

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie civil

BIORECOUVREMENTS DE SITE D'ENFOUISSEMENT ET LA
RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DE MÉTHANE ET D'ODEURS

Thèse de doctorat
Spécialité: génie civil

Marlon André CAPANEMA

Jury: Alexandre Rodrigues CABRAL (directeur)
Hubert CABANA (codirecteur)
Henrique de Melo LISBOA
Mourad Ben AMOR
Ryan GOSELIN



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-96329-6

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-96329-6

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

*À ma famille, mon père Vilmar, ma mère
Cacilda, ma conjointe Camila, ma sœur Melissa,
mon beau-frère Claudio et mon neveu Felipe.*

RÉSUMÉ

Les émissions fugitives et résiduelles de méthane (CH_4) et de mauvaises odeurs des sites d'enfouissement de déchets constituent un souci environnemental. Le CH_4 est un important gaz à effet de serre (GES), et les émissions de composés malodorants, par exemple les composés soufrés, peuvent provoquer des impacts néfastes sur la population. La présente étude porte sur l'évaluation de l'oxydation de CH_4 et sur la dégradation des odeurs et des composés soufrés réduits (CSR) par des biorecouvrements de site d'enfouissement à l'échelle expérimentale, et ce, dans des conditions réelles de terrain. L'oxydation de CH_4 a été évaluée à l'aide de deux méthodes distinctes. Premièrement, par bilan de masse, à l'aide des flux entrants de CH_4 dans la base des biorecouvrements, et des flux émis à la surface. Ensuite, par la méthode des isotopes stables, à l'aide des concentrations isotopiques du carbone du CH_4 (valeurs $\delta^{13}\text{C}$), mesurées à plusieurs profondeurs dans les biorecouvrements. La dégradation d'odeurs et de CSR a été évaluée par bilan de masse également, à l'aide des concentrations d'échantillons prélevés sur un puits de biogaz (biogaz brut) et à la surface des biorecouvrements (biogaz émis). Les concentrations d'odeur ont été mesurées par la technique d'olfactométrie dynamique, et les CSR ont été mesurés par fluorescence par impulsion. Les efficacités d'oxydation de CH_4 calculées par la méthode de bilan de masse (f_{o_MB}) ont été supérieures à 92 % la plupart du temps. Les biorecouvrements d'oxydation passive de méthane (BOPM) ont été capables d'oxyder de grandes quantités de CH_4 (p. ex. $\sim 800 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, par le BOPM 2, et $\sim 350 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, par le BOPM 3B). Concernant la méthode des isotopes stables, les efficacités d'oxydation obtenues (f_{o_SI}) ont atteint 66,4 % (BOPM 2), et 87,3 % (BOPM 3B), à une profondeur de 0,10 m. La comparaison entre la méthode de bilan de masse (valeurs f_{o_MB} obtenues à la surface) et la méthode d'isotopes stables (valeurs f_{o_SI} à 0,10 m) a résulté en une faible corrélation dû, entre autres, au fait qu'une partie importante de l'oxydation de CH_4 a lieu dans la zone plus proche de la surface. De plus, la méthode d'isotopes stables a été assez sensible à des variations mineures de deux coefficients importants (α_{ox} et α_{trans}), en résultant en grandes variations des efficacités d'oxydation. Les concentrations d'odeurs du biogaz brut (moyenne de $2\ 100\ 000 \text{ UO m}^{-3}$) ont été de 2 à 5 ordres de grandeur supérieure à celles des gaz émis, et des efficacités de dégradation proches de 100 % ont été obtenues pour toutes les mesures réalisées. Les efficacités ont été élevées pour les CSR également ($\geq 95 \%$). Les quatre biorecouvrements testés ont été efficaces pour la dégradation d'odeurs et de CSR, indépendamment de l'épaisseur et du type de substrat. Pour la majorité des analyses, les efficacités de dégradation d'odeurs et de CSR ont été plus élevées que les efficacités d'oxydation de CH_4 . Les fluctuations dans les efficacités d'oxydation de CH_4 causées, entre autres, par des changements de température et de flux entrants, n'ont pas été observées au niveau des odeurs et des CSR. Selon les résultats, il existe une tendance à avoir des concentrations d'odeur plus faibles lorsque les précipitations sont plus élevées, indiquant une potentielle rétention de composés odorants par absorption dans le film d'eau des substrats. Pour les quatre biorecouvrements testés, les odeurs des gaz émis ont été moins offensives (dérangeantes) que l'odeur d'œuf pourri caractéristique du biogaz brut.

Mots-clés: méthane, odeur, composés soufrés réduits, biorecouvrement, site d'enfouissement.

ABSTRACT

Fugitive and residual emissions of methane (CH_4) and odours from landfills are an environmental concern. CH_4 is an important greenhouse gas (GHG), and emissions of malodorous compounds (e.g. sulfur compounds) cause several social and environmental impacts. This study evaluated CH_4 oxidation and the removal of odour and reduced sulfur compounds (RSC) in experimental landfill biocovers under actual field conditions. Methane oxidation efficiencies were evaluated by two different methods. First, by mass balance, using CH_4 loadings (at the bottom of the biocover) and CH_4 surface fluxes. Then, by carbon stable isotopes, using carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ values) obtained at several depths within the biocovers. Odour and RSC removal efficiencies were evaluated by mass balance, using concentrations of gas samples collected at a dedicated well (raw biogas) and at the surface of the biocovers (emitted gas). Odour concentrations were measured by dynamic olfactometric technique, and RSC were analyzed by the pulse fluorescence technique. For most of the sampling dates, CH_4 oxidation efficiencies obtained by mass balance (f_{o_MB}) were higher than 92 %. The methane oxidation passive biocovers (PMOB) were capable of oxidizing great amounts of methane (e.g. $\sim 800 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, for PMOB 2; and $\sim 350 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, for PMOB 3B). CH_4 oxidation efficiencies obtained by stable isotopes (f_{o_SI}) reached 66,4 % (PMOB 2), and 87,3 % (PMOB 3B), both at a depth of 0,10 m. The comparison between the mass balance results (f_{o_MB} values at the surface) and those obtained by stable isotopes (f_{o_SI} values at 0,10 m) resulted in a weak correlation due, among other factors, to the fact that an important portion of the CH_4 oxidation occurs in the top-most 0,10 m, where O_2 is more abundant. In addition, the stable isotope method was quite sensitive to minute variations of two key parameters, namely isotopic fractionation factor for bacterial oxidation (α_{ox}) and isotopic fractionation factor associated with gas transport (α_{trans}). This caused some dispersion within the oxidation efficiencies result database. Odour concentrations of raw biogas (average of $2\,100\,000 \text{ OU m}^{-3}$) were 2 to 5 orders of magnitude higher than concentrations of the emitted gases, resulting in odour removal efficiencies close to 100 % for all observations. RSC removal efficiencies were very high as well ($\geq 95 \%$). Regardless of the thickness and the type of substrate, the four experimental biocovers were efficient for odour and RSC removal. For most of the observations, odour and RSC removal efficiencies were greater than CH_4 oxidation efficiencies. Fluctuations in CH_4 oxidation caused, among other factors, by temperature and biogas loading changes, were not observed in odour and RSC analyses. According to the results, there exists a tendency for measuring lower odour concentrations when precipitations are higher, suggesting a potential retention of odour compounds by absorption in the water film of the substrates. For all the four experimental biocover tested, odours of the emitted gases were less offensive than the rotten egg smell of the raw biogas.

Keywords: methane, odour, reduced sulfur compounds, biocover, landfill.

REMERCIEMENTS

Je souhaite transmettre mes sincères remerciements et ma reconnaissance aux personnes et organismes suivants pour leur soutien et leur collaboration tout au long de la réalisation de cette recherche :

Alexandre Cabral, mon directeur de recherche, pour l'opportunité de travailler au sein du groupe de géotechnique environnementale. Ses conseils techniques, conseils de professionnel d'ingénierie et conseils comme être humain ont été fondamentaux pour ma formation.

Hubert Cabana, mon codirecteur de recherche, pour sa présence, son ouverture à des discussions et ses idées très enrichissantes qui ont collaboré pour l'évolution de cette recherche.

