. *Photochemical & photobiological sciences : Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* 12: 384–392.
- Bernal, M.P., Albuquerque, J.A., Moral, R., 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology* 100: 5444–5453.
- Bernal, M.P., Navarro, A.F., Roig, A., Cegarra, J., Garcia, D., 1996. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soils* 22: 141–148.
- Bernal, M.P., Parades, C., Sánchez-Monedero, M.A., Cegarra, J., 1998a. Maturity and stability parameters of composts with a wide range of organic wastes. *Bioresource Technology* 63: 91–99.
- Bernal, M.P., Navarro, A.F., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cegarra, J., 1998b. Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 30: 305-313.
- Bernier, A., Thèse, 2015. Caractérisation de la matière organique des eaux naturelles et traitées par spectroscopie de fluorescence 3D. Université de Laval (Canada), 150 p.
- Berthe, C., Thèse, 2006. Etude de la matière organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Université de Limoges (France), 188 p.
- Bertrán, E., Sort, X., Soliva, M., Trillas, I., 2004. Composting winery waste: sludges and grape stalks. *Bioresource Technology* 95: 203-208.
- Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2009. Variability in terrestrial and microbial contributions to dissolved organic matter fluorescence in the Edwards Aquifer, central Texas. *Journal of Cave and Karst Studies* 71: 144-156.
- Blaise, L., 2001. Tome 1 Guide des matières organiques. Ed. ITAB, Paris, 104-151.
- Blazy, V., De Guardia, A., Benoist, J.C., Daumoin, M., Lemasle, M., Wolbert, D., Barrington, S., 2014. Odorous gaseous emissions as influence by process condition for the forced aeration composting of pig slaughterhouse sludge. *Waste Management* 34: 1125-1138.
- Borůvka, L., Drábek, O., 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment* 50: 339-345.
- Bro, R., Vidal, M., 2011. EEMizer: Automated modeling of fluorescence EEM data. *Chemometric and Intelligent Laboratory System* 106: 86-92.
- Bu, X., Wang, L., Ma, W., Yu, X., McDowell, W.H., Ruan, H., 2010. Spectroscopic characterization of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types along an elevation gradient in the Wuyi Mountains. *Geoderma* 159:

- 139–146.
- Buffle, J., 1988. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. In Ellis Horwood Pub., Chichester, 700 p.
- Bustamante, M.A., Pérez-Murcia, M.D., Paredes, C., Moral, R., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., 2007. Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. *Bioresource Technology* 98: 3269–3277.
- Bustamante, M.A., Paredes, C., Marhuenda-Egea, F.C., Pérez-Espinosa, A., Bernal, M.P., Moral, R., 2008. Co-composting of distillery wastes with animal manures: carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability. *Chemosphere* 72: 551–557.
- Calace, N., Petronio, B.M., Persia, S., Pietroletti, M., Pacioni, D., 2007. A new analytical approach for humin determination in sediments and soils. *Talanta* 71: 1444–1448.
- Calvet, R., Chenu, C., Houot, S., 2011. Les matières organiques des sols. Rôles agronomiques environnementaux. Editions France Agricole. Paris, 347 p.
- Campbell, C.D., Chapman, S.J., Cameron, C.M., Davidson, M.S., Potts, J.M., 2003. A rapid microtiter plate method to measure carbon dioxide evolved from carbon substrate amendments so as to determine the physiological profiles of soil microbial communities by using whole soil. *Applied and Environmental Microbiology* 69: 3593–3599.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pH stat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185–195.
- Carmona, E., Moreno, M.T., Aviles M., Ordovas, J., 2012. Composting of wine industry wastes and their use as a substrate for growing soilless ornamental plants. *Spanish Journal of Agricultural Research* 10: 482–491.
- Chanyasak, V., Hirai, M., Kubota, H., 1982. Changes of chemical components and nitrogen transformation in water extracts during the composting of garbage. *Journal of Fermentation Technology* 60: 439–446.
- Chanyasak, V., Katayama, A., Hirai, M.F., Mori, S., Kubota, H., 1983. Effects of compost maturity on growth of komatsuna (*Brassica Rapa* var. *Pervidis*) in Neubauer's pot. *Soil Science and Plant Nutrition* 29: 251–259.
- Chanyasak, V., Kubota, H., 1981. Carbon/organic nitrogen ratio in water extract as measure of composting degradation. *Journal of Fermentation Technology* 59: 215–219.
- Chefetz, B., Hatcher, P.G., Hadar, Y., Chen, Y.N. 1996. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality* 25: 776–785.
- Chefetz, B., Kerem Z., Chen Y., Hadar Y. 1998. Isolation and partial characterization of laccase from a thermophilic composted municipal solid waste. *Soil Biology and Biochemistry* 30: 1091–1098.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E.J., Pan, H., Dai, S., 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48: 59–68.
- Chen, R., Bada, J.L., 1994. The fluorescence of dissolved organic matter in pore water of marine sediments. *Marine Chemistry* 45: 31–42.

## Références bibliographiques

- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37: 5701-5710.
- Chen, Y., Inbar, Y., 1993. Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity. In: Hoitink, H.A.J., Keener, H.M. Eds, *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*. Renaissance Publication, Ohio, 551-600 pp.
- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer M. 1977. Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  Ratios. *Soil Science Society of America Journal* 41: 352–358.
- Chin, Y.P., Aiken, G., O'Loughlin E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* 28: 1853–1858.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51: 325–346.
- Colón, J., Martínez-Blanco, J., Gabarell, X., Artola, A., Sánchez, A., Rieradevall, J., Font, X., 2010. Environmental assessment of home composting. *Resources, Conservation and Recycling* 54 : 893-904.
- Compostière de Vieux-Charmont. 2006. Rapport d'activités. Annexe 9, 19 p.
- Corradini, D., Grego, S., Liburdi, K., Marinari, S., Tonci, M., 2006. A combined approach employing Soxhlet extraction and linear gradient elution reversed-phase HPLC for the fingerprinting of soil organic matter according to hydrophobicity. *Chromatographia* 63: 11–16.
- Cozzolino, V., Di Meo, V., Monda, H., Spaccini, R., Piccolo, A., 2016. The molecular characteristics of compost affect plant growth, arbuscular mycorrhizal fungi, and soil microbial community composition. *Biology and Fertility of Soils* 52: 15–29.
- Daouk, S., Hassouna, M., Gueye-Girardet, A., Niang, S., Pfeifer, H.R., 2015. UV/Vis characterization and fate of organic amendment fractions in a dune soil in Dakar, Senegal. *Pedosphere* 25: 372-385.
- De Bertoldi, M., Vallini, G., Pera, A., 1983. The biology of composting: a review. *Waste Management & Research* 1: 157–176.
- Déportes, I., Benoit-Guyod, J.L., Zmirou, D., Bouvier, M.C., 1998. Microbial disinfection capacity of municipal solid waste (MSW) composting. *Journal of Applied Microbiology* 85: 238–246.
- Domeizel, M., Khalil, A., Prudent, P., 2004. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresource Technology* 94: 177–184.
- Doublet, J., Francou, C., Poitrenaud, M., Houot, S., 2011. Influence of bulking agents on organic matter evolution during sewage sludge composting; consequences on compost organic matter stability and N availability. *Bioresource Technology* 102: 1298–1307.
- Duchaufour, P., 1950. Observations sur la faim d'azote de l'épicéa. *Revue Forestière Française* 2: 1–4.
- El Faïz M. 1995. L'agronomie de la Mésopotamie Antique. In *Analyse du «Livre de*

- l'agriculture Nabatéenne» de Qûâtâmä. Eds Leiden ; New York ; Köln: E. J. Brill. 332 p.
- Emino, E.R., Warman, P.R., 2004. Biological assay for compost quality. *Compost Science & Utilization* 12: 342–348.
- Evangelou, A., Gerassimidou, S., Mavrakis, N., Komilis, D., 2016. Monitoring the performances of a real scale municipal solid waste composting and a biodrying facility using respiration activity indices. *Environmental Monitoring and Assessment* 188: 302.
- Fang, W., Zhang, P., Gou, X., Zhang, H., Wu, Y., Ye, J., Zeng, G., 2016. Volatile fatty acid production from spent mushroom compost: effect of total solid content. *International Biodeterioration and Biodegradation* 113: 217-221.
- Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S., Redon, R., Goutx, M., 2014. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixture using fluoresce excitation-emission matrices and parallel factor analysis. *Chemosphere* 107: 344-353.
- François, V., Feuillade, G., Skhiri, N., Lagier, T., Matejka, G., 2006. Indicating the parameters of the state of degradation of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* 137: 1008–1015.
- Francou, C., Thèse, 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. Institut National Agronomique Paris-Grignon (France), 288p.
- Fuentes, A., Loréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F., 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere* 54: 1039–1047.
- Fuentes, M., González-Gaitano, G., García-Mina, J.M., 2006. The usefulness of UV-Visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry* 37: 1949–1959.
- Fuentes, M., Baigorri, R., González-Gaitano, G., García-Mina, J.M., 2016. New methodology to assess the quantity and quality of humic substances in organic materials and commercial products for agriculture. *Journal of Soils and Sediments*: 1-11.
- Fytily, D., Zabaniotou, A., 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 116-140.
- Gea, T., Barrena, R., Artola, A., Sánchez, A., 2004. Monitoring the biological activity of the composting process: oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI) and respiratory quotient (RQ). *Biotechnology Bioengineering* 88: 520–527.
- Genevini, P.L., Tambone, F., Adani, F., Veecken, H.M., Nierop, K.G.J., Montoneri, E., 2003. Evolution and qualitative modifications of humin-like matter during high rate composting of pig faeces amended with wheat straw. *Soil Science and Plant Nutrition* 49: 785-792.
- Georgacakis, D., Tsavdaris, A., Bakouli, J., Symeonidis, S., 1996. Composting solid swine manure and lignite mixtures with selected plant residues. *Bioresource Technology* 56: 195-200.
- GERES, 2007. Le marché des composts en Provence-Alpes Côte d'Azur : bilan des

## Références bibliographiques

- installations de compostage et étude du marché des matières organiques.
- Goldstein, N., 2002. Getting to know the odor compounds. *Biocycle* 43 : 42-44.
- Gómez-Brandón, M., Lazcano, C., Domínguez, Jorge., 2008. The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure. *Chemosphere* 70: 436-444.
- González-Pérez, M., Milori, M.B.P.D., Martin, L., Colnago, L.A., de Carmago, O. A., Berton, R., Bettiol, W., 2006. Laser-induced fluorescence of organic matter from a Brazilian oxisol under sewage-sludge applications. *Scientia Agricola* 63: 269-275.
- González-Pérez, M., Milori, M.B.P.D., Martin, L., Colnago, L.A., Martin-Neto., Melo W.J. 2007. A Laser-induced fluorescence spectroscopic study of organic matter in a Brazilian oxisol under different tillage systems. *Geoderma* 138: 20-24.
- Goyal, S., Dhull, S.K., Kapoor, K.K., 2005. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of Compost Maturity. *Bioresource Technology* 96: 1584-1591.
- Green, S.A., Blough, N.V., 1994. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnology and Oceanography* 39: 1903-1916.
- Gregorich, E.G., Beare, M.H., Stoklas, U., St-Georges, P., 2003. Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma* 113: 237-252.
- Grigatti, M., Cavani, L., Ciavatta, C., 2011. The evaluation of stability during the composting of different starting materials: comparison of chemical and biological parameters. *Chemosphere* 83: 41-48.
- Guigue, J., Mathieu, O., Lévêque, J., Mounier, S., Laffont, R., Maron, D., Navarro, N., Château, C., Amiotte-suchet, P., Lucas, Y., 2014. A comparison of extraction Procedures for water-extractable organic matter in soils. *European Journal of Soil Science* 65: 520-530.
- Hachicha, S., Chtourou, M., Medhioub, K., Ammar, E., 2006. Compost of poultry manure and olive mill wastes as an alternative fertilizer. *Agronomy for Sustainable Development* 26: 135 p.
- Haines, J., 1997. *Aspergillus* in compost: straw man or fatal flaw? *BioCycle* 36: 32-35.
- Harada, Y., Inoko, A., 1980. The measurement of the cation-exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity. *Soil Science and Plant Nutrition* 26: 127-34.
- Hassouna, M., 2006. Développement et validation des méthodes spectroscopiques d'absorbance UV et de fluorescence appliquées à la caractérisation spatiotemporelle de la matière organique du sol extractible à l'eau (MOEE). 193 p.
- Hassouna, M., Théraulaz, F., Massiani, C., 2012. Production and elimination of water extractable organic matter in a calcareous soil as assessed by UV/Vis absorption and fluorescence spectroscopy of its fractions isolated on XAD-8/4 Resins. *Geoderma* 189-190: 404-414.
- Hautala, K., Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research* 34: 246-258.
- He, X.S., Xi, B.D., Li, X., Pan, H.W., An, D., Bai, S.G., Li, D., Cui, D.Y., 2013. Fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification. *Chemosphere* 93: 2208-2215.

- He, X.S., Xi, B.D., Wei, Z.M., Jiang, Y.H., Geng, C.M., Yang, Y., Yuan, Y., Liu, H.L., 2011. Physicochemical and spectroscopic characteristic of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfillbiological stability. *Bioresource Technology* 102: 2322-2327.
- He, X., Xi, B., Wei, Z., Guo, X., Li, M., An, D., Liu, H., 2011. Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. *Chemosphere* 82: 541–548.
- He, Y., Inamori, Y., Mizuochi, M., Kong, H., Iwami, N., Sun, T., 2000. Measurements of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from the aerated composting of food waste. *Science of the Total Environment* 254: 65-74.
- Hedges, J.I., 1988. Polymerization of humic substances in nature environments. In *frimel, F.H., Christman, R.F. (Edts), humic substances and their role in the environment. Wiley, Chichester, 45-58.*
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. *Water Research* 43: 863-881.
- Herrman, R.F., Shann, J.R., 1993. Enzyme activities as indicator of municipal solid waste compost maturity. *Compost Science & Utilization* 1: 54–63.
- Hirai, M.F., Chamyasak, V., Kubota, H., 1983. Standard measurement for compost maturity. *BioCycle: Journal of Waste Recycling* 24: 54-56.
- Hirai, M.F., Katayama, A., Kubota, H., 1986. Effect of compost maturity on plant growth. *Biocycle* 27: 58-61.
- Ho, Y.B., Zakaria, M.P., Latif, P.A., Saari, N., 2012. Simultaneous determination of veterinary antibiotics and hormone in broiler manure, soil and manure compost by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1262: 160–168.
- Houot, S., Francou, C., Vergé-Leviel, C., Michelin, J., Bourgeois, S., Dumat, C., Chejab, A., Poitrenaud, M., 2003. Dossier de l'environnement de l'INRA n° 25. 107-124.
- Hsu, J.H., Lo, S.L., 1999. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of pig manure. *Environmental Pollution* 104: 189-196.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters-a review. *River Research and Applications* 23: 631-649.
- Hue, N.V., Liu, J., 1995. Predicting compost stability. *Compost Science & Utilization* 3: 8–15.
- Iannotti, D.A., Pang T., Toth, B.L., Elwell, D.L., Keener, H.M., Hoitink, H.A.J., 1993. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost Science & Utilization* 1: 52-65.
- Ilani, T., Herrmann, I., Karnieli, A., Arye, G., 2016. Characterization of the biosolids composting process by hyperspectral analysis. *Waste Management* 48: 106-114.
- Iglesias-Jiménez, E., Álvarez, C.E., 1993. Apparent availability of nitrogen in composted municipal refuse. *Biology and Fertility of Soils* 16: 313-318.
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y., 1990. Humic substances formed during the composting of



## Références bibliographiques

- organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 54: 1316–1323.
- INERIS, 2014. Les risques des substances émergentes dans les boues de station d'épuration. 294p.
- Itävaara, M., Vikman, M., Venelampi, O., 1997. Windrow composting of biodegradable packaging materials. *Compost Science and Utilization* 5: 84–92.
- Jackson, B.P., Bertsch, P.M., Cabrera, M.L., 2003. Trace element speciation in poultry litter. *Journal of Environmental Quality* 32: 535–540.
- Jiang, T., Schuchardt, F., Li, G., Guo, R., Zhao, Y., 2011. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. *Journal of Environmental Sciences* 23: 1754-1760.
- Jiménez, I.E., García, V.P., 1989. Evaluation of city refuse compost maturity: a review. *Biological Wastes* 27: 115–142.
- Jiménez, I.E., García, V.P., 1991. Composting of domestic refuse and sewage sludge. I. evolution of temperature, pH, C/N ratio and cation-exchange capacity. *Resources, Conservation and Recycling* 6: 45–60.
- Jiménez, I.E., García, V.P., 1992. Determination of maturity indices for city refuse composts. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 38: 331–343.
- Johnson, W.P., Bao, G., John, W.W., 2002. Specific UV absorbance of aldrich humic acid: changes during Transport in Aquifer Sediment. *Environmental Science and Technology* 36: 608–616.
- JORF, 1997. Décret No 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. *Journal Officiel de la République Française* du 10 décembre 1997.
- Jouraiphy, A., Amir, S., Gharous, M.E.I., Revel, J.C., 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration and Biodegradation* 56: 101–108.
- Kader, M.A., Sleutel, S., Begum, S.A., 2010. Soil organic matter fractionation as a tool for predicting nitrogen mineralization in silty arable soils. *Soil Use and Management* 26: 494–507.
- Kalbitz, K., Geyer, W., Geyer, S., 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances-a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry* 47: 219–238.
- Karanfil, T., Schlautman, M., Erdogan, I., 2002. Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal (American Water Works Association)* 94: 68-80.
- Keener, H.M., Dick, W.A., Hoitink, H.A.J. 2000. Composting and beneficial utilization of composted by-product materials. In: Dick, W.A. (Ed.). *Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, 315-341.
- Khalil, A., Domeizel, M., Prudent, P., 2008. Monitoring of green waste composting process based on redox potential. *Bioresource Technology* 99: 6037-6045.
- Khalil, A.I., Hassouna, M.S., El-Ashqar, H.M.A., Fawzi, M., 2011. Changes in physical, chemical and microbial parameters during the composting of municipal sewage sludge.