Jean-Guy Lemelin, technicien du laboratoire de mécanique de sols et géoenvironnement. Son engagement auprès des travaux à effectuer et son aide au moment de la conception et de la mise en œuvre de plusieurs essais ont été indispensables pour la concrétisation de cette recherche. Grâce à sa longue expérience et son esprit débrouillard, j'ai pu acquérir des connaissances et de l'expérience au niveau de travaux pratiques. Grâce à Jean-Guy, je n'oublierai jamais que... *dans la vie, il faut regarder les choses dans leur détail si on veut en comprendre le sens!*

Mes collègues de travail Éliane Ndanga, Abderrahim Lakhout, Amir Abdolazadeh, Philippe Tétreault, Jérôme Lapierre, Natacha Coura, Alexandre Borel, Gérald, Luc Denis, Adnane Filali et Dania Elbeggo. Pour leur aide, leur compagnie pendant les travaux de laboratoire et de terrain à Saint-Nicéphore.

Mitacs Inc., Programme de stages Accélération Québec, pour l'opportunité de faire les stages en recherche et pour la subvention d'une partie de mes études supérieures.

Daniel Massé, Frédéric Tremblay et Denis Deslauriers, de l'Agriculture et Agroalimentaire Canada/Centre de recherche et de développement sur le bovin laitier et le porc, David Giard et Denis Choinière, de la compagnie Consumaj Inc., la Fondation Force de l'Université de Sherbrooke et tous les étudiants qui ont dédié une partie de leur temps pour participer à cette recherche. Leur collaboration a été essentielle pour la réalisation des analyses d'odeur.

Gostaria de fazer um agradecimento muito especial à minha família, meu pai Vilmar Capanema, minha mãe Cacilda R. Capanema, minha namorada, companheira e colega de profissão Camila Roncato, minha irmã Melissa C. Carvalho, meu cunhado Luiz Claudio Carvalho e meu sobrinho e afilhado Felipe C. Carvalho. Muito obrigado pelos pensamentos positivos e pelas palavras de motivação. Sem vocês eu não conseguiria realizar este trabalho com a mesma determinação. Agradeço também a Deus, minha fonte de força, paz, amor e sabedoria.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES SYMBOLES	x
LISTE DES ACRONYMES	xii
CHAPITRE 1. Introduction	1
1.1. Mise en contexte et problématique	1
1.2. Définition du projet de recherche	3
1.3. Objectifs.....	5
1.4. Contributions	6
1.5. Structure du document.....	8
CHAPITRE 2. Revue de littérature	10
2.1 Émissions de méthane de sites d'enfouissement	10
2.2 Odeurs.....	11
2.2.1 Définition et mécanisme chez l'être humain	11
2.2.2 Techniques d'évaluation des odeurs.....	13
2.2.3 Émissions d'odeur de sites d'enfouissement.....	18
2.3 Biorecouvremets	21
2.3.1 Qu'est-ce qu'un biorecouvrement?	21
2.3.2 Dégradation de méthane et d'odeurs à l'aide de biorecouvremets.....	23
2.3.3 Facteurs influençant l'activité microbienne dans un biorecouvrement.....	25
CHAPITRE 3. Évaluation d'efficacités d'oxydation de méthane par bilan de masse et isotopes stables de carbone	29
3.1 Introduction.....	32
3.2 Materials and methods	35
3.2.1 Experimental biocovers	35
3.2.2 Surface flux of CH ₄ and gas analyses	37

3.2.3	Methane oxidation efficiencies by mass balance and stable isotopes	37
3.3	Results and discussion	40
3.3.1	Oxidation efficiencies by mass balance of CH ₄	40
3.3.2	Oxidation efficiencies by stable isotopes	44
3.3.3	Comparison between mass balance and stable isotope results	49
3.4	Conclusions.....	51
CHAPITRE 4. Efficacités d'oxydation de méthane d'un biorecouvrement expérimental de six ans sur un site d'enfouissement de déchets.....		53
4.1	Introduction.....	55
4.2	Materials and methods.....	56
4.2.1	Experimental biocover	56
4.2.2	Gas measurements.....	57
4.3	Results and discussion	59
4.3.1	CH ₄ oxidation efficiencies.....	59
4.3.2	CH ₄ oxidation rates	61
4.3.3	Consideration about the flux measurements	63
4.3.4	Development of vegetation	63
4.4	Conclusions.....	65
CHAPITRE 5. Réduction d'odeurs de site d'enfouissement par des biorecouvirements à l'échelle pilote.....		67
5.1	Introduction.....	69
5.2	Materials and methods.....	71
5.2.1	Field plots.....	71
5.2.2	Gas sampling.....	75
5.2.3	Odour analyses	77
5.2.4	Reduced sulfur compound analyses	78
5.3	Results and discussion	78
5.3.1	Raw biogas	78
5.3.2	Biocover 1B.....	80
5.3.3	Biocover 2	83
5.3.4	Field columns 2 and 4	87
5.3.5	Odour Character	90
5.4	Conclusions.....	91

CHAPITRE 6. Conclusions et Recommandations	93
6.1 Sommaire et conclusions	93
6.2 Recommandations pour des travaux futurs.....	97
LISTE DES RÉFÉRENCES.....	101

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Production de CH ₄ dans le temps pour un site fictif (adapté de Cabral [2012]).	2
Figure 1-2 : Biorecouvremets expérimentaux construits sur la parcelle recouverte du site d'enfouissement à l'étude.....	4
Figure 2-1 : Coupe sagittale du nez humain (a) et vue détaillée du tractus olfactif (b). Adapté de l'AFNOR [2003] et de l'Iowa [2004]......	12
Figure 2-2 : Courbe de Stevens. Tirée de Lisboa [1996].	13
Figure 2-3: Schéma d'un biorecouvrement installé sur le recouvrement final.	21
Figure 2-4 : Mécanisme de mitigation biologique dans un biofiltre. Source : [Nicolaj <i>et al.</i> , 2008].....	22
Figure 3-1: Configuration and instrumentation of a profile of PMOB-2 and -3B.	36
Figure 3-2: Oxidation efficiencies obtained in PMOB-2 by mass balance in 2008 and 2009. (a) from Cabral <i>et al.</i> , [2010b] and (b) from Roncato and Cabral [2012].	41
Figure 3-3: Oxidation efficiencies obtained in PMOB-3B by mass balance in 2009 (from Roncato and Cabral [2012]).	42
Figure 3-4: Temperature profiles for PMOB-2 (a) and -3B (b).	43
Figure 4-1: Profile of the PMOB 2.....	57
Figure 4-2 : Flux chamber.	58
Figure 4-3 : CH ₄ loading, emissions and oxidation efficiencies for the PMOB 2 in 2012.	59
Figure 4-4 : Typical gas profiles obtained in the 2012 sampling campaign.	61
Figure 4-5 : Maximal CH ₄ oxidation rates and CH ₄ loadings for PMOB 2 from 2008 to 2012.	62
Figure 4-6: Evolution of the vegetation on the PMOB 2 from 2007 to 2012.	64
Figure 5-1 : Configuration and instrumentation of Biocover 1B.	72
Figure 5-2 : Configuration and instrumentation of Biocover 2.....	74
Figure 5-3 : Configuration and instrumentation of FC 2 and FC 4.....	75
Figure 5-4: Odour concentrations and removal efficiencies of biocover 1B.	81
Figure 5-5 : Odour concentrations and removal efficiencies of biocover 2.....	84
Figure 5-6 : Accumulated precipitation and odour concentrations.	86
Figure 5-7 : Odour concentrations and removal efficiencies of field column 2.....	88

Figure 5-8 : Odour concentrations and removal efficiencies of field column 4.....89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Normes d'évaluation sensorielle d'odeurs.	16
Table 3-1: Oxidation efficiencies obtained with the stable isotopes method.	45
Table 3-2: Average concentrations of CH ₄ , CO ₂ and O ₂ from raw biogas.	47
Table 3-3: Variations in α_{ox} value ($\pm 0,5 \%$) and changes in oxidation efficiencies (f_{o_SI}).	48
Table 5-1: Characteristics of the field plot substrates.	73
Table 5-2: Statistical summary of odour and reduced sulfur compound data.	79
Table 5-3: Meteorological conditions for the odour sampling dates of biocover 1B.	82
Table 5-4: Biogas loading and meteorological conditions for the odour sampling dates of biocover 2.	85
Table 5-5: Biogas loading and meteorological conditions for the odour sampling dates of field columns 2 and 4.	90

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définition
[L]	length
[W]	width
‰	per mil
¹² C	isotope stable du carbone dont le nombre de masse est 12
¹³ C	isotope stable du carbone dont le nombre de masse est 13
CH ₃ SH	méthyle-mercaptan
CH ₄	méthane
CO ₂	dioxyde de carbone
CS ₂	sulfure de carbone
<i>f_o</i>	fraction of CH ₄ oxidized (CH ₄ oxidation efficiency)
<i>f_{o_MB}</i>	fraction of methane oxidized_mass balance
<i>f_{o_SI}</i>	fraction of methane oxidized_stable isotopes
g CH ₄ m ⁻² d ⁻¹	gram of methane per square meter per day
g CH ₄ m ⁻² j ⁻¹	gramme de méthane par mètre carré par jour
g _{m.o.} /g _{sol sec}	gramme de matière organique par gramme de sol sec
g _{o.m.} /g _{dry soil}	gram of organic matter per gram of dry soil
G _s	densité relative
H ₂ S	sulfure d'hydrogène
<i>J_{loading}</i>	loading methane
<i>J_{outflux}</i>	emitted methane
<i>J_{ox}</i>	taux d'oxydation de méthane
ml _{biogas} m ⁻² s ⁻¹	mililiter of biogas per square meter per second
Mt équ. CO ₂	mégatonne d'équivalents en dioxyde de carbone
n	nombre d'essais
N ₂	azote
O ₂	oxygène
OU m ⁻³	odour unit per cubic meter
ppb	parties par billion
ppm	parties par million
R ²	coefficient de détermination
S _r	degré de saturation en eau
Tg CH ₄ yr ⁻¹	teragram of methane per year
UO m ⁻³	unité odeur par mètre cube

Symbole	Définition
v/v	volume par volume
α_{ox}	facteur de fractionnement isotopique de l'oxydation bactérienne
α_{trans}	facteur de fractionnement isotopique associé au transport de gaz
$\delta^{13}C$	concentration isotopique du carbone du méthane
δ_A	concentration isotopique du méthane de la zone anoxique
δ_E	concentration isotopique du méthane émis
ρ_d	densité

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
AFNOR	Association Française de Normalisation
AS/NZS	Australian/New Zealand Standard
ASTM	American Society for Testing and Materials
BOPM	biorecouvrement d'oxydation passive de méthane
CSR	composés soufrés réduits
CT	colonne de terrain
DMDS	dimethyl disulfide
DMS	dimethyl sulfide
EPA	Environmental Protection Agency
FC	field column
FEP	fluorinated ethylene propylene
FID	flame ionization detector
GC	gas chromatograph
GC-C-IRMS	gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry
GDL	gas distribution layer
GES	gaz à effet de serre
GHG	greenhouse gas
HDPE	high-density polyethylene
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	International Organization for Standardization
LPM	litre par minute
MDDEP	Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs
MS	mass spectrometer
NSERC	Natural Science and Engineering Research Council of Canada
PET	polyethylene terephthalate
PFPD	pulsed flame photometric detector
PID	photoionization detector
PMMA	polymethyl methacrylate
PMOB	passive methane oxidation biocover
PTFE	polytetrafluoroethylene
PVC	polyvinyl chloride
PVF	polyvinyl fluoride

Acronyme	Définition
RSC	reduced sulfur compound
STD	standard deviation
TCD	thermal conductivity detector
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VOC	volatile organic compounds
VPDB	Vienna Peedee Belemnite
WMF	waste management facilities

CHAPITRE 1. Introduction

1.1 Mise en contexte et problématique

Les sites d'enfouissement constituent encore la principale destination finale des résidus solides municipaux. Au Canada, en 2008, 25 millions de tonnes ont été éliminées dans des sites d'enfouissement, et au Québec, 6,1 millions de tonnes ont été éliminées dans environ 60 sites d'enfouissement existants dans la province [Statistique Canada, 2012]. Aux États-Unis, en 2011, la production de déchets a atteint 250 millions de tonnes, et de ce total, 134 millions (53,6 %) ont été envoyés dans des sites d'enfouissement [USEPA, 2013b].

La décomposition anaérobie des déchets organiques enfouis dans les sites génère un biogaz constitué de 50 à 60 % de méthane (CH_4), 40 à 50 % de dioxyde de carbone (CO_2) et des concentrations traces ($< 1,0$ %) de plusieurs composés organiques volatils (COV), de composés soufrés, entre autres. Parmi les composés retrouvés à des concentrations traces, certains sont très malodorants, par exemple les composés soufrés (sulfure d'hydrogène, mercaptans, etc.) et d'autres composés organiques (aldéhydes, alcools, acides organiques, etc.) [Sironi *et al.*, 2005; IPCC, 2007; Ducom *et al.*, 2009; BAPE, 2012].

Le CH_4 est un important gaz à effet de serre (GES), dont le potentiel de réchauffement de la planète est considéré 25 fois plus élevé que celui du CO_2 [IPCC, 2007]. Les émissions de mauvaises odeurs (c'est-à-dire de composés malodorants), quant à elles, peuvent provoquer des impacts néfastes sur la population, comme l'altération du comportement psychophysique de celle-ci (p. ex. des maux de tête, des nausées, de l'anxiété, des changements d'humeur), la réduction de la qualité de vie, la génération de plaintes d'odeurs et la réduction de la valeur économique des propriétés locales [Sironi *et al.*, 2005; He *et al.*, 2011; BAPE, 2012].

Dans les sites d'enfouissement, le contrôle d'émissions de biogaz est fait principalement par la récupération (pompage) du biogaz, le recouvrement journalier et le recouvrement final. Pour ce qui est des mauvaises odeurs, le contrôle peut aussi être fait par masquage et neutralisation

[MDDEP, 2006; IPCC, 2007]. Cependant, ces mesures de contrôle ne sont pas efficaces à 100 %. Même étant doté d'un système de contrôle d'émissions, un site d'enfouissement peut dégager des quantités considérables de biogaz en tant qu'émissions fugitives et résiduelles. En effet, l'efficacité d'un système de récupération de biogaz peut varier de 50 à 90 % [Lombardi *et al.*, 2006; Spokas *et al.*, 2006; Manfredi *et al.*, 2009]. De plus, lorsque le pompage n'est plus viable économiquement, le système de récupération est arrêté et, conséquemment, le biogaz est libéré directement dans l'atmosphère. Bien que la génération du biogaz diminue au fil des ans, la quantité totale de biogaz émis sur une longue période de temps (décennies) peut être considérable [Cabral, 2012]. L'exemple présenté à la Figure 1-1 illustre bien ce point.