- World Journal of Microbiology and Biotechnology 27: 2359-2369.
- Kissel, J.C., Henry, C.L., Harrison, R.B., 1992. Potential emission of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. *Biomass and Bioenergy* 3: 181-194.
- Kögel-Knabner, I., 1997.  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma* 80: 243–270.
- Kögel-Knabner, I., 2000. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Organic Geochemistry* 31: 609–625.
- Korshin, G.V., Li, C.W., Benjamin, M.M., 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Research* 31: 1787–1795.
- Kowalczyk, P., Durako, M.J., Young H., Kahn, A.E., Cooper W.J., Gonsior, M., 2009. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: interannual variability. *Marine Chemistry* 113: 182-196.
- Kowaljew, E., Mazzarino, M.J., 2007. Soil restoration in semiarid Patagonia: chemical and biological response to different compost quality. *Soil Biology & Biochemistry* 39: 1580–1588.
- Kulikowska, D., Gusiatin, Z.M., Bulkowska, K., Kierklo, K., 2015. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. *Chemosphere* 136: 42-49.
- Kumada, K., 1987. Chemistry of soil organic matter. Press.Elsevier. Tokyo: 241p.
- Kuo, S., Ortiz-Escobar, M.E., Hue, N.V., Hummel, R.L., 2004. Composting and compost utilization for agronomic and container crops. *Recent Research Developments in Environmental Biology* 1: 451–513.
- Kuroda, K., Osada, T., Yonaga, M., Kanematu, A., Nitta, T., Mouri, S., Kojima, T., 1996. Emissions of malodorous compounds and greenhouse gases from composting swine feces. *Bioresource Technology* 56: 265-271.
- Labanowski, J., Thèse, 2004. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Université de Limoges France, 209 p.
- Larney, F. J., Blackshaw R.E., 2003. Weed seed viability in composted beef cattle feedlot manure. *Journal of Environmental Quality* 3: 1105–1113.
- Lasardi, K.E., Stentiford, E.I., 1998. A simple respirometric technique for assessing compost stability. *Water Research* 32: 3717-3723.
- Leege, P.B., Thompson, W.H., 1997. Test methods for the examination of composting and compost. U.S. Composting Council.
- Lempereur, V., Penavayre, S., 2014. Grape marc, wine lees and deposit of the must: how to manage oenological by-products? *Bio web of conferences* 3.
- Li, D., He, X. S., Xi, B.D., Wei, Z.M., Pan, H.W., Cui, D.Y., 2014. Study on UV–Visible spectra characteristic of dissolved organic matter during municipal solid waste composting. *Advanced Materials Research* 878: 840-849.
- Li, M.T., Zhao, L.P., Zhang, J.J., 2013. Effect of temperature, pH and salt on fluorescent quality of water extractable organic matter in black soil. *Journal of Integrative Agriculture* 12: 1251-1257.

## Références bibliographiques

- Liang, Y., Leonard, J.J., Feddes, J.J., McGill, W.B., 2006. Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting. *Bioresource Technology* 5: 748-761.
- Liao, P.H., May, A.C., Chieng, S.T., 1995. Monitoring process efficiency of a full-scale in-vessel system for composting fisheries wastes. *Bioresource Technology* 54: 159–163.
- Lopez, M.J., Del Carmen Vargas-García, M., Suárez-Estrella, F., Moreno, J., 2006. Biodelignification and humification of horticultural plant residues by fungi. *International Biodeterioration and Biodegradation* 57: 24–30.
- Luciani, X., Thèse, 2007. Analyse numérique des spectres de fluorescence 3D issus de mélanges non linéaires. Université du Sud Toulon-Var (France), 175 p.
- Luciani, X., Mounier, S., Paraquetti, H.H.M., Redon, R., 2008. Tracing of dissolved organic matter from the sepetiba bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Marine Environmental Research* 65: 148–157.
- Luciani, X., Mounier, S., Redon, R., Bois, A., 2009. A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and Its application to the PARAFAC decomposition. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 96: 227–238.
- Lynch, J.M., 1978. Production and phytotoxicity of acetic acid in anaerobic soils containing plant residues. *Soil Biology and Biochemistry* 10: 131–135.
- MacCarthy, P., 2006. The principles of humic substances: an introduction to the first principle. In: Ghabbour, E.A., and Davies, G., *Humic substances: structures, models and functions*. pp. 19-30.
- Maia, C.M.B.F., Piccolo, A., Mangrich, A.S., 2008. Molecular size distribution of compost-derived humates as a function of concentration and different counterions. *Chemosphere* 73: 1162–1166.
- Malekani, K., Rice, J.A., 1997. *Fractal character of humin and its components*. World Scientific Publishing Company. *Fractals* 5: 83-100.
- Mamo, M., Molina, J.A.E., Rosen, C.J., Halbach, T.R., 1999. Nitrogen and carbon mineralization in soil amended with municipal solid waste compost. *Canadian Journal of Soil Science* 79: 535–542.
- Marhuenda-Egea, F.C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., 2007. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere* 68: 301–309.
- Marinari, S., Liburdi, K., Corradini, D., Grego, S., 2010. Reversed-phase high performance liquid chromatographic profile of organic fractions extracted by solvents with different polarity as a tool to evaluate the hydrophobic character of soil under different management. *Soil and Tillage Research* 109: 36–40.
- Martins, T., Saab, S.C., Milori, D.M.B.P., Brinatti, A.M., Rosa, J.A., 2011. Soil organic matter humification under different tillage managements evaluated by laser induced fluorescence (LIF) and C/N ratio. *Soil and Tillage Research* 111: 231-235.
- Matthews, B.J.H., Jones, A.C., Theodorou, N.K., Tudhope, A.W., 1996. Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. *Marine Chemistry* 55: 317–332.
- Maulini-Duran, C., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., 2013. A systematic study of the gaseous

- emissions from biosolids composting: raw sludge versus anaerobically digested sludge. *Bioresource Technology* 147: 43-51
- Meekings, H.J., Stentiford, E.I., Lee, D.L., 1996. The effect of sewage sludge compost on the viability of the eggs of a parasitic nematode. *Compost Science & Utilization* 4: 46–54.
- Meng, L., Li, W., Zhang, S., Wu, C., Wang, K., et al. 2016. Effects of sucrose amendment on ammonia assimilation during sewage sludge composting 210: 160-166.
- Miano, T.M., Senesi, N., 1992. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. *The Science of the Total Environment* 117-118: 41–51.
- Miikki, V., Senesi, N., Hänninen, K., 1997. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes: Part 2 spectroscopic evaluation of humic acid structures. *Chemosphere* 34: 1639-1651.
- Millner, P.D., Marsh, P.B., Snowden, R.B., Parr, J.F., 1977. Occurrence of *Aspergillus fumigatus* during composting of sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 34: 765-772.
- Milori, D.M.B.P., Galeti, H.V.A., Martin-Neto, L., Dieckow, J., González-Pérez, M., Bayer, C., Salton, J., 2006. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 70: 57–63.
- Milori, D.M.B.P., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., Vagnato, V., 2002. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectrometry. *Soil Science* 167: 739-749.
- Misra, R.V., Roy, R.N., Hiraoka, H., 2005. Méthodes de compostage au niveau de l'exploitation agricole. FAO, Ed Rome. 35 p.
- Moldes, A.B., Vazquez, M., Dominguez, J.M., 2007. Evaluation of mesophilic biodegraded grape marc as soil fertilizer 141: 27–36.
- Moral, R., Paredes, C., Bustamante, M.A., 2009. Utilisation of manure composts by high-value crops: safety and environmental challenges. *Bioresource Technology* 100: 5454-5460.
- Morales, A.B., Bustamante, M.A., Marhuenda-Egea, F.C., Moral, R., Ros, M., Pascual, J.A., 2016. Agri-food sludge management using different co-composting strategies: study of the added value of the composts obtained. *Journal of Cleaner Production* 121: 186-197.
- Moreau, S., 2002. Risques sanitaires liés aux unités de compostage des déchets : présentation de deux études. *Rapport*: 1–11.
- Mote, C.R., Griffis, C.L., 1980. Valorisations in the composting process for different organic carbon sources. *Agricultural Wastes* 2: 215-223.
- Mouloubou, O.R., Prudent, P., Mounier, S., Boudenne, J.L., Abaker, M.G., Théraulaz, F., 2016. An adapted sequential chemical fractionation coupled with UV and fluorescence spectroscopy for calcareous soil organic matter study after compost amendment. *Microchemical Journal* 124: 139–148.
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y., Benamou, C., 1999. Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve amazone (Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the amazon river) 33: 1523–1533.
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods* 5: 6557-6566.
- Mustin, M., 1987. Le compost : Gestion de la matière organique. François D. Paris. 954 p.

## Références bibliographiques

- Nafez, A.H., Nikaeen, M., Kadkhodaie, S., 2015. Sewage sludge composting: quality assessment for agricultural application. *Environmental Monitoring and Assessment* 187: 1-9.
- Namkoong, W., Hwang, E.Y., Cheong, J.G., 1999. A comparative evaluation of maturity parameters for food waste composting. *Compost Science & Utilization* 7: 55–62.
- Nelson, P.N., Dector, M.C., Soulas, G., 1994. Particle-size fractions from a soil profile. *Science* 26: 1549–1555.
- Nicolardot, B., Chaussod, R., Morel, J.L., Guck, A., Benistant, D., Catroux, G., Germon, J.C., 1986. Appréciation simple de la maturité des composts urbains en relation avec leurs effets sur la production végétale. *Agronomie* 9: 619-827.
- Nkhili, E., Guyot, G., Vassal, N., Richard, C., 2012. Extractability of water-soluble soil organic matter as monitored by spectroscopic and chromatographic analyses. *Environmental Science and Pollution Research* 19: 2400–2407.
- Ogunwande, G.A., Osunade, J.A., Ogunjimi, L.A.O., 2008. Effects of turning frequency on composting of chicken litter in turned windrow piles. *International Agrophysics* 22: 159–165.
- Ohno, T., Bro, R., 2006. Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscapes. *Soil Science Society of America Journal* 70: 2028-2037.
- Ohno, T., Fernandez, I.J., Hiradate, S., Sherman, J.F., 2007. Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties. *Geoderma* 140: 176-187.
- Pain, I., Pain, J., 1979. Les méthodes de Jean Pain ou un autre jardin : environnement, agriculture, énergie. Ed. Ida et Jean Pain. 68 p
- Paletski, W.T., Young, J.C., 1995. Stability measurement of biosolids compost by aerobic respirometry. *Compost Science & Utilization* 3: 16–24.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31: 1765-1781.
- Patel-Sorrentino, N., Mounier, S., Benaim, J.Y., 2002. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the amazon basin rivers. *Water Research* 36: 2371–2581.
- Pettit, R.E., 2004. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health. *CTI Research*: p. 15.
- Piccolo, A., 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science* 166: 810-832.
- Piccolo, A., 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humic chemistry and implications in Soil Science. *Advances in Agronomy*: 57–134.
- Pifer, A.D., Fairey, J.L., 2012. Improving on SUVA<sub>254</sub> using fluorescence-PARAFAC analysis and asymmetric flow-field flow fractionation for assessing disinfection byproduct formation and control. *Water Research* 46: 2927–2936.
- Provenzano, M.R., Carella, V., Malerba, A.D., 2015. Composting *posidonia oceanica* and

- sewage sludge: chemical and spectroscopic investigation. *Compost Science & Utilization* 23: 154-163.
- Provenzano, M.R., Cavallo, O., Malerba, A.D., Maria, F. Dia., 2016. Co-treatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters: chemical and spectroscopic investigation by fluorescence and fourier transform infrared spectroscopy. *Waste Management* 50: 283–289.
- Provenzano, M.R., de Oliveira, S.C., Santiago S.M.R., Senesi, N., 2001. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid spectroscopies. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 49: 5874–5879.
- Prudent, P., Domeizel, M., Massiani, C., Thomas, O., 1995. Gel chromatography separation and U.V. spectroscopic characterization of humic-like substances in urban composts. *Science of the Total Environment* 172: 229–235.
- Pype, M.L., Patureau, D., Wery, N., Poussade, Y., Gernjak, W., 2013. Monitoring reverse osmosis performance: conductivity versus fluorescence excitation-emission matrix (EEM). *Journal Membrane Science* 428: 205-211.
- Queda, A.C.C., Vallini, G., Agnolucci, M., Coelho, C.A., Campos, L., de Sousa, R.B., 2002. Microbiological and chemical characterisation of composts at different levels of maturity, with evaluation of phytotoxicity and enzymatic activities. In: Insam H., *et al.*, Eds, *Microbiology of Composting*. Springer Verlag, Heidelberg: 345–355.
- Ranalli, G., Bottura, G., Taddei, P., Garavani, M., 2001. Composting of solid and sludge residues from agricultural and food industries. Bioindicators of monitoring and compost maturity. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 36: 415–436.
- Raut, M.P., William, S.P.M.P., Bhattacharyya, J.K., 2008. Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of municipal solid waste-a compost maturity analysis perspective. *Bioresource Technology* 99: 6512–6519.
- Reynolds, D.M., Ahmad, R.S., 1997. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Research* 31: 2012-2018.
- Robin, D., 1997. Intérêt de la caractérisation biochimique pour l'évaluation de la proportion de matière organique stable après décomposition dans le sol et la classification des produits organominéraux. *Agronomie, ADP Sciences*, 17: 157–171.
- Roca-Pérez, L., Martínez, c., Marcilla, P., Boluda, R., 2009. Composting rice straw with sewage sludge and compost effects on the soil-plant system. *Chemosphere* 75: 781-787.
- Rocha, J.C., Sargentini, E., 1999. Multi-method study on aquatic humic substances from the Rio Negro-Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. *Journal Brazilian* 10: 169–175.
- Roletto, E., Cerruti, M., Barberis R., 1985. Investigation on humic substances from decomposing spruce bark. *Agricultural Wastes* 13: 137–148.
- Ros, M., Garcia, C., Hernandez, T., 2006. A full-scale study of treatment of pig slurry by composting: kinetic changes in chemical and microbial properties. *Waste Management* 26: 1108–1118.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F.G., Gigliotti, G., 2007. Changes in the chemical

## Références bibliographiques

- characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology* 98: 1822-1831.
- Sajidu, S.M.I., Persson, I., Masamba, W.R.L., Henry, E.M.T., 2008. Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS. *Journal of Hazardous Materials* 158: 401-409.
- Sánchez Arias, V., Fernández, F.J., Rodríguez, L., Villaseño, J., 2012. Respiration indices and stability measurements of compost through electrolytic respirometry. *Journal of Environmental Management* 95 : 134–138.
- Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M.P., 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology* 78: 301-308.
- Santín, C., Yamashita, Y., Otero, X.L., Álvarez, M. A., Jaffé, R., 2009. Characterizing humic substances from estuarine soils and sediments by excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis. *Biogeochemistry* 96: 131-147.
- Schumacher, B.A., 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Ecological Risk Assessment Support Center*: 1-23.
- Scuibba, L., Cavani, L., Grigatti, M., Ciavatta, C., Relationships between stability, maturity, water-extractable organic matter of municipal sewage sludge composts and soil functionality. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 13393-13403.
- Selim, S.M., Zayed, M.S., Atta, H.M., 2012. Evaluation of phytotoxicity of compost during composting process. *Nature and Science* 1010: 69–77.
- Sellami, F., Hachicha, S., Chtourou, M., Medhioub, K., 2008. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. *Bioresource Technology* 99: 6900-6907.
- Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R., Gennaro B., 1991. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* 152: 259–271.
- Séréme, A., Phal, M., 2008. Valorisation agricole des ordures ménagères en zone soudano-sahélienne : cas de la ville de Bobo Dioulasso (Burkina Faso). *Journal des Sciences* 8: 28–36.
- Shao, L.M., Zhang, C.Y., Wu, D., Lü, F., Li, T.S., He, P.J., 2014. Effects of bulking agent addition on odorous compounds emissions during composting of OFMSW. *Waste Management* 34: 1381-1390.
- Shao, Z.H., He, P.J., Zhang, D.Q., Shao, L.M., 2009. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* 164: 1191-1197.
- Shihua, Z., Zhiqiang, C., Qinxue, W., Jun Z., 2016. Assessing the stability in composting of penicillin mycelial dreg via parallel factor (PARAFAC) analysis of fluorescence excitation-emission matrix (EEM). *Chemical Engineering Journal* 299: 167-176.
- Sierra, M.M.D.S., Donard, O.F.X., Lamotte, M., Belin, C., Ewald, M., 1994. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Marine Chemistry* 47: 127–144.
- Sierra, M.M.D., Giovanella, M., Parlanti, E., Soriano-Sierra, E.J., 2005. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* 58: 715–733.