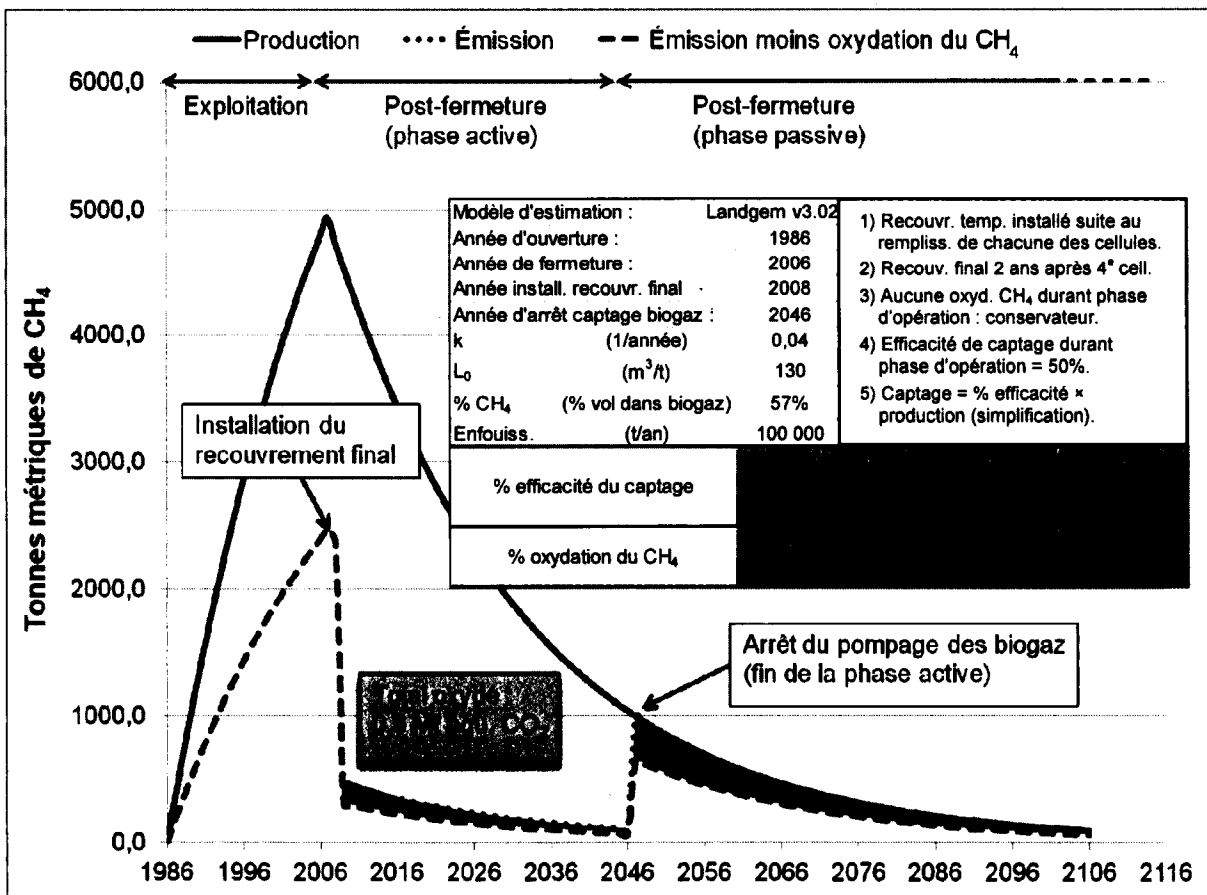


Figure 1-1 : Production de CH₄ dans le temps pour un site fictif (adapté de Cabral [2012]).

L'autre élément de contrôle, le recouvrement final, peut être compromis par l'érosion causée par des précipitations intenses et des tassements différentiels de la masse de déchets. Dans ces cas, des fissures localisées sont générées et donnent origine à des *hotspots*, c'est-à-dire, des

régions à l'intérieur desquelles les émissions fugitives sont importantes, en d'autres mots, à travers lesquelles le biogaz est libéré directement à l'atmosphère [Lee *et al.*, 2006]. Au niveau du masquage et neutralisation, des produits élaborés (en général à partir d'essence de résineux) sont employés pour remplacer la mauvaise odeur et procurer un meilleur confort olfactif. Il s'agit d'une approche palliative qui permet de moins ressentir la nuisance, sans en éliminer complètement [MDDEP, 2006; ADEME, 2008].

Une alternative avantageuse pour le contrôle d'émissions fugitives et résiduelles de biogaz est l'installation d'un biorecouvrement (*biocover*) ou d'une bio-fenêtre (*biowindow*). Ces derniers sont en réalité des bioréacteurs développés pour optimiser la croissance et favoriser l'activité de microorganismes qui peuvent, de manière passive, biodégrader les polluants du biogaz, p. ex. le CH₄ et les composés chimiques malodorants [Iranpour *et al.*, 2005; IPCC, 2007]. Le biorecouvrement pour un site d'enfouissement est caractérisé davantage dans le Chapitre 2 (section 2.3.1). Le principe des bio-fenêtres est discuté au Chapitre 5 (section 5.3.2).

1.2 Définition du projet de recherche

La présente étude s'insère dans le cadre d'un projet multidisciplinaire qui a débuté en 2006 sur le site d'enfouissement de Saint-Nicéphore (Drummondville, Québec). Ce projet avait comme objectif initial d'évaluer l'oxydation du gaz CH₄ dans des conditions réelles de terrain. À l'époque, trois biorecouvirements d'oxydation passive de méthane (BOPM) ont été construits à l'échelle expérimentale, nommés BOPM 1B, BOPM 2 et BOPM 3B (Figure 1-2). Plusieurs aspects ont été abordés dans le projet, comme les caractéristiques géotechniques des sols (p. ex. composition, granulométrie, densité, compaction, porosité), les caractéristiques physico-chimiques (p. ex. température, teneur en eau, teneur en matière organique) et les aspects microbiologiques (p. ex. identification et quantification de bactéries, activité microbiologique).

À partir de 2009, la question des odeurs et des composés soufrés réduits (CSR) a été insérée dans le cadre de ce projet. De 2009 à 2013, neuf autres biorecouvirements ont été construits, et actuellement on compte sur 12 biorecouvirements expérimentaux, lesquels permettent qu'on

étudie la réduction des émissions de plusieurs polluants, notamment le CH₄, les composés organiques volatils, les odeurs et les composés soufrés réduits.

Cette recherche porte sur l'évaluation de l'oxydation de CH₄ par deux biorecouvrements (BOPM 2 et BOPM 3B), et sur la dégradation des odeurs et des CSR par quatre biorecouvrements : BOPM 1B, BOPM 2, colonne de terrain 2 (CT 2) et colonne de terrain 4 (CT 4) (Figure 1-2). Les biorecouvrements testés ont des configurations et des matériaux (substrats) différents, tel que décrit dans les chapitres subséquents.

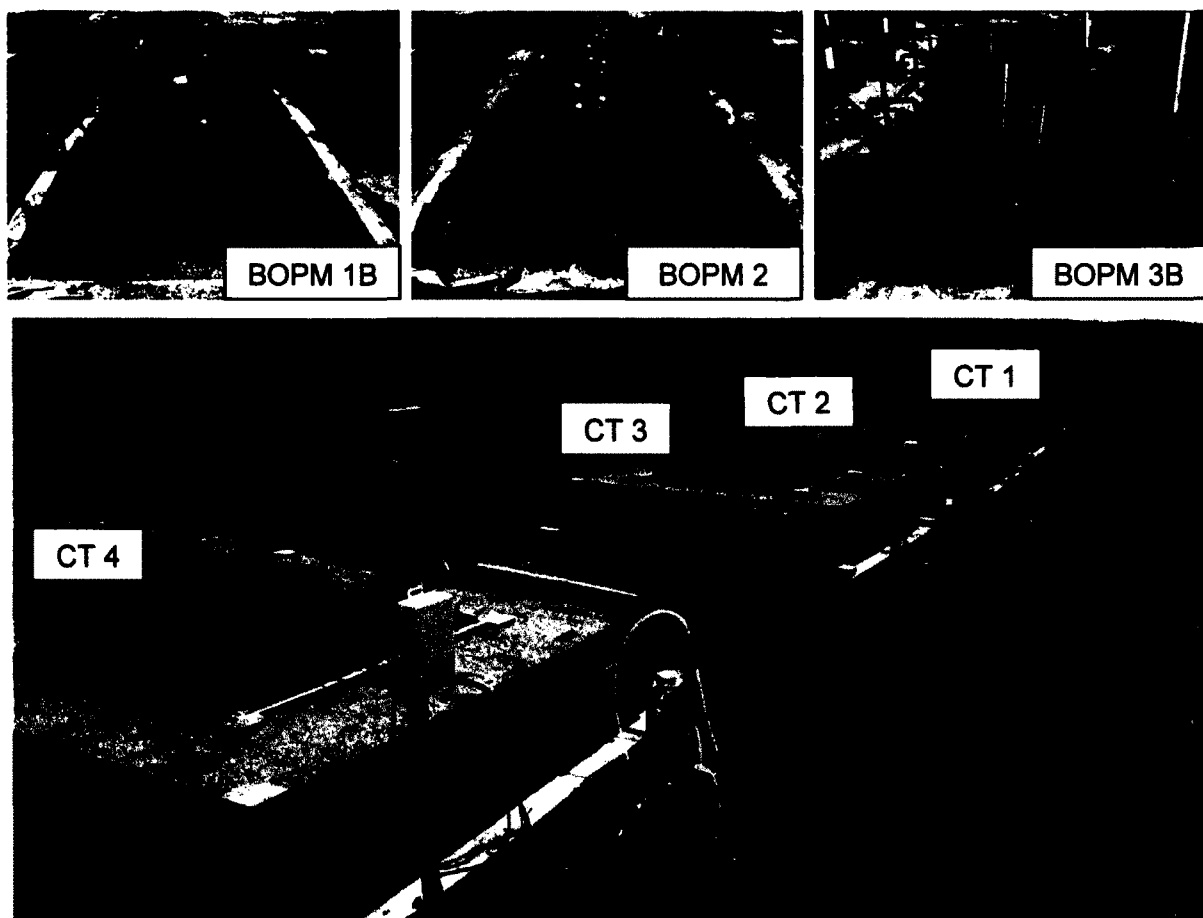


Figure 1-2 : Biorecouvrements expérimentaux construits sur la parcelle recouverte du site d'enfouissement à l'étude.