- Simpson, A.J., Kingery, W.L., Hayes, M.H.B., Spraul, M., Humpfer, E., Dvortsak, P., Kerssebaun, R., Godejohann, M., Hofmann, M., 2002. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* 89: 84-88.
- Smith, S.R., 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International* 35: 142-156.
- Song, U., Lee, E.J., 2010. Environmental and economical assessment of sewage sludge compost application on soil and plants in a landfill. *Resources, Conservation and Recycling* 54: 1109-1116.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Oceanography: methods characterizing dissolved organic matter fluorescence with Parallel Factor Analysis: a tutorial. *Environmental Research* 6: 572-579.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82: 239-254.
- Steelink, C., 1985. Implications of elemental characteristics of humic substances. In Aiken G.R., *et al.*, Eds, *Humic substances in soil, sediment and water*. Wiley-Intersciences, New York: 457-476.
- Stevenson, F.J., 1982. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter: In *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*. John Wiley and Sons Eds, New York: 26-54.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley and Sons Eds, New York. 496 p.
- Straathof, A.L., Comans, R.N.J. 2015. Input materials and processing conditions control compost dissolved organic carbon quality. *Bioresource Technology* 179: 619-623.
- Sugahara, K., Inoko, A., 1981. Soil science and plant nutrition composition analysis of humus and characterization of humic acid obtained from city refuse compost. *Soil Science and Plant Nutrition* 21: 213-224.
- Sun, X.P., Lu, P., Jiang, T., Schuchardt, F., Li, G.X., 2014. Influence of bulking agents on CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emission during rapid composting of pig manure from the Chinese Ganqinfen system. *Biomedicine & Biotechnology* 15: 353-364.
- Surampalli, R.Y., Tyagi, K.D., 2004. *Advances in water and wastewater treatment*. American Society of Civil Engineers, USA: pp. 529-539.
- Sutton, R., Sposito, G., 2005. Molecular structure in soil humic substances: the newview. *Environmental Science & Technology* 39: 9009-9015.
- Świetlik, J., Sikorska, E., 2005. Characterization of natural organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies* 15: 145-153.
- Szanto, G.L., Hamelers, H.V.M., Rulkens, W.H., Veeken, A.H.M., 2007. NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions during passively aerated composting of straw-rich pig manure. *Bioresource Technology* 98: 2659-2670.
- Tang, J.C., Maie, N., Tada, Y., Katayama, A., 2006. Characterization of the maturing process of cattle manure compost. *Process Biochemistry* 41: 380-389.



## Références bibliographiques

- Tate, R.L., 1987. Soil organic matter: biological and ecological effects. John Wiley Ed., New York. 291 p.
- Tenenhaus, M., 1998. La régression PLS : théorie et pratique. Edition Technip, 264 p.
- Thomas, O., Theraulaz, F., Domeizel, M., Massiani, C., 1993. UV spectral deconvolution: a valuable tool for waste water quality determination. *Environmental Technology* 14: 1187–1192.
- Thomsen, M., Dobel, S., Lassen, P., Carlsen, L., Mogensen, B.B., Hansen, P.E., 2002. Reverse quantitative structure-activity relationship for modelling the sorption of esfenvalerate to dissolved organic matter: a multivariate approach. *Chemosphere* 49: 1317-1325.
- Tian, W., Li, L.Z., Liu, F., Zhang, Z.H., Yu, G.H., Shen, Q.R., Shen, B., 2012. Assessment of the maturity and biological parameters of compost produced from dairy manure and rice chaff by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. *Bioresource Technology* 110: 330–337.
- Traina, S., Novak, J., Smeck, N., 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *Journal of Environmental Quality* 19: 151-153.
- Traversa, A., Loffredo, E., Gattullo, C.E., Senesi, N., 2010. Water-extractable organic matter of different composts: a comparative study of properties and allelochemical effects on horticultural plants. *Geoderma* 156: 287-292.
- Van De Kerkhove, J.M., Thèse, 1990. Evolution de la maturité de trois déchets urbains en cours de compostage. Institut National Polytechnique de Lorraine (France), 77 p.
- Veeken, A., Nierop, K., De Wilde, V., Hamelers, B., 2000. Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Bioresource Technology* 72: 33-41.
- Vergnoux, A., Di Rocco, R., Domeizel, M., Guiliano, M., Doumenq, P., Théraulaz, F., 2011. Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils: UV-vis and fluorescence spectroscopy approaches. *Geoderma* 160: 434-443.
- Vergnoux, A., Guiliano, M., Le Dréau, Y., Kister, J., Dupuy, N., Doumenq, P., 2009. Monitoring of the evolution of an industrial compost and prediction of some compost properties by NIR spectroscopy. *The Science of the Total Environment* 407: 2390–2403.
- Vuorinen, A.H., Saharinen, M.H., 1997. Evolution of microbiological and chemical parameters during manure and straw co-composting in a drum composting system. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 66: 19–29.
- Wang, G.S., Hsieh, S.T. 2001. Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. *Environment International* 26: 205–212.
- Wang, Z.G., Liu, W.Q., Zhao, N.J., Li, H.B., Zhang, Y.J., Si-Ma, W.C., Liu, J.G., 2007. Composition analysis of colored dissolved organic matter in Taihu Lake based on three dimension excitation-emission fluorescence matrix and PARAFAC model, and the potential application in water quality monitoring. *Journal of Environmental Sciences* 19: 787–791.
- Weber, J., Karczewska, A., Drozd, J., Licznar, M., Licznar, S., Jamroz, E., Kocowicz, A.,

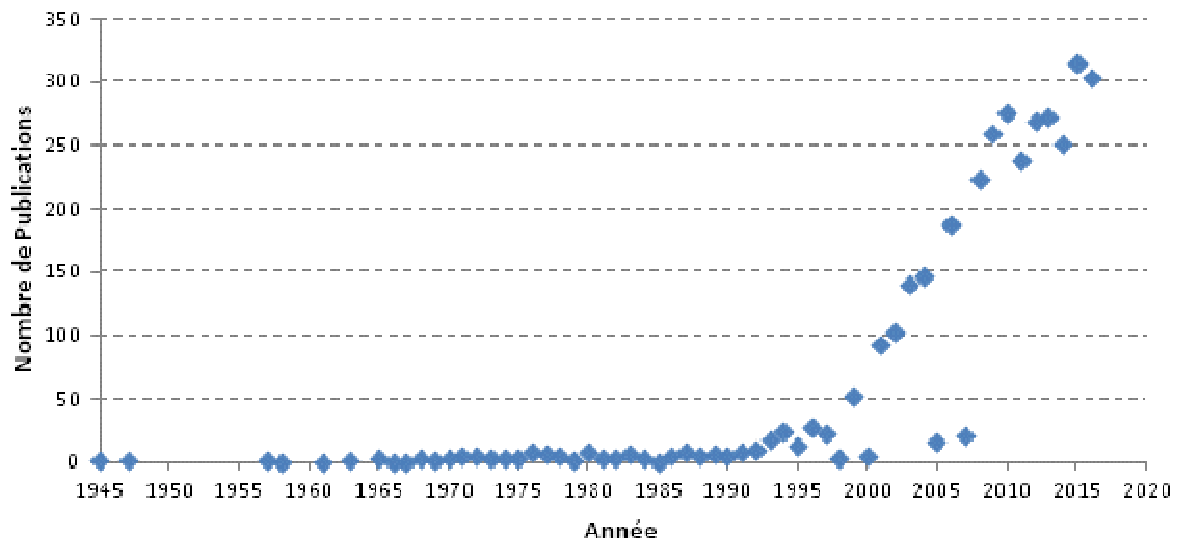
2007. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. *Soil Biology & Biochemistry* 39: 1294–1302.
- Wei, Y., Liu, Y., 2005. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study. *Chemosphere* 59: 1257-1265.
- Wei, Z., Wang, X., Zhao, X., Xi, B., Wei, Y., Zhang, X., Zhao, Y., 2016. Fluorescence characteristics of molecular weight fractions of dissolved organic matter derived from composts. *International Biodeterioration and Biodegradation* 113: 187–194.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology* 37: 4702-4708.
- White, A., 1958. Effect of pH on fluorescence of tyrosine, tryptophan and related compounds. *Biochemistry* 12: 424–511.
- Witter, E., Lopez-Real, J., 1988. Nitrogen losses during the composting of sewage sludge, and the effectiveness of clay soil, zeolite, and compost in adsorbing the volatilized ammonia. *Biological Wastes* 23: 279-294.
- Wu, C., Li, Y., Li, W., Wang, K., 2015. Characterizing the distribution of organic matter during composting of sewage sludge using a chemical and spectroscopic approach. *Royal Society Chemistry Advances* 5: 95960-95966.
- Wu, H., Zhou, Z., Zhang, Y., Chen, T., Wang, H., Lu, W., 2012. Fluorescence-based rapid assessment of biological stability of landfilled municipal solid waste. *Bioresource Technology* 110: 174-183.
- Yang, F., Li, G.X., Yang, Q.Y, Luo, W.H., 2013. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Chemosphere* 93: 1393-1399.
- Yang, X., Shang, C., Lee, W., Westerhoff, Fan, C., 2008. Correlations between organic matter properties and DBP formation during chloramination. *Water Research* 42: 2329-2339.
- Young, B.J., Rizzo, P.F., Riera, N.I., Torre, V.D., López, V.A., Molina, C.D., Fernández, F.E., Crespo, D.C., Barrera, R., Komilis, D., Sánchez, A., 2016. Development of phytotoxicity indexes and their correlation with ecotoxicological, stability and physicochemical parameters during passive composting of poultry manure 54: 101-109.
- Yu, G.H., Luo, Y.H., Wu, M.J., Tang, Z., Liu, D.Y., Yang, X.M., Shen, Q.R., 2010. PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission spectra for rapid assessment of compost maturity. *Bioresource Technology* 101: 8244-8251.
- Yu, G.H., Wu, M.J., Luo, Y.H., Yang, X.M., Ran, W., Shen, QR., 2011. Fluorecence excitation-emission spectroscopy with regional integration analysis for assessment of compost maturity. *Waste Management* 31: 1729-1736.
- Zbytniewski, R., Buszewski, B., 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 2: Multivariate techniques in the study of compost maturation. *Bioresource Technology* 96: 479–484.
- Zepp, R.G., Sheldon, W.M., Moran, M.A., 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission. *Marine Chemistry* 89: 15-36.

## Références bibliographiques

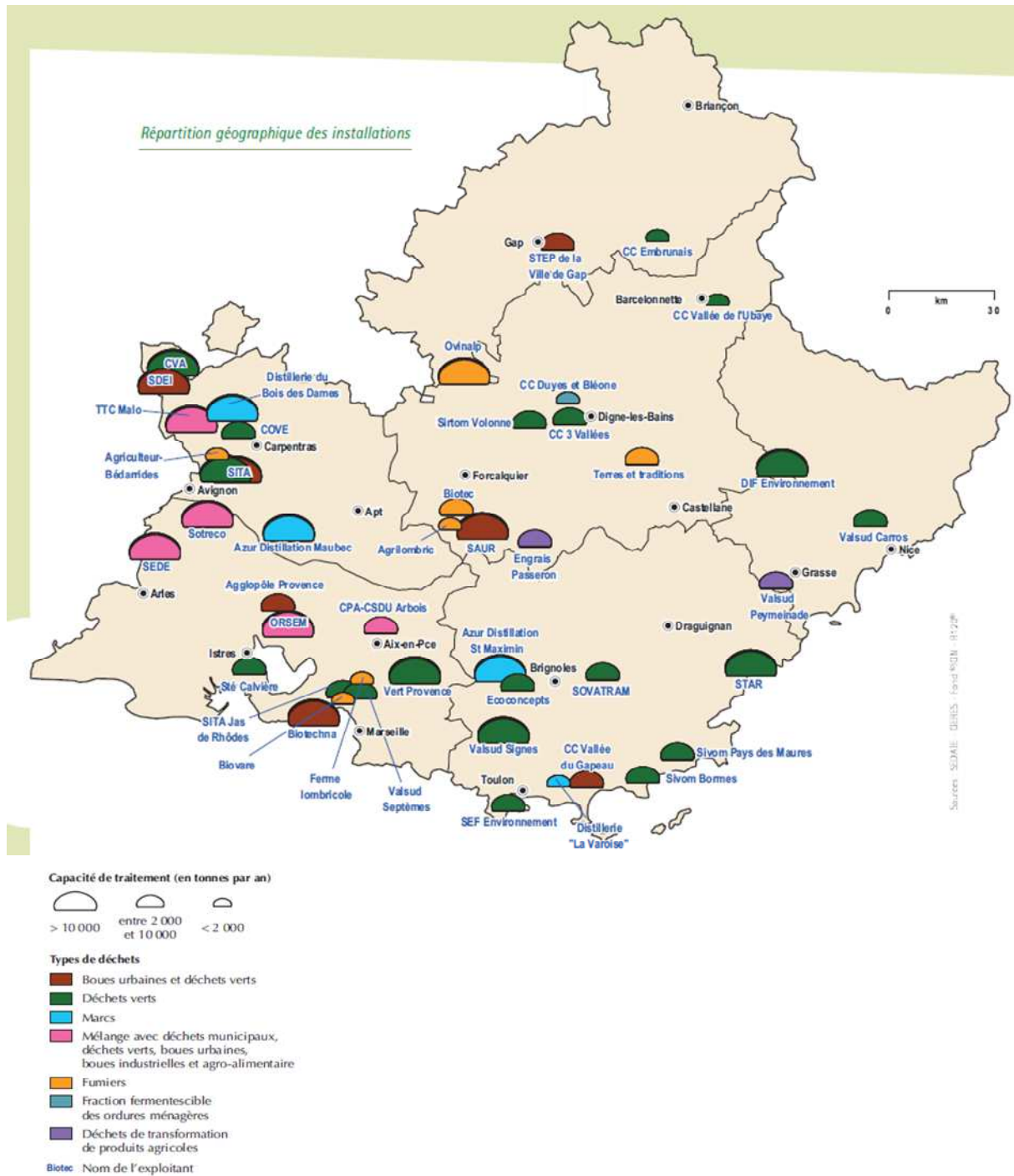
- Zhang, M., He, Z., Zhao, A., Zhang, H., Endale, D.M., Schomberg, H.H., 2011. Water-extractable soil organic carbon and nitrogen affected by tillage and manure application. *Soil Science* 176: 307–312.
- Zhang, S., Chen, Z., Wen, Q., Ma, J., He, Z., 2016. Assessment of maturity during co-composting of penicillin mycelial dreg via fluorescence excitation-emission matrix spectra: characteristics of chemical and fluorescent parameters of water-extractable organic matter. *Chemosphere* 155: 358–366.
- Zhao, H., Thèse, 2011. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. Université du Sud Toulon Var (France), 164 p.
- Zhao, H.Y., Li, J., Liu, J.J., Lü, Y.C., Wang, X.F., Cui, Z.J., 2013. Microbial community dynamics during biogas slurry and cow manure compost. *Journal of Integrative Agriculture* 12: 1087–1097.
- Zhou, J., Wang, J.J., Baudon, A., Chow, A.T., 2012. Improved fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectral for fluorescence dissolved organic matter. *Journal of Environmental Quality* 42: 925-930.
- Zmora-Nahum, S., Markovitch, O., Tarchitzky, J., Chen, Y., 2005. Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity. *Soil Biology and Biochemistry* 37: 2109-2116.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38: 45–50.
- Zucconi, F., de Bertoldi, M., 1987. Compost specification for the production and characterisation of compost from municipal solid waste. In: M. de Bertoldi *et al.*, Eds, *Compost, Production, Quality and Use*. Elsevier Applied Science, Essex: pp. 30-50.
- Zucconi, F., Forte, M., Monaco, A., de Bertoldi, M., 1981. Biological evaluation of compost maturity. *BioCycle* 22: 27–29.
- Zucconi, F., Monaco, A., Forte, M., 1985. Phytotoxins during the stabilization of organic matter. In: Gasser J.K.R. Ed., *Composting of agricultural and other Waste*. Elsevier Applied Science Publication, New York: pp. 73-85.

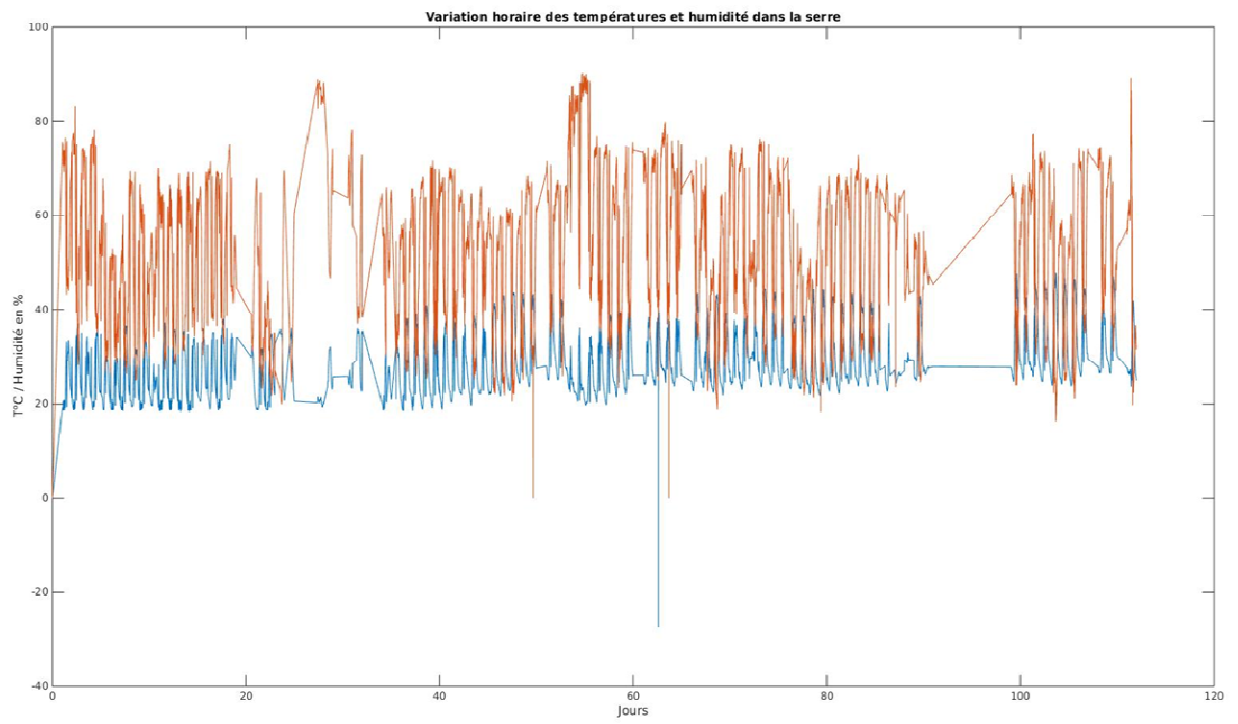
# **Annexes**



**Annexe 1 :** Publications contenant le mot « compost » dans le titre ou le résumé (PubMed, septembre 2016).

Annexe 2 : Le marché des composts en région PACA (juin 2007, GERES).

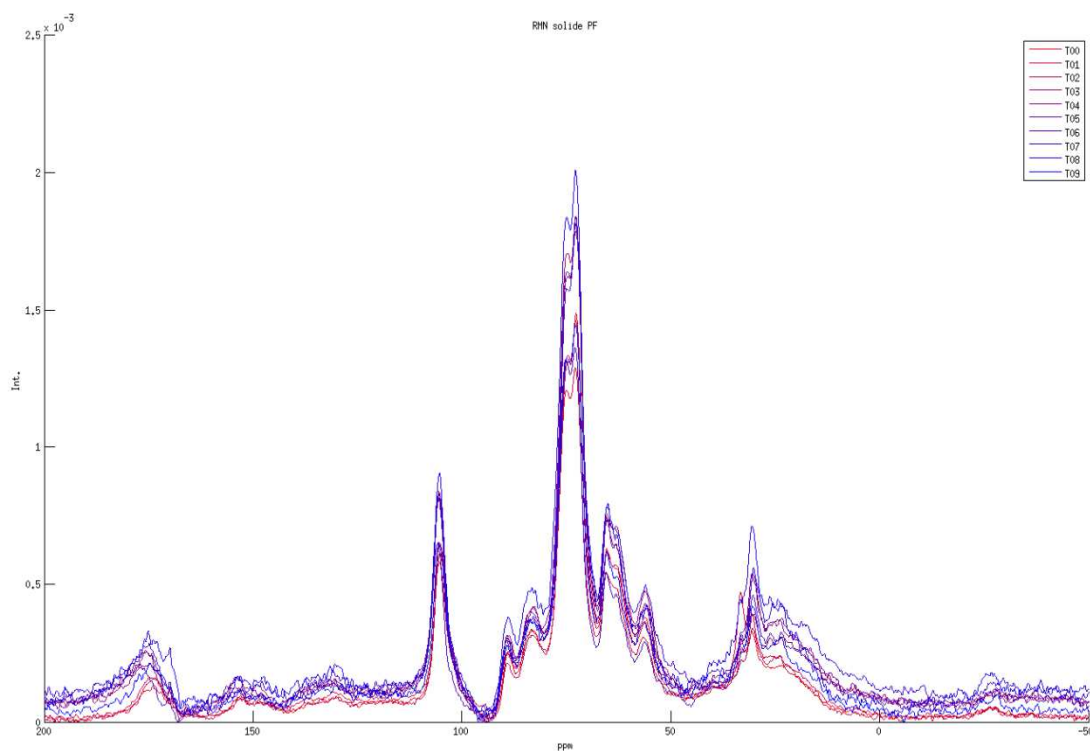


**Annexe 3 : Température et humidité dans la serre contrôlée.**



## Annexes

### Annexe 4 : Spectre RMN du $^{13}\text{C}$ pour les échantillons PF.



**Annexe 5** : Concentration des AGVs pour les sites CP, CS et PF en mg/L.

## AGV\_CP\_F

Jours	Oxalique	Citrique	Tartrique	Malique	Succinate	Fumarique	Maléique	Malonique	Valérique	Formique	Lactique	Acétique	Propionique	Butyrique
0	0	0	0,001384	0	0,0014865	0	0	0	0,0068564	0,003994	0,0139115	0,047879	0,012047	0,017813
8	0,0022265	0	0,001079	0,0000318	0,0011825	0,004003	0	0,001186	0,0011035	0,0020105	0,003219	0,0107155	0,0014345	0,0020565
15	0,001962	0	0,0005795	0,0000078	0,002192	0,0040415	0	0,001235	0,0061015	0,0044255	0,00143	0,013787	0,0012321	0,003058
22	0,001656	0	0,0005515	0,0000118	0,0008575	0,0020045	0	0,001184	0,0005255	0,004623	0,00077	0,0059915	0,000168	0,000212
31	0,0037825	0	0,001087	0,000064	0,000762	0	0	0,0011885	0,0007296	0,002109	0,001881	0,005834	0,0003895	0,000472
36	0,0028295	0	0,0010495	0,0000432	0,00076	0,0019985	0	0,0005885	0,0001525	0,001851	0,0003329	0,0045585	0	0,0000915
43	0,0023965	0	0,0005255	0,0001165	0,0011385	0,0020555	0	0,0011265	0,0001428	0,0036375	0,000413	0,0072255	0,000139	0,000071
51	0,0017215	0,000021	0	0	0,00048	0,0020575	0	0,000594	0,000199	0,0045165	0,0010205	0,0061835	0,0001865	0,000084
64	0,00191	0	0	0,0000351	0,0005185	0,004042	0	0,0011215	0,0000068	0,004414	0,004333	0,006347	0,000245	0,000122
81	0,001374	0	0	0,0000104	0,000403	0	0	0,000583	0,000233	0,0030045	0,0003694	0,009558	0,0001555	0,0001075
95	0,000174	0,000686	0	0,000234	0,0002665	0	0	0,0005485	0	0,0009425	0,0007265	0,005212	0	0
186	0,000132	0,000513	0	0,000134	0,0003485	0	0	0	0,00001155	0,0042505	0,0045705	0,0019855	0,0000122	0

## Annexes

### AGV\_CS\_F

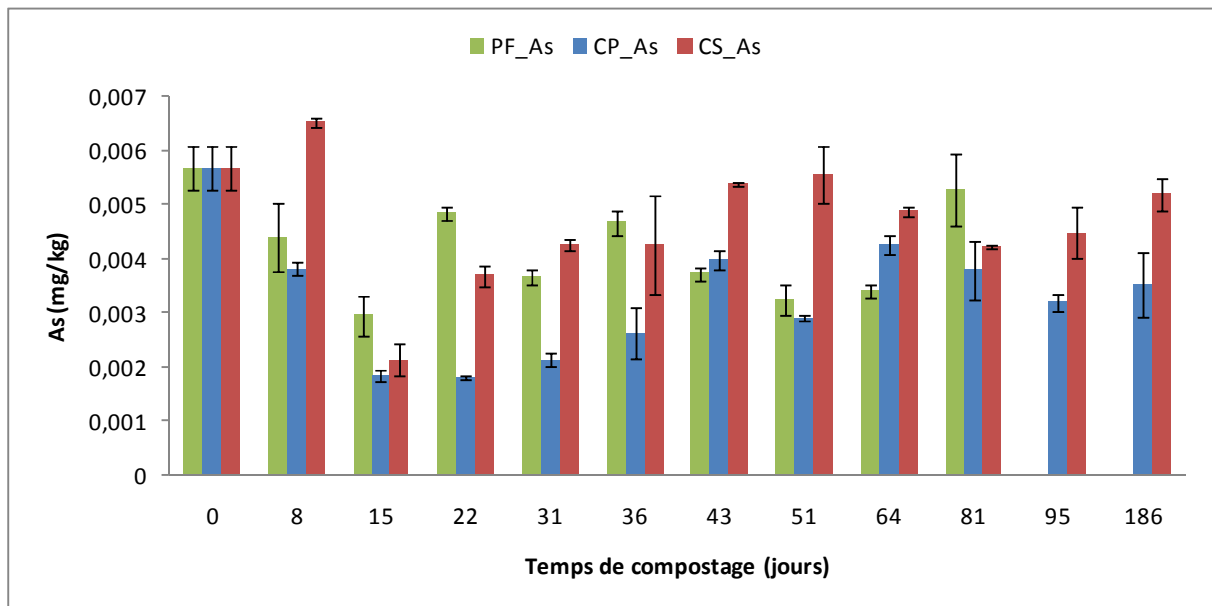
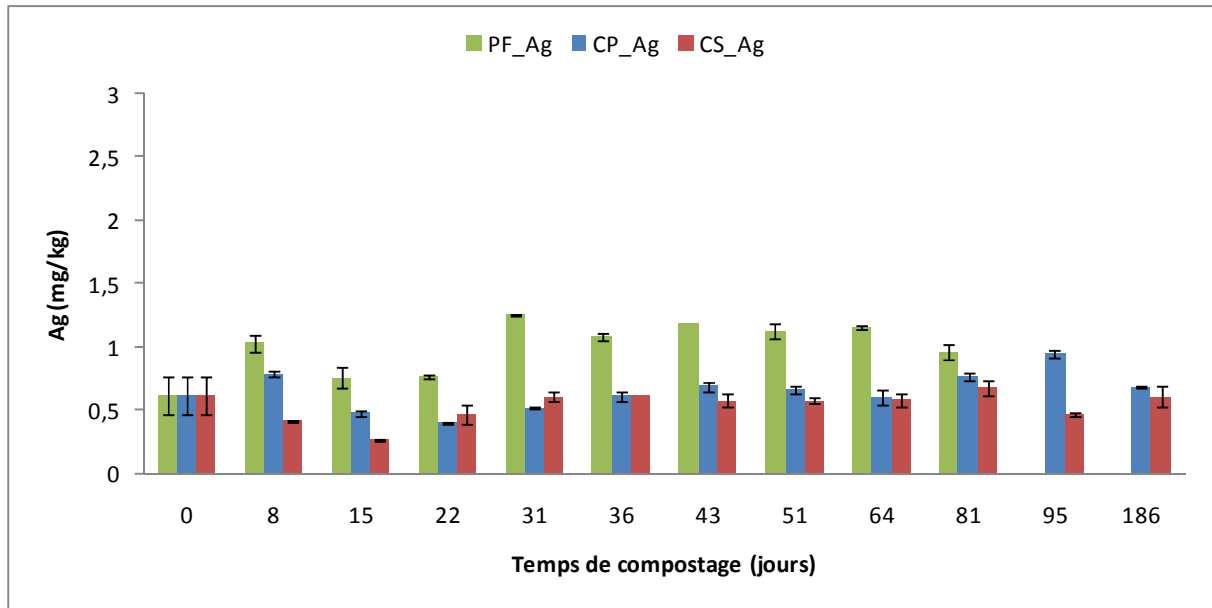
Jours	Oxalique	Citrique	Tartrique	Malique	Succinate	Fumarique	Maléique	Malonique	Valérique	Formique	Lactique	Acétique	Propionique	Butyrique
0	0	0	0,001384	0	0,0014865	0	0	0	0,0068564	0,003994	0,0139115	0,047879	0,012047	0,017813
8	0,0023695	0,0008575	0,0005305	0,0008345	0,0004965	0,0020105	0	0,000581	0,000113	0	0,00021	0,002864	0	0
15	0,00262	0,0004725	0,000523	0,0007248	0,000682	0,0020035	0	0,000565	0,0005565	0,0016755	0,005498	0,005439	0,000244	0,000817
22	0,0015015	0,00073	0	0,001348	0,000973	0,002041	0	0,0005435	0,0009615	0,0028495	0,0022461	0,009267	0	0
31	0,0025215	0,0003605	0,0005475	0,0006205	0,0019405	0,0020465	0	0,000745	0,004486	0,0047375	0,0036425	0,0313675	0,004246	0,0070695
36	0,004768	0	0,000528	0,000721	0,001698	0,0020115	0	0,0005535	0	0,0033855	0,0018835	0,008911	0,000502	0,0005225
43	0,007223	0,0004915	0,0005325	0,000979	0,001701	0	0	0,0005545	0,0008075	0,008278	0,001529	0,0095355	0	0
51	0,0045705	0	0,0005735	0,0009715	0,001115	0,0020135	0	0,000581	0	0,0060185	0,0009315	0,004358	0,000183	0
64	0,001631	0,0005265	0,0005335	0,000605	0,000864	0	0	0,0005585	0	0,005042	0,000775	0,0034265	0	0
81	0,0031955	0,0003565	0,000521	0,000489	0,0005365	0	0	0,000551	0	0,002051	0,001536	0,001563	0	0
95	0,0040545	0,00046	0,0005255	0,00032	0,000371	0,002	0	0,0005575	0	0,0011585	0,0003815	0,001807	0	0
186	0,0008545	0,0011865	0	0,0002505	0,000345	0,0019975	0	0	0,000044	0,0013195	0,000294	0,001158	0	0