L'évaluation de l'oxydation de CH₄ a été réalisée à l'aide de deux méthodes distinctes, soit le bilan de masse et la méthode des isotopes stables de carbone ¹³C/¹²C. Concernant le bilan de masse, les données de flux entrant dans la base des biorecouvrements et les données de flux

surfactive (sortant) de CH₄ ont été utilisées pour calculer les efficacités et les taux d'oxydation de CH₄. Pour ce qui est de la méthode des isotopes stables, les concentrations isotopiques du carbone du CH₄ ont été utilisées pour calculer les efficacités à plusieurs profondeurs dans les biorecouvrements testés. Les efficacités de dégradation d'odeurs et de CSR ont été calculées par bilan de masse également, à l'aide des concentrations d'échantillons obtenus à partir d'un puits de biogaz et à la surface des biorecouvrements. Finalement, l'instrumentation installée dans les biorecouvrements a permis de surveiller certains paramètres des substrats, dont la température et la teneur en eau. Des données météorologiques (p. ex. température atmosphérique, précipitation et pression atmosphérique) ont été surveillées pendant la période de l'étude également. L'influence des paramètres des sols et météorologiques a été analysée dans le cadre de la présente étude.

1.3 Objectifs

Considérant 1) le problème mondial des émissions fugitives et résiduelles de biogaz de sites d'enfouissement, 2) le fait que les techniques de contrôle d'émissions disponibles actuellement ne sont pas efficaces à 100%, et 3) les impacts sur l'environnement et sur la société associés à ces émissions, la question de recherche suscitée est la suivante :

Quel est le potentiel de réduction des émissions de méthane et d'odeurs de sites d'enfouissement de déchets à l'aide de biorecouvrements?

Pour répondre à cette question, la présente étude a été réalisée avec l'objectif général de quantifier les efficacités d'oxydation de CH₄, les taux d'oxydation de CH₄ et la dégradation d'odeurs et de composés soufrés réduits dans quatre biorecouvrements de site d'enfouissement à l'échelle expérimentale, et ce, dans des conditions réelles de terrain. On vise également à : 1) comparer deux méthodes d'évaluation d'oxydation de CH₄ sur le terrain, soit la méthode de bilan de masse et la méthode des isotopes stables de carbone ¹³C/¹²C, et 2) comparer les différents biorecouvrements testés par rapport aux efficacités obtenues pendant l'étude.

1.4 Contributions

La présente étude s'insère dans un projet de recherche multidisciplinaire qui a évalué concomitamment la réduction de plusieurs polluants (CH₄, COV, CSR et odeurs). Les principales retombées scientifiques obtenues sont décrites comme suit :

1. Une première contribution a été la comparaison de deux méthodes d'évaluation d'oxydation de CH₄ sur le terrain, soit la méthode de bilan de masse et la méthode des isotopes stables de carbone ¹³C/¹²C. Une comparaison similaire a été réalisée par Widory *et al.*, [2012], mais dans un matériau (substrat de biorecouvrement) de caractéristiques et configurations différentes de celles abordées dans ce travail. Deux autres études ont rapporté une telle comparaison, mais à l'aide d'essais de laboratoire et non dans des conditions réelles de terrain [De Visscher *et al.*, 2004; Powelson *et al.*, 2007], comme discuté dans la section 3.3.3. Le présent travail apporte, donc, une importante contribution concernant l'utilisation de ces deux méthodes d'évaluation de l'oxydation de CH₄. De plus, on a fait une analyse de la sensibilité de la méthode d'isotopes stables, en démontrant comment de petites variations de paramètres importants (coefficients de fractionnement isotopique, α_{ox} et α_{trans}) peuvent affecter les efficacités d'oxydation de CH₄ obtenues sur le terrain. Ce travail complète également d'autres publications et communications scientifiques faites par le groupe de géotechnique environnementale dans les années antérieures [Cabral *et al.*, 2010a; Cabral *et al.*, 2010b; Roncato et Cabral, 2012]. En outre, ce travail complète, à titre de comparaison, une troisième méthode d'évaluation d'oxydation de CH₄, soit la méthode du rapport CO₂/CH₄, récemment développée par Gebert *et al.*, [2011a]. Cette méthode est encore à l'étude par le groupe dont je fais partie. Elle présente une limitation dû au fait qu'une partie du CO₂ mesuré dans le biorecouvrement provient de la respiration de la biomasse et de réactions de composés carbonés autres que le CH₄, présents dans le biogaz.
2. Documentation des concentrations d'odeurs – par olfactométrie dynamique – ainsi que des performances de quatre biorecouvtements expérimentaux de différentes configurations. En réalité, jusqu'à présent, les biorecouvtements de sites d'enfouissement

ont été davantage étudiés par rapport à l'oxydation du gaz CH₄, surtout après la préoccupation mondiale concernant l'effet de serre et les changements climatiques. Peu d'études concernant l'abattement d'odeurs ont été réalisées sur les sites d'enfouissement, et ce, à l'aide de la technique d'olfactométrie dynamique. Solan *et al.*, [2010] ont évalué des résidus de construction e démolition comme matériau alternatif de recouvrement, et ont réalisé des analyses olfactométriques. Dans une autre étude, des analyses d'olfactométrie ont été réalisées également, pour évaluer du compost comme recouvrement journalier [Hurst *et al.*, 2005]. Cependant, cette étude a été faite dans des conditions de laboratoire et non pas de terrain. D'autres travaux ont caractérisé l'odeur de quelques secteurs de site d'enfouissement (section 2.2.3), mais dans un contexte différent de celui de cette recherche. Donc, ce travail porte une importante contribution et enrichissement de la base de données de concentrations d'odeurs et le potentiel de réduction de ces concentrations obtenues par la technique d'olfactométrie dans des conditions de terrain. Présentement, cela constitue une lacune dans la littérature scientifique qui nécessite d'être étudiée davantage. De plus, il est important de considérer que les configurations des biorecouvrements testés sont différentes, par exemple au niveau des matériaux des substrats et épaisseurs.

3. Cette recherche a valorisé les travaux de terrain. L'évaluation de l'oxydation de CH₄ et de dégradation d'odeurs et de composés soufrés réduits a été faite dans des conditions réelles de température, humidité, précipitation, pression atmosphérique, et autres facteurs météorologiques vécus pendant la période à l'étude. Cela a contribué à connaître le comportement des biorecouvrements expérimentaux face à de différentes situations vécues sur le terrain, par exemple, des journées chaudes et froides, la période d'acclimatation sur le terrain, quelques périodes avec des variations de la quantité de biogaz fourni par le puits, entre d'autres situations que l'on ne peut pas contrôler comme dans une étude expérimentale de laboratoire. De plus, pour la mise en pratique des méthodes d'échantillonnage et d'analyse sur le terrain, plusieurs matériels, sondes et équipements ont été conçus, adaptés et étalonnés selon les besoins de l'étude et s'adaptant aux conditions adverses vécues sur le terrain.

1.5 Structure du document

La structure de la thèse est organisée selon les chapitres suivants :

Chapitre 2 : Une revue de littérature est présentée pour caractériser le gaz CH₄, les odeurs et les composés soufrés réduits présents dans le biogaz de sites d'enfouissement, de même que les impacts sur l'environnement et sur la société causés par les émissions de ces polluants dans l'atmosphère. La revue caractérise les biorecouvresments et décrit brièvement les processus biologiques et physico-chimiques d'enlèvement de polluants, ainsi que les facteurs influençant la performance des biorecouvresments.