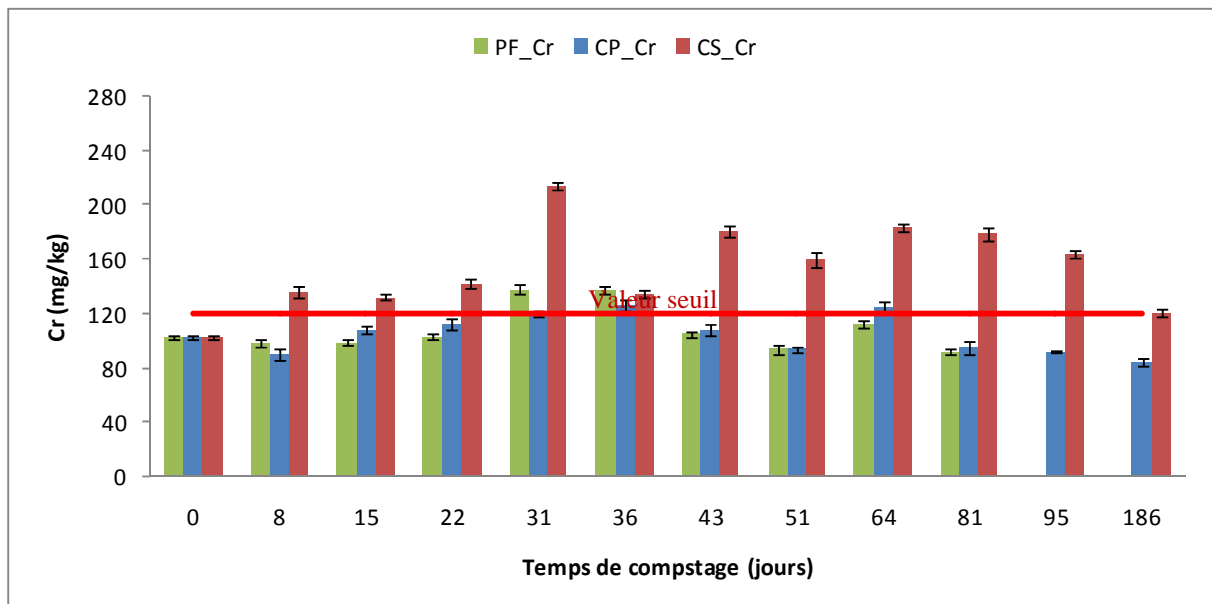
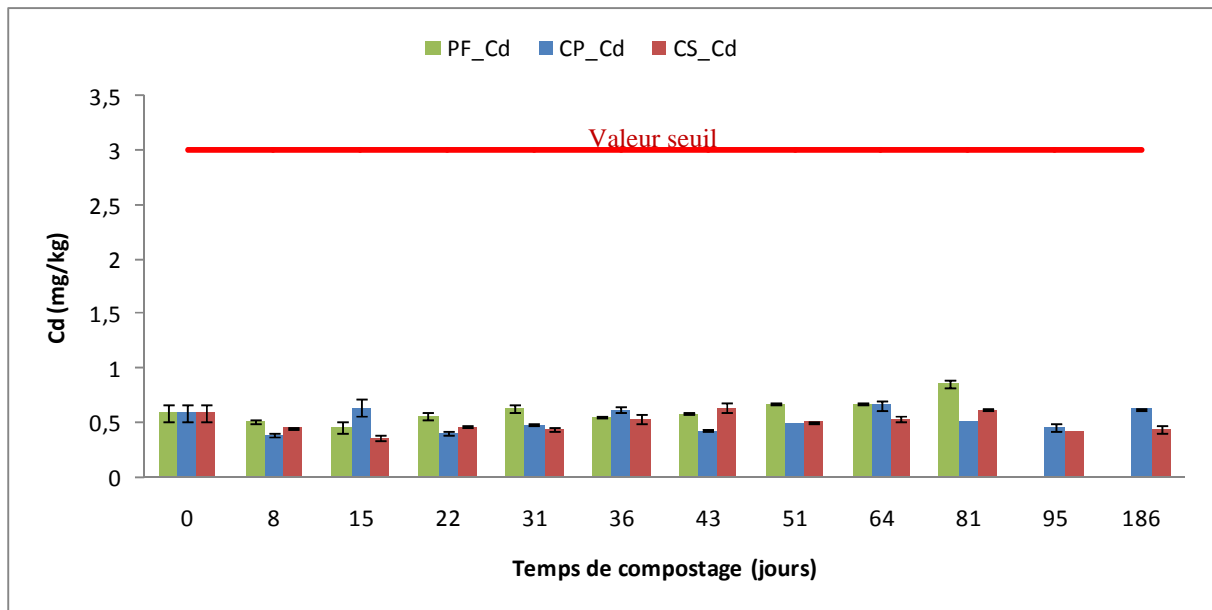
## AGV\_PF\_F

Jours	Oxalique	Citrique	Tartrique	Malique	Succinate	Fumarique	Maléique	Malonique	Valérique	Formique	Lactique	Acétique	Propionique	Butyrique
0	0	0	0,001384	0	0,0014865	0	0	0	0,0068564	0,003994	0,0139115	0,047879	0,012047	0,017813
8	0,0018555	0,0001225	0,0000326	0,0000975	0,000789	0	0	0	0,0021395	0,002039	0,0012825	0,013697	0,0014255	0,002549
15	0,0004355	0	0,000154	0	0,001905	0	0	0	0,005845	0,0053445	0,003932	0,050078	0,0119325	0,0179255
22	0,0019265	0,0000865	0,0000248	0,0001035	0,001146	0	0	0	0,0013795	0,002618	0,00136	0,0091795	0,0010175	0,001062
31	0,0047965	0,000151	0,0000443	0,000177	0,001279	0	0,0001055	0	0,0000112	0,0029435	0,001473	0,0101945	0,000822	0,000167
36	0,0001955	0	0	0	0,002723	0	0	0	0,0036895	0,0159595	0,00544	0,057402	0,0041935	0,0057935
43	0,0021265	0,0001485	0,0000351	0,0002215	0,0026595	0	0,0001485	0	0,002765	0,0138765	0,0039805	0,042689	0,004466	0,00615
51	0,001835	0,0001255	0,0000258	0,0001795	0,0025565	0	0,0001555	0	0,0023616	0,013589	0,0036935	0,0288905	0,00255	0,0029675
64	0,0011175	0	0	0	0,0023955	0	0	0	0,000087	0,015786	0,002361	0,0447785	0,0026875	0,0038015
81	0,0014495	0	0,0000497	0,0002205	0,0011395	0	0,00021	0	0,0000975	0,0091855	0,001265	0,0316535	0,0014245	0,0019915

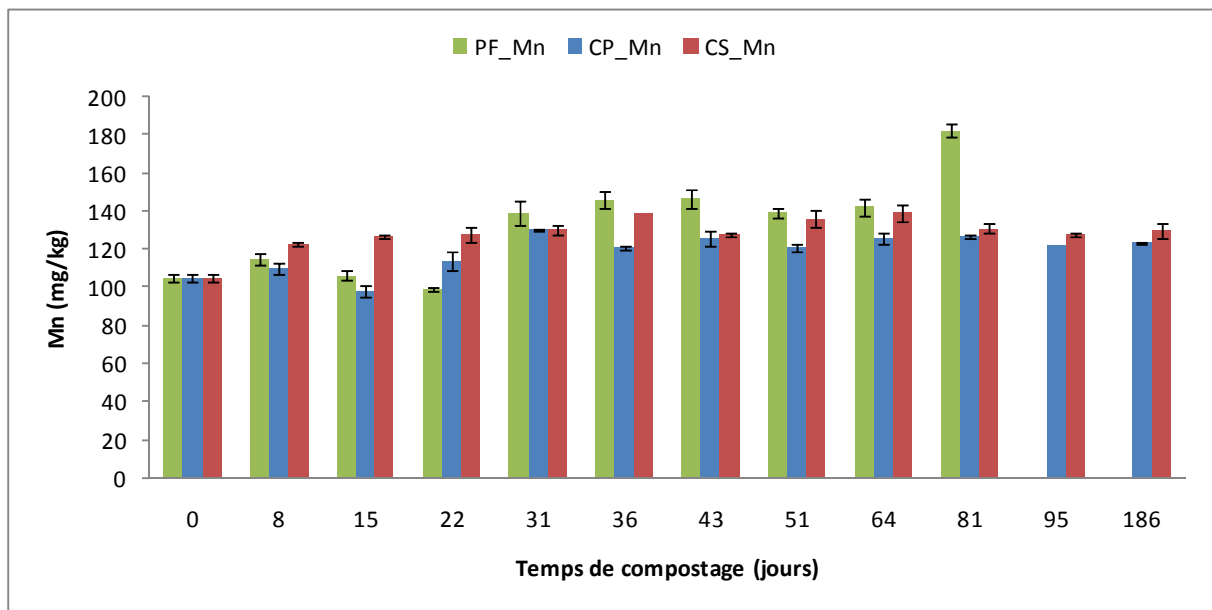
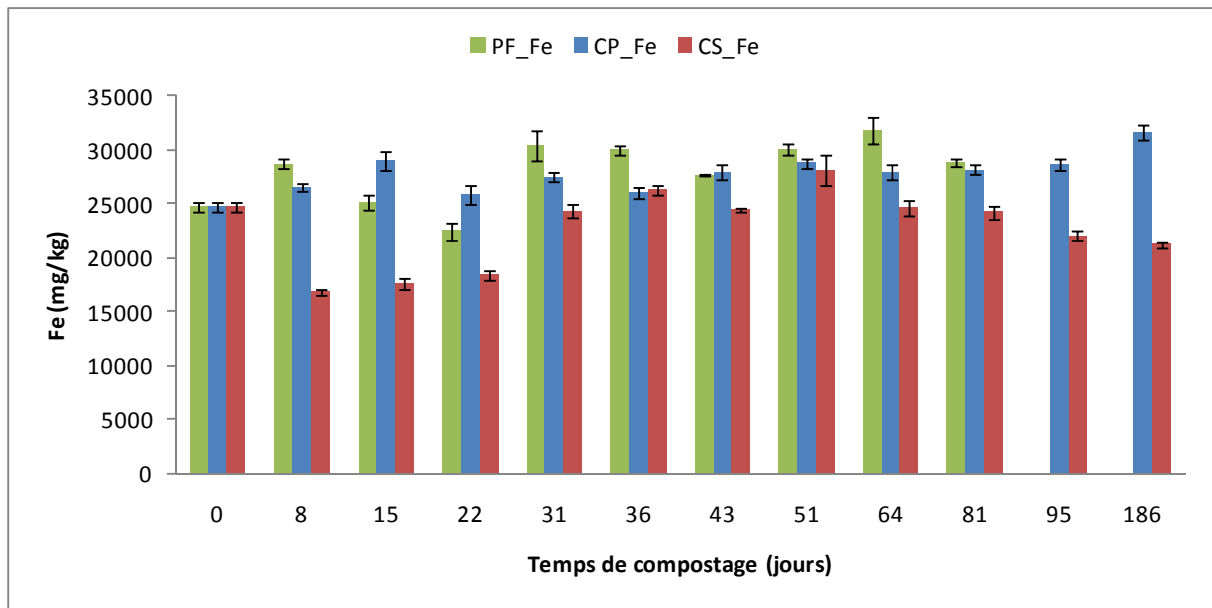
## Annexes

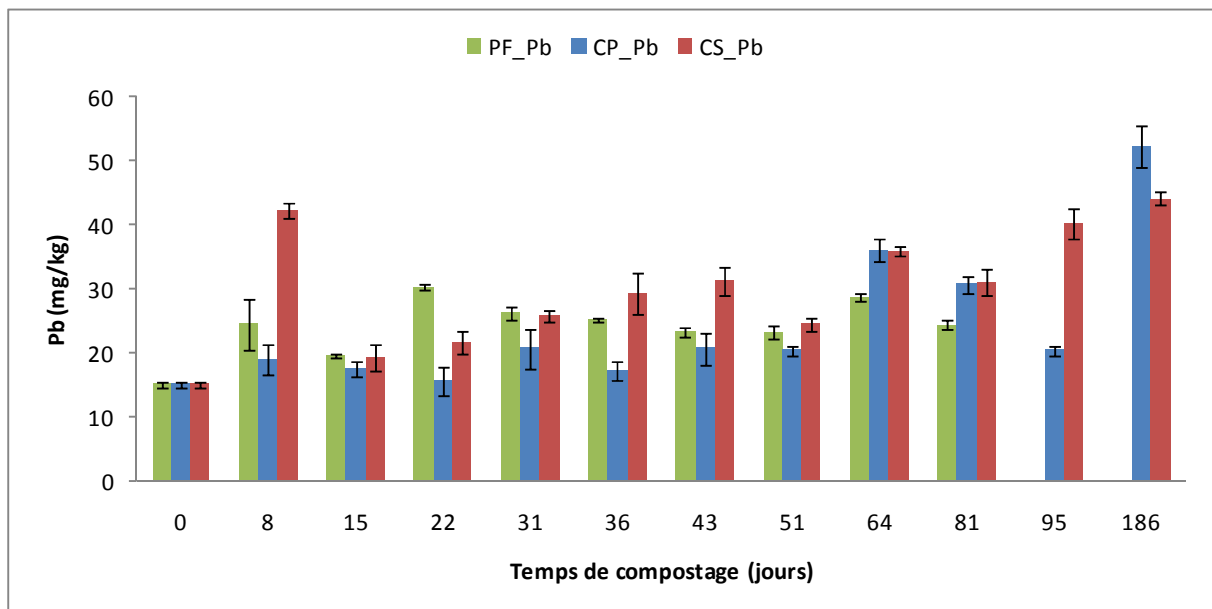
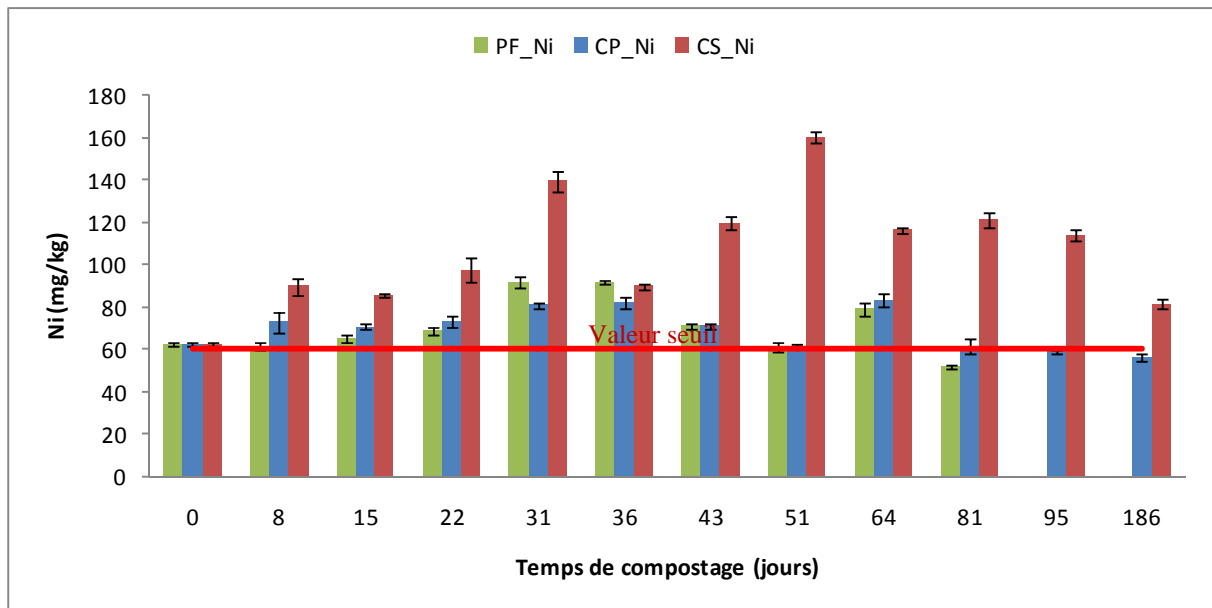
**Annexe 6 :** Résultats obtenus pour les différents métaux (Ag, As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) pour les sites PF, CP et CS.



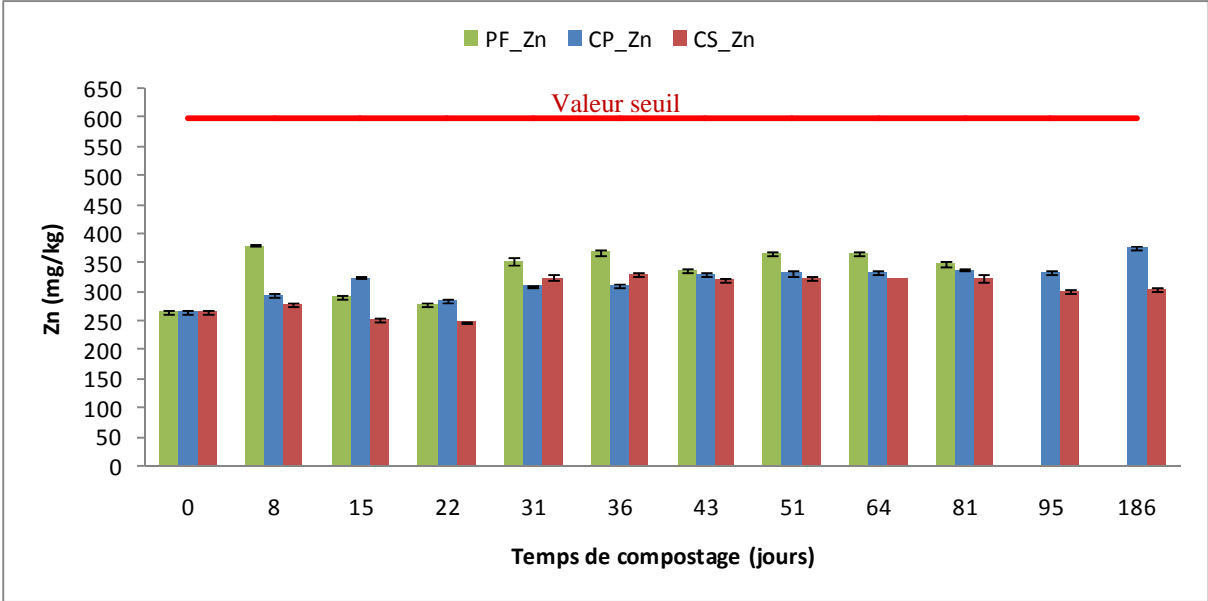


## Annexes



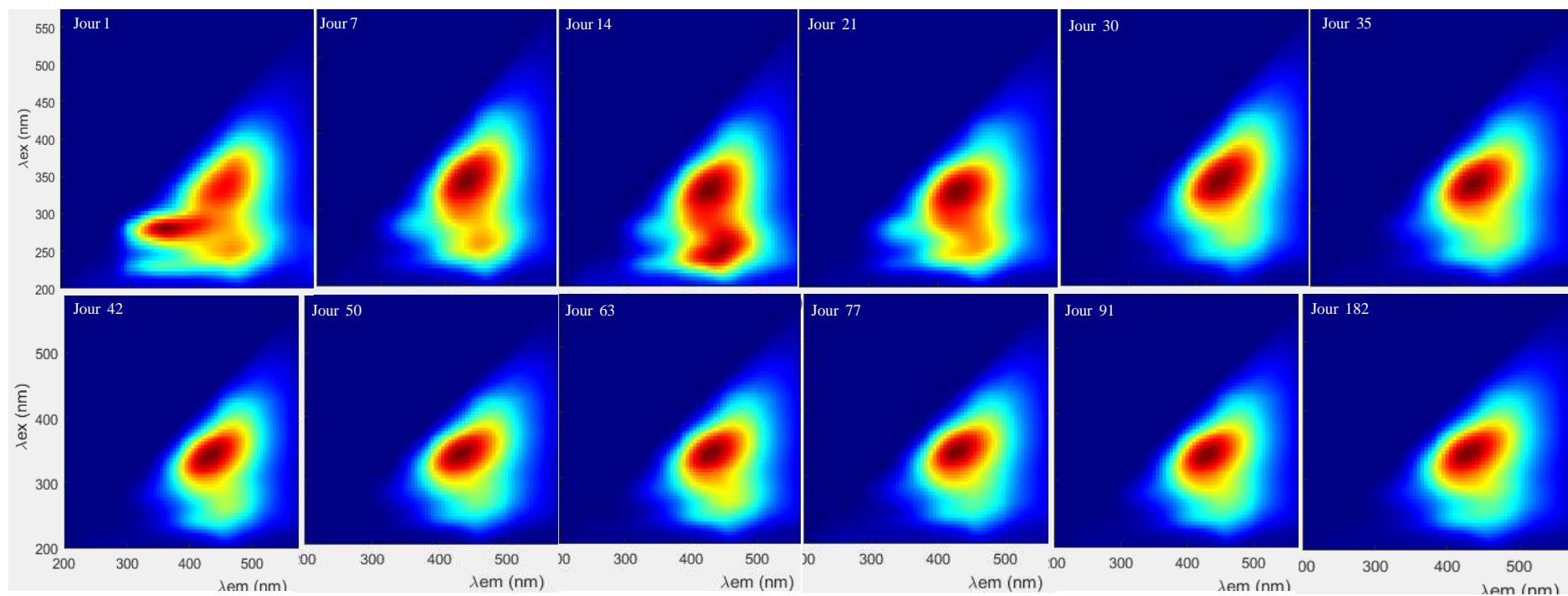






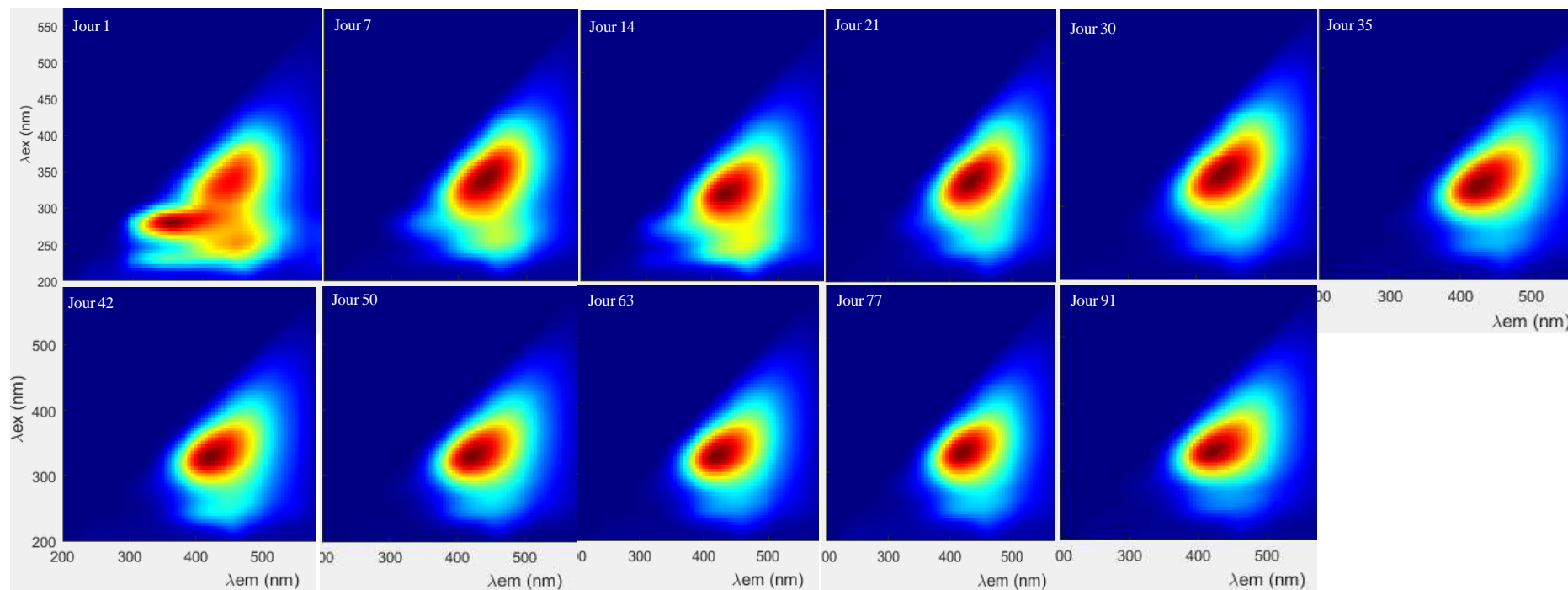
## Annexes

**Annexe 7 :** Les MEEFs au cours du compostage pour les échantillons frais à pHN du site CS.

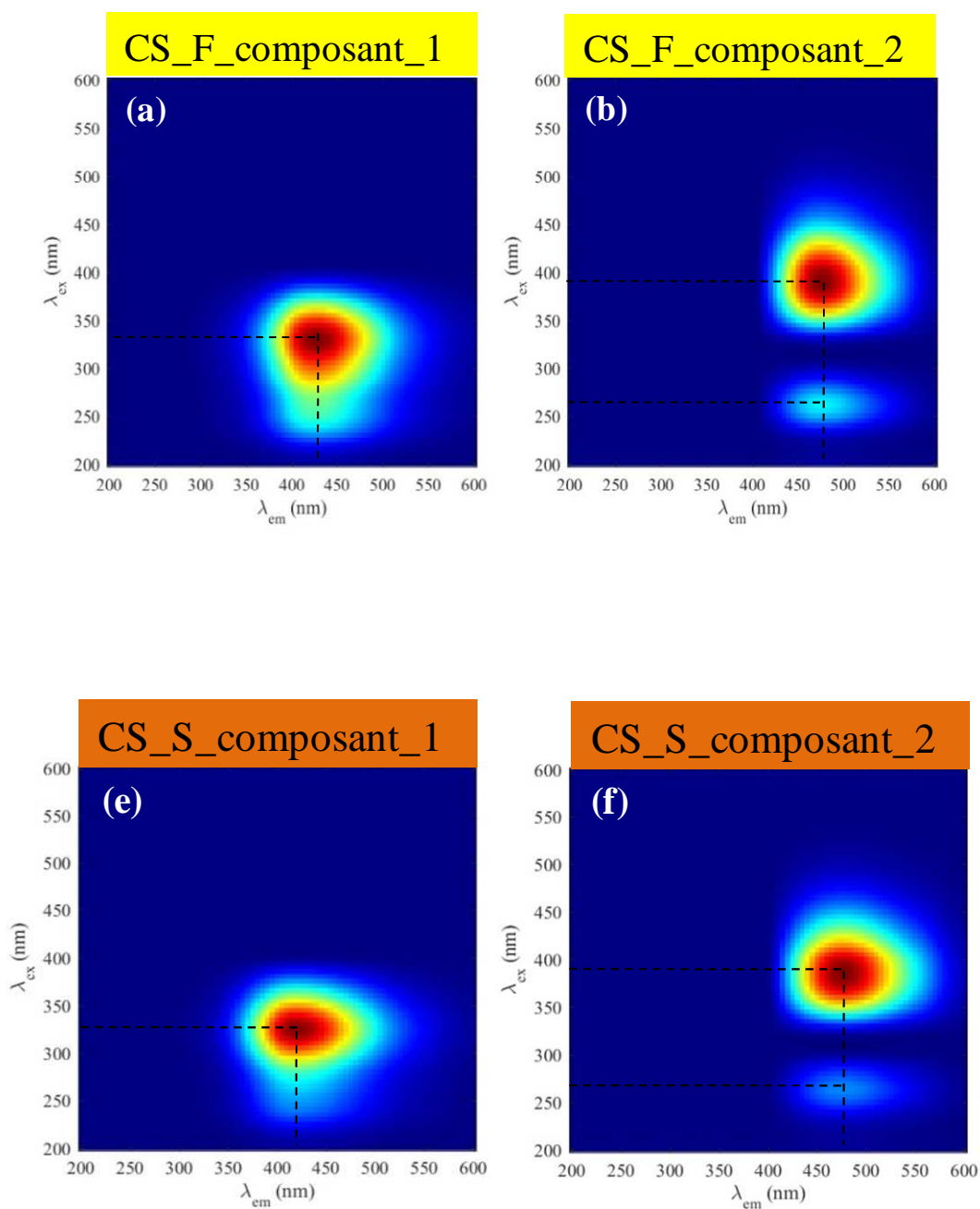


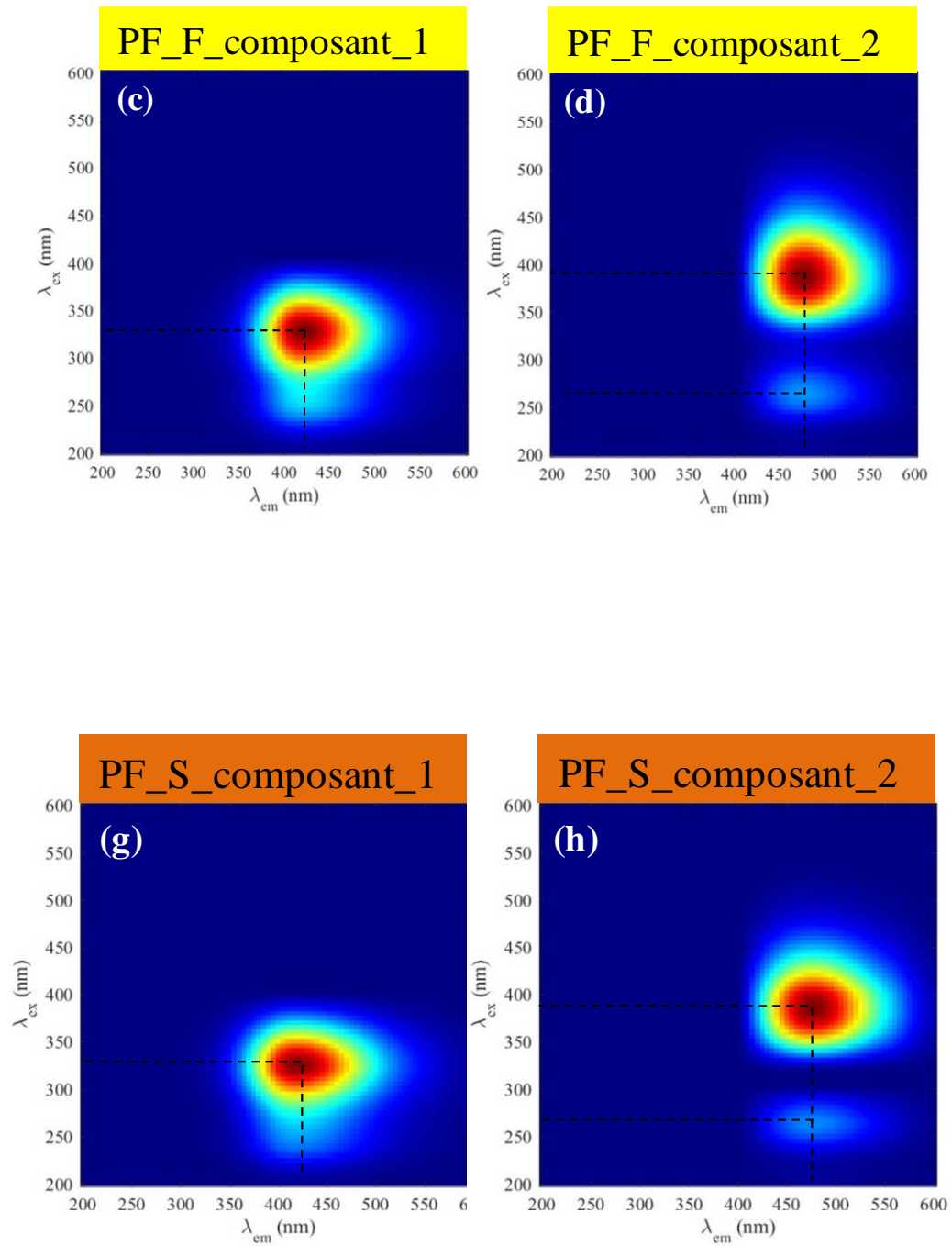
# Annexes

**Annexe 8 :** Les MEEFs au cours du compostage pour les échantillons frais à pHN du site PF.

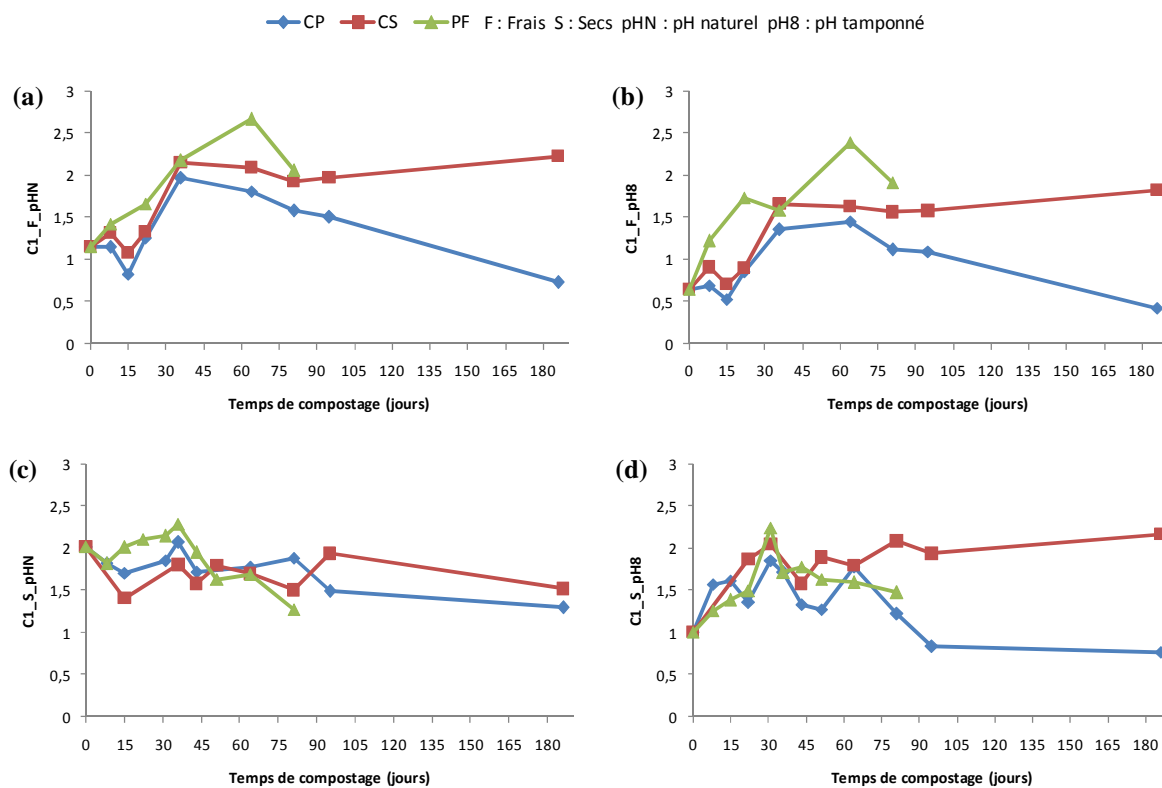


**Annexe 9 :** Composants PARAFAC<sub>WEOM</sub> pour les composteurs de la serre (CS) : a : composant 1 frais, b : composant 2 frais, e : composant 1 sec et f : composant 2 sec, et pour l'andain de la plate-forme (PF) : c : composant 1 frais, d : composant 2 frais, g : composant 1 sec et h : composant 2 sec