Chapitre 3 : On présente le premier article de revue scientifique composant cette thèse. La performance de deux biorecouvresments d'oxydation passive de méthane (BOPM 2 et BOPM 3B) a été évaluée pendant deux ans consécutifs, à l'aide de deux méthodes distinctes, soit le bilan de masse et les isotopes stables de carbone ¹³C/¹²C. Concernant le bilan de masse, les données de flux entrants et les données de flux surfacique de CH₄ ont été utilisées pour calculer les efficacités et les taux d'oxydation de CH₄. Pour ce qui est de la méthode des isotopes stables, les concentrations isotopiques du carbone du CH₄ ont été utilisées pour calculer les efficacités à plusieurs profondeurs dans les biorecouvresments. Une comparaison entre les deux méthodes a été présentée, ainsi que quelques avantages et désavantages de chacune. On a analysé la sensibilité de la méthode des isotopes stables par rapport aux changements des valeurs d'efficacité d'oxydation de CH₄ causés par de petites variations de paramètres importants.

Chapitre 4 : Il est présenté un article de conférence internationale (Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium) qui aura lieu en Sardaigne (Italie), en octobre 2013. L'article traite de l'évaluation de l'oxydation de CH₄ sur un des biorecouvresments (BOPM 2), réalisée par la méthode de bilan de masse pendant les travaux de terrain de 2012. Cet article est complémentaire à celui présenté au Chapitre 3. La méthode de chambre statique utilisée pour mesurer les flux surfaciques de CH₄ a été améliorée avec l'utilisation d'une nouvelle chambre à flux couvrant une superficie plus grande que celle de la chambre utilisée

auparavant. À la fin, on aborde le développement et la croissance de la végétation sur le biorecouvrement au cours de 6 dernières années de travaux de terrain.

Chapitre 5 : On présente le deuxième article de revue scientifique composant cette thèse. Il traite de l'évaluation de la dégradation d'odeurs et de composés soufrés réduits réalisée sur quatre biorecouvirements expérimentaux (BOPM 1B, BOPM 2, CT 2 et CT 4), de 2009 à 2012. Les concentrations d'odeur et de CSR du biogaz brut ont été comparées à celles des gaz émis à la surface des biorecouvirements testés. Ainsi, il a été possible de calculer les efficacités de dégradation. Des paramètres physico-chimiques et météorologiques obtenus dans des conditions de terrain ont été considérés lors de cette évaluation. De plus, un traitement statistique des données de concentration d'odeurs et de CSR a été fait pour évaluer leur variation et leur intervalle de confiance. Les différences de concentration d'odeur des gaz émis sur chaque biorecouvirement ont été abordées dans l'article également.

Chapitre 6 : Un sommaire débute le chapitre en résumant les objectifs et les activités réalisées dans cette recherche. Par la suite, on présente les conclusions principales retirées des résultats d'oxydation de CH_4 , de dégradation d'odeurs et de CSR dans les biorecouvirements expérimentaux testés. Le potentiel de réduction des émissions gazeuses du site d'enfouissement par les biorecouvirements est abordé de manière générale. Le chapitre finit avec de nouvelles perspectives de recherche et des propositions de travaux ultérieurs qui peuvent compléter les travaux réalisés tout au long de cette recherche.

CHAPITRE 2. Revue de littérature

2.1 Émissions de méthane de sites d'enfouissement

Le méthane généré par la décomposition de déchets est le deuxième gaz à effet de serre le plus important après le dioxyde de carbone, il est responsable pour une grande parcelle de l'effet de serre causé par les activités humaines [Spokas *et al.*, 2006]. La durée de vie du CH₄ dans l'atmosphère (12 ans) est moindre que celle du CO₂ (50 à 200 ans), par contre, il attrape davantage de la radiation par rapport ce dernier. Par exemple, le CH₄ a un impact sur le changement climatique (c'est-à-dire potentiel de réchauffement de la planète) 25 fois plus élevé que celui du CO₂ sur une période de 100 ans [IPCC, 2007; USEPA, 2013a]. De plus, le méthane est un des gaz considérés par le protocole de Kyoto, soit le traité international qui vise à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Globalement, on estime que les émissions de CH₄ de sites d'enfouissement varient de 500 à 800 Mt éq. CO₂ par année [IPCC, 2007], ce qui équivaut de 3 à 10 % des émissions totales - naturelles et anthropiques - de méthane dans l'atmosphère [Bogner et Matthews, 2003; De Visscher *et al.*, 2004; Stern *et al.*, 2007; Chanton *et al.*, 2008b]. Aux États-Unis, les sites d'enfouissement constituent la plus importante source de CH₄ après l'industrie pétrolière (et gaz naturel) et la fermentation entérique. Par exemple, en 2011, 103 Mt éq. CO₂, soit 17,5 % des émissions anthropiques de CH₄, ont été émises par des sites d'enfouissement [USEPA, 2013a]. Au Canada, en 2011, l'enfouissement de déchets a été responsable de l'émission de 20 Mt éq. CO₂ (~ 3 % des émissions totales de GES). Au Québec, en 2010, 4,1 Mt éq. CO₂ ont été émises par les sites d'enfouissement de déchets [Environnement Canada, 2013; MDDEP, 2013].

Sur les sites d'enfouissement, les émissions surfaciques de CH₄ peuvent varier de 0,0002 à 4000 g CH₄ m⁻² j⁻¹ [De Visscher *et al.*, 2004]. Chanton *et al.*, [2009] ont rapporté une gamme de valeurs variant de 52 à 102 g CH₄ m⁻² j⁻¹ lors d'une campagne de 42 mesures aux États-

Unis. Abichou *et al.*, [2011] ont réalisé des mesures sur 11 sites d'enfouissement, aux États-Unis également, et ont obtenu des flux de CH₄ variant de 0,1 à 175,7 g CH₄ m⁻² j⁻¹.

Les émissions de CH₄ des sites d'enfouissement ont diminué au cours de 20 dernières années, grâce à l'augmentation des taux de récupération de biogaz et à la diminution de l'utilisation de sites d'enfouissement comme destination finale des déchets [IPCC, 2007]. Par exemple, au Québec, les émissions de GES ont diminué de 37,1 % entre 1990 et 2010 après l'augmentation de l'incinération de déchets. À l'Union européenne, entre 1990 et 2002, les émissions de CH₄ ont diminué de 30 %. Cependant, dans les pays en voie de développement, les taux d'émission de méthane ont tendance à augmenter dû à la grande utilisation de l'enfouissement comme destination finale des déchets [IPCC, 2007; MDDEP, 2013].

2.2 Odeurs

2.2.1 Définition et mécanisme chez l'être humain

La norme européenne française 13725 [AFNOR, 2003] définit l'odeur comme étant l'attribut organoleptique, c'est-à-dire qui agit sur la perception sensorielle, perceptible par l'organe olfactif quand on respire des substances organiques et minérales volatiles. Le sens d'olfaction dépend de l'interaction entre les stimuli odorants (substances odorantes) et l'épithélium olfactif (Figure 2-1 a et b). Ce dernier constitue la région olfactive de la muqueuse nasale qui peut avoir une superficie de 4 à 6 cm² sur chaque narine et qui contient environ 10 à 30 millions de cellules réceptrices munies de cils vibratiles. Les cils battent de manière synchrone et permettent de faire remonter le mucus vers les voies aériennes de l'appareil respiratoire. Grâce au mucus les poussières et les bactéries peuvent être piégées et évacuées par les cils.