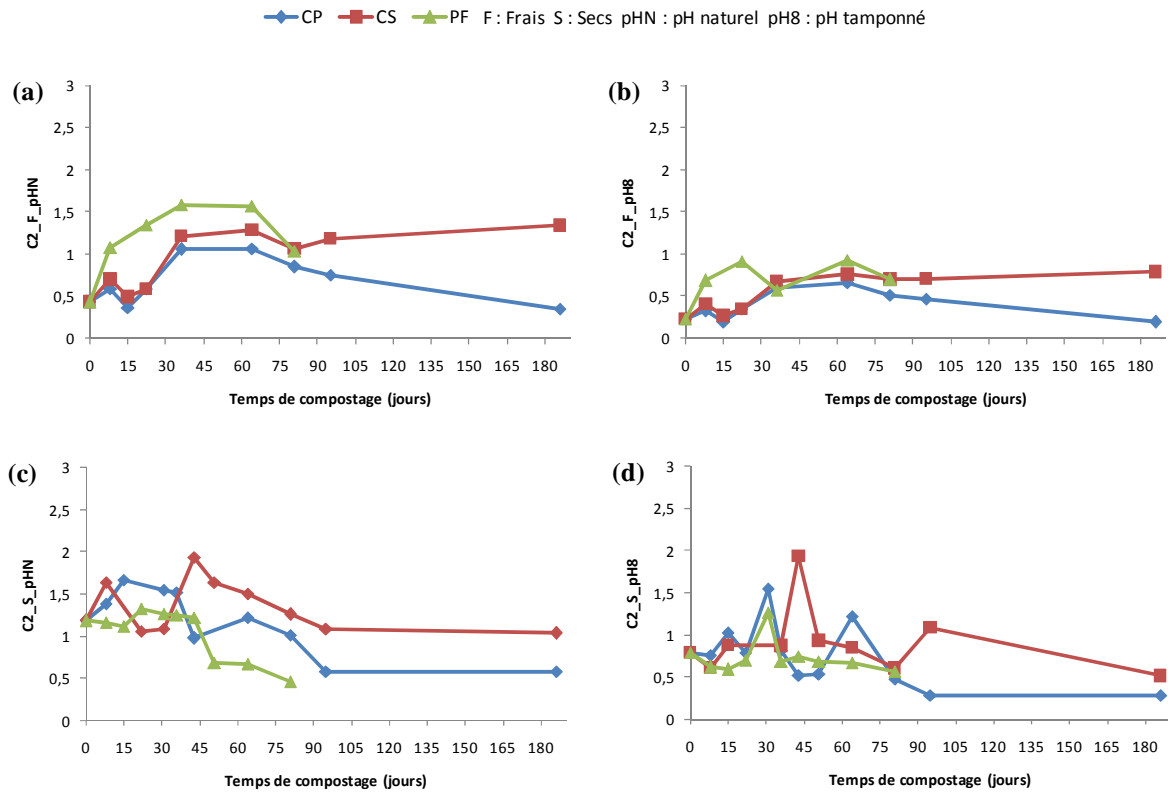


**Annexe 10 :** Evolution du composant 1 des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.



# Annexes

**Annexe 11** : Evolution du composant 2 des extraits frais (a : pHN, b : pH8) et secs (c : pHN, d : pH8) en fonction du temps de compostage.



Annexe 12 : Matrice de corrélation du site PF des extraits frais à pHN (a) et pH8 (b).  $p < 0,05$  et  $p < 0,01$ .

PF_F	Hx	pH <sub>WEOM</sub>	COD <sub>WEOM</sub>	NT <sub>WEOM</sub>	COD/NT <sub>WEOM</sub>	AGV <sub>WEOM</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Milori <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	C1 <sup>a</sup>	C2 <sup>a</sup>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	C1 <sup>b</sup>	C2 <sup>b</sup>
Hx	1																						
pH <sub>WEOM</sub>	0,26	1																					
COD <sub>WEOM</sub>	-0,67	0,14	1																				
NT <sub>WEOM</sub>	-0,58	-0,45	0,41	1																			
COD/NT <sub>WEOM</sub>	-0,01	0,50	0,40	-0,66	1																		
AGV <sub>WEOM</sub>	-0,40	-0,79	0,29	0,71	-0,44	1																	
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,42	-0,89	0,11	0,54	-0,39	0,78	1																
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,17	-0,12	0,32	0,35	-0,09	0,08	0,35	1															
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,64	0,43	0,86	0,17	0,53	-0,17	-0,12	0,38	1														
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,68	0,42	0,88	0,27	0,44	-0,09	-0,16	0,34	0,97	1													
Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,09	0,87	0,13	-0,42	0,49	-0,78	-0,76	-0,13	0,47	0,45	1												
Milori <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,38	0,43	0,78	0,19	0,43	-0,19	-0,13	0,67	0,89	0,87	0,44	1											
Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,42	-0,43	-0,72	-0,38	-0,18	0,01	0,32	-0,34	-0,70	-0,82	-0,44	-0,75	1										
C1 <sup>a</sup>	-0,24	-0,05	0,15	0,46	-0,37	0,26	0,04	-0,44	0,02	0,04	-0,11	-0,19	0,06	1									
C2 <sup>a</sup>	-0,18	0,16	0,21	0,47	-0,35	0,14	-0,14	-0,35	0,12	0,17	0,06	-0,03	-0,15	0,96	1								
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,50	-0,10	0,70	0,49	0,10	0,41										1							
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,59	0,09	0,81	0,52	0,16	0,21										0,86	1						
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,17	0,22	-0,29	-0,18	-0,09	-0,33										-0,84	-0,56	1					
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,30	0,47	0,53	0,11	0,28	-0,24										-0,04	0,27	0,54	1				
Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,41	0,41	0,19	-0,08	0,17	-0,32										0,26	0,41	-0,19	0,22	1			
Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,17	-0,44	-0,35	-0,13	-0,10	0,28										-0,45	-0,62	0,27	-0,33	-0,94	1		
C1 <sup>b</sup>	-0,30	0,00	0,17	0,46	-0,35	0,23										-0,20	-0,07	0,42	0,22	-0,36	0,26	1	
C2 <sup>b</sup>	-0,15	0,16	0,09	0,38	-0,35	0,06										-0,26	-0,12	0,49	0,30	-0,23	0,13	0,97	1



# Annexes

**Annexe 13 :** Matrice de corrélation du site CP des extraits frais à pHN (a) et pH8 (b).  $p < 0,05$  et  $p < 0,01$ .

CP_F	Hx	pH <sub>WEOM</sub>	COD <sub>WEOM</sub>	NT <sub>WEOM</sub>	COD/NT <sub>WEOM</sub>	AGV <sub>WEOM</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Milori <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	C1 <sup>a</sup>	C2 <sup>a</sup>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	C1 <sup>b</sup>	C2 <sup>b</sup>	
Hx	1																							
pH <sub>WEOM</sub>	-0,77	1																						
COD <sub>WEOM</sub>	-0,11	0,33	1																					
NT <sub>WEOM</sub>	-0,15	0,32	0,99	1																				
COD/NT <sub>WEOM</sub>	-0,16	0,41	0,63	0,57	1																			
AGV <sub>WEOM</sub>	0,60	-0,68	0,07	0,05	0,18	1																		
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,20	-0,55	-0,27	-0,23	-0,22	0,74	1																	
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,45	0,04	0,11	0,16	0,00	0,11	0,32	1																
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,45	0,55	0,58	0,56	0,82	0,00	-0,22	0,17	1															
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,57	0,53	0,64	0,64	0,67	-0,19	-0,23	0,32	0,85	1														
Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,34	-0,29	0,00	-0,04	0,03	-0,14	-0,30	-0,32	-0,10	0,17	1													
Milori <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,43	0,52	0,57	0,53	0,77	-0,10	-0,21	0,15	0,82	0,91	0,16	1												
Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,01	-0,52	-0,23	-0,15	-0,42	0,28	0,43	0,50	-0,26	-0,20	-0,07	-0,51	1											
C1 <sup>a</sup>	-0,21	-0,14	-0,48	-0,44	-0,41	0,04	0,46	0,19	-0,53	-0,47	-0,37	-0,50	0,41	1										
C2 <sup>a</sup>	-0,33	-0,03	-0,42	-0,38	-0,35	-0,07	0,37	0,21	-0,46	-0,36	-0,33	-0,40	0,38	0,98	1									
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,34	0,23	0,15	0,16	0,26	-0,03										1								
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,25	0,21	0,07	0,05	0,34	-0,12										0,80	1							
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,52	-0,32	-0,22	-0,25	-0,39	-0,22										-0,53	-0,25	1						
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,14	0,31	0,06	0,04	0,18	-0,37										-0,50	-0,10	0,40	1					
Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,38	-0,18	-0,10	-0,16	0,12	-0,18										-0,42	-0,14	0,51	0,43	1				
Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,53	-0,49	-0,27	-0,27	-0,46	-0,12										-0,41	-0,20	0,66	-0,08	0,55	1			
C1 <sup>b</sup>	-0,32	-0,07	-0,43	-0,38	-0,40	-0,03										-0,43	-0,59	-0,10	-0,05	-0,21	-0,05	1		
C2 <sup>b</sup>	-0,36	-0,03	-0,41	-0,36	-0,36	-0,09										-0,43	-0,57	-0,09	-0,01	-0,15	-0,02	0,99	1	

Annexe 14 : Matrice de corrélation du site CS des extraits frais à pHN (a) et pH8 (b).  $p < 0,05$  et  $p < 0,01$ .

CS_F	Hx	pH <sub>WEOM</sub>	COD <sub>WEOM</sub>	NT <sub>WEOM</sub>	COD/NT <sub>WEOM</sub>	AGV <sub>WEOM</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Milori <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	C1 <sup>a</sup>	C2 <sup>a</sup>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	C1 <sup>b</sup>	C2 <sup>b</sup>
Hx	1																						
pH <sub>WEOM</sub>	-0,29	1																					
COD <sub>WEOM</sub>	-0,31	0,00	1																				
NT <sub>WEOM</sub>	-0,31	0,03	0,99	1																			
COD/NT <sub>WEOM</sub>	-0,38	-0,08	0,86	0,82	1																		
AGV <sub>WEOM</sub>	0,45	-0,30	0,11	0,13	0,14	1																	
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,13	-0,71	0,08	0,11	0,02	0,29	1																
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,51	0,14	0,46	0,51	0,27	-0,22	0,31	1															
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,33	0,08	0,72	0,74	0,63	0,17	0,00	0,25	1														
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,50	0,21	0,76	0,81	0,61	0,09	0,06	0,47	0,91	1													
Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,21	0,11	0,20	0,24	0,21	0,69	0,01	0,09	0,27	0,39	1												
Milori <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,03	0,31	0,71	0,72	0,68	0,18	-0,03	0,19	0,51	0,57	0,12	1											
Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,13	-0,55	-0,53	-0,58	-0,40	0,05	0,41	-0,22	-0,36	-0,53	-0,19	-0,73	1										
C1 <sup>a</sup>	-0,27	0,00	-0,61	-0,62	-0,49	-0,46	0,00	0,01	-0,67	-0,48	-0,10	-0,65	0,34	1									
C2 <sup>a</sup>	-0,42	0,08	-0,52	-0,51	-0,38	-0,48	-0,03	0,12	-0,56	-0,35	-0,02	-0,56	0,25	0,98	1								
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,51	0,49	0,48	0,49	0,46	0,09										1							
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,37	0,42	0,70	0,71	0,62	0,06										0,88	1						
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,31	0,04	-0,27	-0,22	-0,53	-0,15										-0,67	-0,50	1					
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,06	0,17	0,15	0,18	0,07	-0,20										-0,47	-0,15	0,67	1				
Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,16	0,09	-0,08	-0,12	0,18	-0,15										-0,35	-0,16	0,07	0,58	1			
Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,31	-0,19	-0,37	-0,39	-0,35	-0,06										0,13	-0,20	-0,30	-0,62	-0,40	1		
C1 <sup>b</sup>	-0,39	0,07	-0,54	-0,54	-0,43	-0,48										-0,26	-0,51	0,14	-0,08	-0,11	0,46	1	
C2 <sup>b</sup>	-0,46	0,08	-0,50	-0,50	-0,37	-0,48										-0,22	-0,47	0,11	-0,06	-0,09	0,45	1,00	1

# Annexes

**Annexe 15** : Matrice de corrélation du site PF des extraits secs à pHN (a) et pH8 (b).  $p < 0,05$  et  $p < 0,01$ .

PF_S	pH <sub>WEOM</sub>	pH <sub>1/5</sub>	COD <sub>WEOM</sub>	NT <sub>WEOM</sub>	COD/NT <sub>WEOM</sub>	AGV <sub>WEOM</sub>	COT (%)	N <sub>TK</sub> (%)	COT/N <sub>TK</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	R <sub>LC</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	C1 <sup>a</sup>	C2 <sup>a</sup>	HLIF	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	C1 <sup>b</sup>	C2 <sup>b</sup>		
pH <sub>WEOM</sub>	1																												
pH <sub>1/5</sub>	0,33	1																											
COD <sub>WEOM</sub>	-0,45	-0,13	1																										
NT <sub>WEOM</sub>	0,18	0,05	0,66	1																									
COD/NT <sub>WEOM</sub>	-0,77	-0,21	0,47	-0,34	1																								
AGV <sub>WEOM</sub>	-0,47	-0,55	0,69	0,28	0,56	1																							
COT (%)	-0,56	-0,18	0,20	-0,38	0,77	0,49	1																						
N <sub>TK</sub> (%)	0,45	0,19	-0,10	0,60	-0,85	-0,36	-0,60	1																					
COT/N <sub>TK</sub>	-0,56	-0,18	0,20	-0,51	0,90	0,52	0,91	-0,88	1																				
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,54	-0,69	0,74	0,46	0,35	0,81	0,13	-0,07	0,13	1																			
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,12	0,03	-0,10	-0,04	-0,11	-0,16	-0,56	-0,07	-0,30	0,07	1																		
E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,30	0,19	0,63	0,61	0,01	0,17	-0,21	0,34	-0,27	0,49	0,16	1																	
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,42	0,21	0,84	0,64	0,27	0,28	0,00	0,14	-0,05	0,50	0,02	0,89	1																
Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,22	0,12	0,63	0,44	0,33	0,21	-0,03	-0,20	0,08	0,20	0,20	0,15	0,52	1															
R <sub>LC</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,04	0,06	0,09	-0,30	0,52	0,10	0,49	-0,63	0,61	-0,24	-0,47	-0,49	-0,15	0,33	1														
Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,11	-0,47	-0,01	-0,15	0,24	0,39	0,38	-0,39	0,43	0,09	-0,38	-0,65	-0,47	0,09	0,68	1													
C1 <sup>a</sup>	-0,27	0,03	0,55	0,37	0,36	0,40	0,36	-0,15	0,29	0,18	-0,16	-0,03	0,35	0,79	0,29	0,20	1												
C2 <sup>a</sup>	-0,23	0,08	0,48	0,20	0,45	0,26	0,48	-0,28	0,41	0,05	-0,34	-0,08	0,34	0,73	0,49	0,18	0,92	1											
HLIF	-0,43	0,02	0,14	-0,50	0,80	0,19	0,80	-0,75	0,85	-0,13	-0,45	-0,33	-0,02	0,21	0,84	0,47	0,28	0,48	1										
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,49	-0,63	0,82	0,54	0,38	0,86	0,18	-0,10	0,18											-0,08	1								
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,01	0,58	0,20	0,12	0,08	-0,33	0,01	0,07	-0,05											0,11	-0,20	1							
E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,49	0,46	0,60	0,17	0,57	0,33	0,33	-0,34	0,41											0,28	0,25	0,46	1						
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,45	0,19	0,84	0,62	0,28	0,28	0,00	0,13	-0,04											-0,03	0,54	0,49	0,69	1					
Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,21	0,11	0,62	0,36	0,39	0,22	-0,01	-0,31	0,15											0,23	0,35	0,46	0,50	0,52	1				
Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,20	0,30	0,51	0,05	0,62	0,18	0,48	-0,48	0,53											0,75	0,08	0,52	0,51	0,39	0,69	1			
C1 <sup>b</sup>	0,08	0,57	0,26	0,26	0,06	0,22	0,12	0,00	0,12											-0,11	0,00	0,39	0,70	0,27	0,24	0,20	1		
C2 <sup>b</sup>	0,04	0,64	0,21	0,02	0,29	0,17	0,32	-0,29	0,38											0,26	-0,15	0,43	0,73	0,16	0,33	0,49	0,91	1	

Annexe 16 : Matrice de corrélation du site CP des extraits secs à pHN (a) et pH8 (b).  $p < 0,05$  et  $p < 0,01$ .

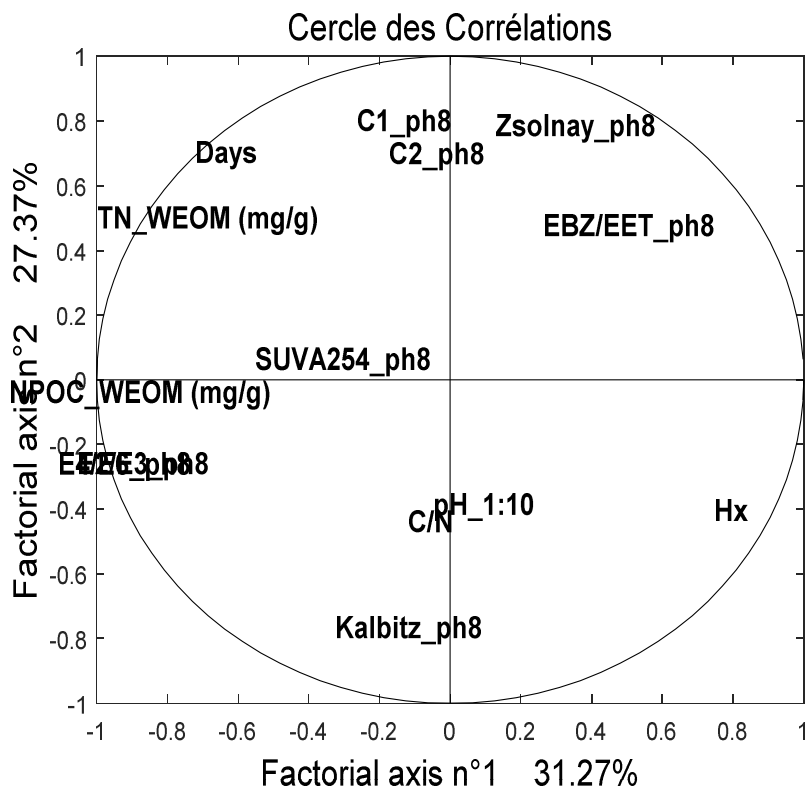
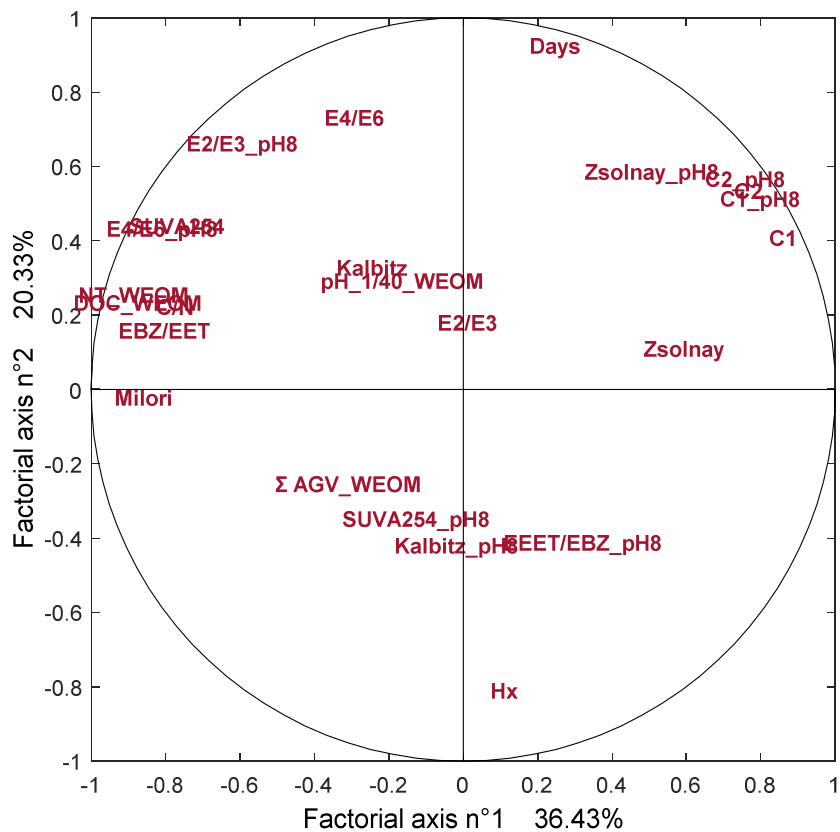
CP_S	pH <sub>WEOM</sub>	pH <sub>1,5</sub>	COD <sub>WEOM</sub>	NT <sub>WEOM</sub>	COD/NT <sub>WEOM</sub>	AGV <sub>WEOM</sub>	COT (%)	N <sub>TK</sub> (%)	COT/N <sub>TK</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	R <sub>sc</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	C1 <sup>a</sup>	C2 <sup>a</sup>	HLIF	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	C1 <sup>b</sup>	C2 <sup>b</sup>		
pH <sub>WEOM</sub>	1																												
pH <sub>1,5</sub>	0,64	1																											
COD <sub>WEOM</sub>	-0,66	-0,68	1																										
NT <sub>WEOM</sub>	-0,52	-0,60	0,93	1																									
COD/NT <sub>WEOM</sub>	-0,34	-0,13	0,06	-0,30	1																								
AGV <sub>WEOM</sub>	-0,22	-0,52	0,27	0,06	0,59	1																							
COT (%)	-0,23	-0,46	0,41	0,17	0,58	0,92	1																						
N <sub>TK</sub> (%)	0,18	0,16	0,04	0,24	-0,60	-0,52	-0,34	1																					
COT/N <sub>TK</sub>	-0,25	-0,41	0,23	-0,03	0,72	0,92	0,86	-0,76	1																				
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,50	-0,63	0,82	0,78	0,00	0,51	0,66	-0,02	0,45	1																			
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,49	0,70	-0,77	-0,73	-0,05	-0,45	-0,41	0,44	-0,50	-0,73	1																		
E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,61	-0,60	0,96	0,92	-0,04	0,07	0,26	0,18	0,05	0,75	-0,65	1																	
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,64	-0,60	0,96	0,91	-0,01	0,06	0,24	0,16	0,05	0,72	-0,64	1,00	1																
Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,11	-0,17	0,31	0,28	-0,10	-0,19	-0,01	0,28	-0,18	0,19	0,02	0,46	0,45	1															
R <sub>sc</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,78	0,68	-0,83	-0,76	-0,11	-0,03	-0,11	-0,15	0,02	-0,48	0,51	-0,84	-0,86	-0,28	1														
Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,60	0,37	-0,32	-0,30	-0,05	0,34	0,33	-0,27	0,37	0,08	0,00	-0,42	-0,46	-0,27	0,79	1													
C1 <sup>a</sup>	0,15	0,09	0,16	0,23	-0,12	0,24	0,21	-0,09	0,20	0,31	-0,35	0,00	-0,03	-0,66	0,07	0,41	1												
C2 <sup>a</sup>	-0,11	-0,17	0,56	0,64	-0,20	0,21	0,25	0,08	0,12	0,57	-0,58	0,43	0,41	-0,41	-0,30	0,17	0,88	1											
HLIF	-0,62	-0,88	0,74	0,65	0,16	0,53	0,48	-0,39	0,53	0,72	-0,86	0,63	0,62	0,26	-0,57	-0,16	0,01	0,25	1										
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,57	-0,39	0,68	0,62	0,16	0,36	0,38	-0,09	0,30										0,47	1									
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,49	-0,35	0,76	0,71	-0,01	0,00	0,23	0,28	-0,02										0,29	0,71	1								
E <sub>HT</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,46	-0,67	0,88	0,88	-0,15	0,28	0,39	0,01	0,24										0,78	0,40	0,46	1							
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,61	-0,59	0,95	0,91	-0,04	0,04	0,24	0,20	0,03										0,61	0,59	0,85	0,80	1						
Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,34	0,49	-0,14	-0,07	-0,19	-0,24	-0,22	-0,23	-0,05										-0,28	0,03	0,14	-0,16	-0,08	1					
Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,07	0,04	0,07	-0,05	0,38	0,51	0,42	-0,33	0,47										0,08	0,68	0,25	-0,16	-0,06	0,27	1				
C1 <sup>b</sup>	-0,52	-0,68	0,76	0,64	0,33	0,54	0,50	-0,19	0,45										0,67	0,59	0,40	0,59	0,60	-0,28	0,18	1			
C2 <sup>b</sup>	-0,26	-0,50	0,71	0,62	0,23	0,38	0,43	-0,03	0,31										0,48	0,50	0,54	0,50	0,64	-0,03	0,16	0,90	1		

# Annexes

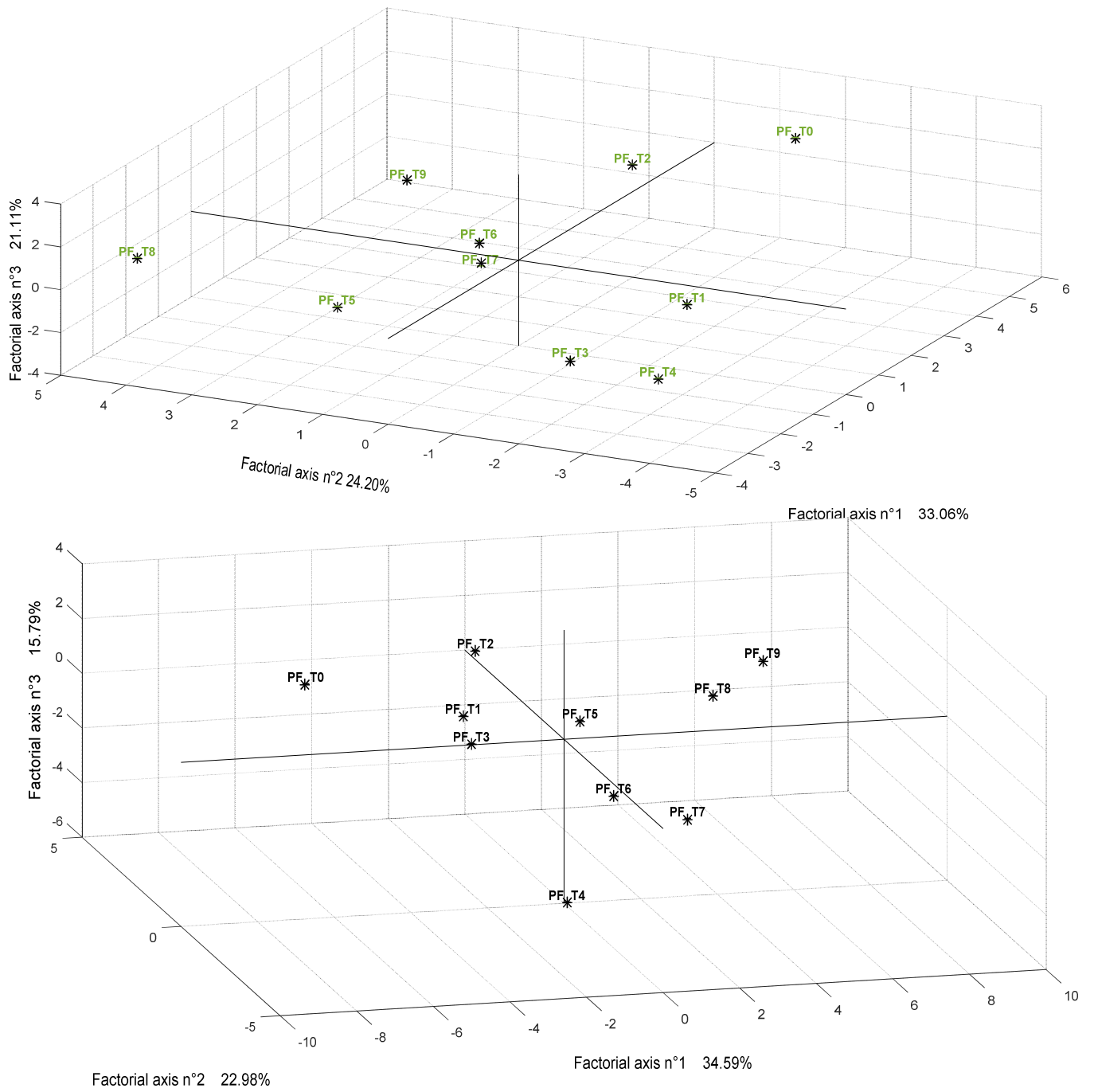
**Annexe 17 : Matrice de corrélation du site CS des extraits secs à pHN (a) et pH8 (b).  $p < 0,05$  et  $p < 0,01$ .**

CS_S	pH <sub>WEOM</sub>	pH <sub>1,5</sub>	COD <sub>WEOM</sub>	NT <sub>WEOM</sub>	COD/NT <sub>WEOM</sub>	AGV <sub>WEOM</sub>	COT (%)	N <sub>TK</sub> (%)	COT/N <sub>TK</sub>	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	R <sub>3,6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	C1 <sup>a</sup>	C2 <sup>a</sup>	HLIF	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	C1 <sup>b</sup>	C2 <sup>b</sup>		
pH <sub>WEOM</sub>	1																												
pH <sub>1,5</sub>	0,14	1																											
COD <sub>WEOM</sub>	-0,22	0,37	1																										
NT <sub>WEOM</sub>	-0,08	0,37	0,93	1																									
COD/NT <sub>WEOM</sub>	-0,28	-0,26	-0,31	-0,59	1																								
AGV <sub>WEOM</sub>	-0,29	-0,29	0,14	-0,02	0,32	1																							
COT (%)	0,45	-0,02	0,07	-0,05	0,19	0,65	1																						
N <sub>TK</sub> (%)	-0,19	-0,20	0,11	0,27	-0,51	-0,29	-0,60	1																					
COT/N <sub>TK</sub>	0,36	0,14	0,01	-0,14	0,37	0,51	0,89	-0,90	1																				
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,61	-0,28	0,14	0,13	-0,04	0,73	0,05	0,24	-0,12	1																			
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,32	0,01	0,43	0,35	0,04	0,16	-0,16	0,39	-0,31	0,30	1																		
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,00	0,27	0,59	0,46	0,23	-0,25	-0,03	-0,31	0,19	-0,50	0,11	1																	
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	-0,14	0,21	0,60	0,46	0,27	-0,23	-0,13	-0,24	0,09	-0,42	0,20	0,99	1																
Kalbitz <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,32	0,65	0,42	0,44	-0,16	-0,35	0,13	-0,50	0,40	-0,52	-0,28	0,66	0,58	1															
R <sub>3,6</sub> <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,36	-0,34	-0,60	-0,55	-0,10	0,17	0,31	0,10	0,09	0,02	-0,37	-0,72	-0,76	-0,55	1														
Zsolnay <sub>WEOM<sup>a</sup></sub>	0,47	0,38	0,25	0,10	0,08	0,26	0,80	-0,69	0,85	-0,31	-0,29	0,27	0,15	0,52	0,15	1													
C1 <sup>a</sup>	0,19	-0,38	0,15	0,14	-0,09	0,23	0,26	0,46	-0,14	0,20	0,48	-0,15	-0,15	-0,47	0,15	-0,12	1												
C2 <sup>a</sup>	-0,17	0,39	0,42	0,23	-0,09	0,04	0,11	-0,04	0,09	-0,13	0,13	0,15	0,16	0,08	0,13	0,48	-0,11	1											
HLIF	-0,13	-0,32	-0,44	-0,55	0,70	0,05	-0,05	-0,50	0,24	-0,24	-0,14	0,23	0,27	-0,05	-0,02	-0,07	-0,45	-0,23	1										
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,06	-0,30	-0,13	-0,03	-0,36	0,31	0,18	0,24	-0,05											-0,43	1								
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,27	0,25	0,34	0,26	0,14	-0,15	-0,28	0,19	-0,25											0,04	-0,84	1							
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,09	0,45	0,72	0,63	-0,24	-0,10	0,16	-0,05	0,15											-0,31	-0,50	0,58	1						
SUVA <sub>254</sub> <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	-0,12	0,51	0,93	0,85	-0,25	-0,16	-0,06	0,01	0,00											-0,32	-0,30	0,36	0,75	1					
Kalbitz <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,28	0,66	0,38	0,35	-0,05	-0,37	0,10	-0,56	0,41											0,11	-0,51	0,17	0,57	0,61	1				
Zsolnay <sub>WEOM<sup>b</sup></sub>	0,03	-0,03	0,20	0,04	0,25	0,80	0,84	-0,62	0,82											0,15	0,12	-0,21	0,21	0,05	0,13	1			
C1 <sup>b</sup>	-0,27	-0,21	-0,29	-0,36	-0,06	0,22	-0,06	0,35	-0,27											-0,15	0,37	-0,13	-0,18	-0,39	-0,64	0,05	1		
C2 <sup>b</sup>	0,04	-0,18	0,62	0,48	0,02	0,26	0,32	0,15	0,09											-0,34	0,00	0,23	0,47	0,49	-0,08	0,14	-0,10	1	

Annexe 18 : Cercle de corrélation de CS et PF



Annexe 19 : Plan principal 3D de PF des échantillons frais et secs



Annexe 20 : Plan principal 3D de CS des échantillons frais.