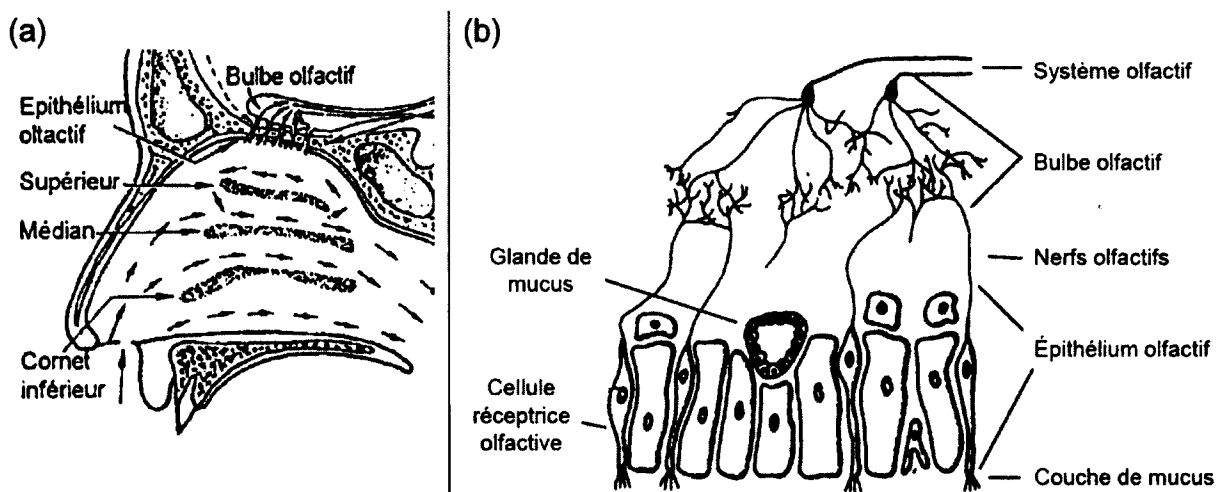


Figure 2-1 : Coupe sagittale du nez humain (a) et vue détaillée du tractus olfactif (b). Adapté de l'AFNOR [2003] et de l'Iowa [2004].

Les sites récepteurs olfactifs des cellules réceptrices se trouvent sur la membrane de la muqueuse. Ainsi, les stimuli odorants se rapportent à un site récepteur de protéine dans la membrane. Le récepteur activé par le stimulus active les protéines en provoquant une cascade d'enzymes. Les axones des cellules réceptrices forment les nerfs olfactifs, qui entrent dans les bulbes olfactifs où ils font synapse (Figure 2-1 b). Depuis le bulbe olfactif, les neurones passent par le système limbique du cerveau, soit l'unité responsable par les émotions (p. ex. agressivité, peur, plaisir et mémoire) et le comportement, situé sur la partie centrale et frontale du cerveau. Finalement, le cerveau traduit la synapse et induit un comportement d'évitement ou d'approche [AFNOR, 2003; Iowa, 2004].

La loi de Stevens représente la relation entre la l'intensité physique d'une odeur et l'intensité physiologique (perçue) de cette même odeur, comme illustrée dans la Figure 2-2. D'après cette loi, une odeur reste imperceptible jusqu'à la concentration correspondante au seuil de perception. Par la suite, l'intensité odorante augmente au fur et à mesure que la concentration odorante augmente, et ce, jusqu'au point de saturation. À la saturation, même si la concentration odorante continue à s'élever, l'intensité odorante reste constante parce que le système olfactif humain a atteint la limite de perception olfactive pour cette odeur, c'est à dire, il devient habitué avec cette odeur [Lisboa, 1996].

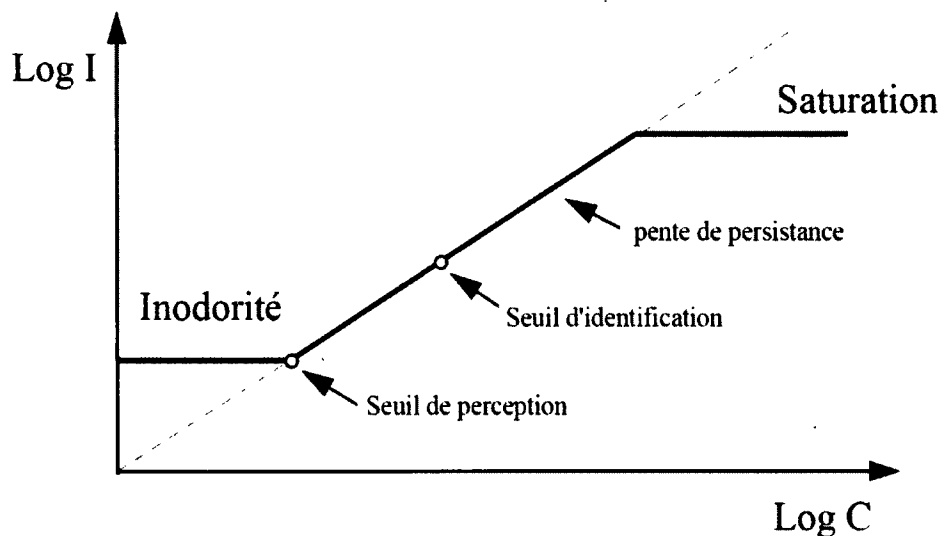


Figure 2-2 : Courbe de Stevens. Tirée de Lisboa [1996].

2.2.2 Techniques d'évaluation des odeurs

L'évaluation d'odeurs est importante pour pouvoir concevoir un plan de gestion (prévention, contrôle et traitement d'odeurs) d'une source émettrice, ainsi que pour établir des limites d'émission et/ou de concentration. Différentes techniques peuvent être utilisées pour mesurer les odeurs dans l'environnement, par exemple: 1) technique analytique (chromatographie en phase gazeuse (GC) et détection par spectrométrie de masse (MS), appareils portables avec des détecteurs, p. ex. détecteur par photoionisation (PID)), 2) technique sensorielle (olfactométrie), et 3) technique senso-instrumentale (capteurs électroniques ou nez électroniques) [Hobbs *et al.*, 1995; Lisboa, 1996; Davoli *et al.*, 2003; Sohn *et al.*, 2003; Kleeberg *et al.*, 2005; Capelli *et al.*, 2008; Romain *et al.*, 2008].

Les différentes techniques de mesure d'odeurs ne présentent pas nécessairement de corrélation entre elles. Chacune présente des points forts et des faiblesses, et aucune n'est toute à fait suffisante lors de la caractérisation des odeurs. Cela démontre, en partie, la complexité de la mesure d'odeurs dans l'environnement [Sohn *et al.*, 2003; Capelli *et al.*, 2008]. L'intégration de plus d'une technique semble être intéressante, en exploitant les points forts de chacune. En plus, des différentes techniques d'évaluation peuvent être appliquées simultanément dans une

même source, de manière qu'une complémente l'autre et que les résultats soient plus précis [Lisboa, 1996; Littarru, 2007; Romain *et al.*, 2008; Ubeda *et al.*, 2010].

Techniques analytiques

Les techniques analytiques (p. ex. analyses chimiques) permettent de quantifier les composés odorants (en ppm, ppb, $\mu\text{g m}^{-3}$, etc.) en utilisant des techniques appropriées de séparation et d'identification. En général, les analyses chimiques sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un système de détection, comme la spectrométrie de masse (MS), l'ionisation de flamme (FID), la photoionisation, la photométrie par flammes pulsées (PFPD), la prise d'électrons, ou autre type de détection [Davoli *et al.*, 2003; Kim, 2006; Lee *et al.*, 2006].

Certains désavantages sont associés aux techniques analytiques. D'abord, la complexité d'identifier et quantifier de nombreux composés odorants, parfois très réactifs, polaires et fréquemment trouvés à de très faibles concentrations dans la matrice gazeuse [Nielsen et Jonsson, 2002; Zhang et Li, 2010]. Pour minimiser l'effet des faibles concentrations, des adsorbants solides sont utilisés pour concentrer les composés de l'échantillon gazeux avant l'analyse par chromatographie [Truong et Abatzoglou, 2005]. Deuxièmement, la difficulté d'établir une relation entre la composition chimique du gaz odorant et ses propriétés olfactométriques, c'est-à-dire associer la concentration chimique à la concentration odorante, à cause des effets de synergie, de masquage et de stimulation entre les composés [Hobbs *et al.*, 1995; Littarru, 2007; Micone et Guy, 2007; Capelli *et al.*, 2008]. Cependant, les techniques analytiques sont efficaces pour identifier des composés-clés d'odeur et pour sélectionner d'instruments adéquats de surveillance (contrôle), p. ex. le choix des senseurs pour un nez électronique [Romain *et al.*, 2008].

Techniques sensorielles

Les techniques sensorielles de mesure d'odeur emploient le nez humain comme sonde. À l'aide de ces techniques, l'odeur est mesurée en fonction de la sensibilité d'un groupe

d'individus à l'échantillon odorant. D'un point de vue psychophysique, la perception de substances odorantes est divisée en quatre dimensions : la détectabilité, l'intensité, la qualité et la qualité hédonique [AFNOR, 2003]. La détectabilité (ou seuil de détection) est associée à la concentration minimale du stimulus odorant nécessaire pour sa détection par un pourcentage de la population. L'intensité est associée à la sensation d'odeur et augmente en fonction de la concentration, comme démontré par la loi de Stevens (Figure 2-2). La qualité fait référence à quoi sent la substance odorante. Des descripteurs sont utilisés à cet effet, par exemple : sucré, aigre, moisi, floral, terreux, rance, œufs pourris, ordures, entre autres [Nicell, 2009]. Il est important de considérer la qualité d'une odeur lors d'une évaluation parce que la concentration d'odeur toute seule peut sous-estimer l'impact d'odeur car elle ne peut pas considérer sa nuisance [Luo et Lindsey, 2006]. La qualité hédonique est un jugement sur le caractère agréable ou désagréable. Elle classe l'odeur en utilisant une échelle de 21 points, de +10 à -10, où +10 signifie agréable, 0 signifie neutre et -10 signifie désagréable. L'importance d'avoir connaissance sur la qualité hédonique est dû au fait que, parfois, des échantillons de gaz ayant la même concentration d'odeur n'auront pas nécessairement les mêmes caractères de nuisance [Sarkar et Hobbs, 2002; AFNOR, 2003; Nicell, 2009].

Le groupe d'individus qui réalise une mesure d'odeur est nommé jury d'olfactométrie, constitué de 4 à 8 membres, dépendamment de la capacité de l'appareil de mesure (olfactomètres) [AFNOR, 2003; Sohn *et al.*, 2003]. Puisqu'il existe une variabilité de la perception olfactive parmi les individus, une procédure de sélection est préalablement réalisée pour trier ceux qui sont qualifiés à participer du jury. La sélection du jury consiste à réaliser une analyse d'odeur avec une substance odorante de référence telle que le n-butanol [AFNOR, 2003]. L'aptitude d'une personne à participer du jury est déterminée selon la sensibilité à cette substance. Pour être membre du jury, l'individu ne peut pas avoir une sensibilité olfactive trop faible ni trop forte. Il faut être dans une moyenne populationnelle pour caractériser l'odeur de façon représentative. Actuellement, des différentes normes d'évaluation sensorielle d'odeurs sont disponibles mondialement, à savoir (Tableau 2-1) [AFNOR, 2003; St. Croix Sensory Inc., 2005; Réseau-Environnement, 2010]:

Tableau 2-1: Normes d'évaluation sensorielle d'odeurs.

Norme	Titre et Application
EN 13725	Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique
ASTM E679-04	Pratique standard pour la détermination de seuils d'odeur et de goût par choix forcé par une méthode de limites de séries de concentration ascendante
ASTM E1432	Pratique pour définir et calculer des seuils sensoriels individuels et de groupe à partir d'un ensemble de données de taille intermédiaire de choix forcé
ASTM E544-99	Pratiques pour le référencement de l'intensité supra-seuil d'odeur
ASTM D1391	Mesures d'odeurs dans d'atmosphères
ISO 13301	Analyses sensorielles-Méthodologie-Guide général pour la mesure de seuils de détection d'odeur, de saveur et de goût par une procédure de choix forcé de 3 alternatives (3-AFC)
AS/NZS 4323.3:2001	Émissions de source stationnaire-Détermination de la concentration d'odeur par olfactométrie dynamique

La norme ASTM D1391 de la Société Américaine pour les Essais et les Matériaux (*ASTM*, en anglais) a été un des premiers standards à être créés, en 1957. En 1979, l'ASTM a publié la norme ASTM E679, et ce, basé sur l'ASTM D1391. En 1985, cette dernière a été retirée de publication. La norme la plus utilisée actuellement par la communauté scientifique et les entreprises est l'EN 13725 de l'Association Française de Normalisation. Elle est le standard officiel de toute l'Union Européenne et est utilisée même dans plusieurs institutions nord-américaines. De plus, la norme australienne et néo-zélandaise (AS/NZS 4323.3:2001) est basée sur l'EN 13725 [St. Croix Sensory Inc., 2005].

Actuellement, il existe des olfactomètres portatifs de terrain, où un ou plus individus peuvent mesurer l'odeur *in situ* [Ubeda *et al.*, 2010; St. Croix Sensory Inc., 2012]. L'odeur peut être caractérisée également par une méthode analytique intégrée à l'olfactométrie [Chen *et al.*, 2009]. Par cette approche, les concentrations des composés et les odeurs sont analysées

simultanément dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse-olfactomètre (GC-MS-O). Suite à la séparation des composés dans le chromatographe, un panéliste certifié renifle le gaz odorant à travers un port de flairage et génère un arôme-gramme.

Le désavantage associé aux techniques sensorielles est plutôt la difficulté rapportée à la représentativité de l'odeur d'un gaz, générée par la variabilité de l'olfaction humaine parmi différentes personnes. Même en minimisant cette différence par la sélection du jury d'olfactométrie, il peut toujours exister des personnes qui sont plus sensibles que la moyenne et peuvent être plus ennuyées par les mauvaises odeurs [Capelli *et al.*, 2008]. Un autre désavantage, encore sur la représentativité de la concentration d'odeur, est associé à l'hétérogénéité des émissions surfaciques dans une source émettrice. Par exemple, dans un site d'enfouissement, un échantillon de gaz peut ne pas être bien représentatif des émissions surfaciques, à cause de l'existence de *hotspots* [Romain *et al.*, 2008]. Par contre, les techniques sensorielles sont assez efficaces pour obtenir la plume d'odeur dégagée d'une source émettrice ainsi que pour identifier les zones de nuisance avec un panel d'individus.

Technique senso-instrumentale

Pour la technique senso-instrumentale, l'odeur peut être mesurée à l'aide de nez électroniques ou artificiels. Les nez électroniques sont des instruments qui réalisent artificiellement les fonctions de l'olfaction humaine. Ils constituent des systèmes complexes simulant la structure d'un nez humain, avec des sondes chimiques et un processeur de données qui identifient et mesurent les concentrations de composés odorants [Micone et Guy, 2007; Sironi *et al.*, 2007; Capelli *et al.*, 2008].

Les nez électroniques sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire, par contre, dans les analyses environnementales, ils sont encore à l'étude. Les données obtenues à partir d'un nez électronique peuvent être utilisées en simulations de la dispersion de l'odeur (panache) dans l'atmosphère [Odotech, 2008]. Sur les sites d'enfouissement, les nez électroniques peuvent surveiller continuellement l'odeur globale qui s'échappe du site. Ainsi, ils peuvent prévoir une

situation possible d'émergence associée à des problèmes d'odeur sur la population avoisinante [Romain *et al.*, 2008].

Une difficulté associée aux nez électroniques dans les analyses d'odeur est que celle-ci provient souvent de mélanges complexes contenant des centaines de composés différents [Davoli *et al.*, 2003]. En plus, la limite de détection des sondes peut généralement être haute pour permettre la mesure de quelques composés à de très faibles concentrations dans le gaz. D'ailleurs, la méthode d'utilisation de nez électroniques n'est pas standardisée et ne peut alors être appliquée pour une vérification de conformité d'émissions. Cependant, les avantages associés aux nez électroniques sont la bonne répétabilité, reproductibilité et la capacité d'analyse de mélanges dangereux [Littarru, 2007; Romain *et al.*, 2008].

2.2.3 Émissions d'odeur de sites d'enfouissement

Les émissions malodorantes de sites d'enfouissement constituent un souci environnemental puisque le développement de l'économie mondiale et de la société cause l'augmentation de la production de déchets. En outre, dans les pays plus peuplés comme la Chine, plusieurs sites d'enfouissement sont entourés de villages, et la pollution par les mauvaises odeurs est par conséquent devenue une des plus grandes raisons de plaintes de la population [He *et al.*, 2011].

L'impact des émissions malodorantes résulte de la combinaison de facteurs qui interagissent, à savoir: la fréquence, l'intensité, la durée, l'offense et le lieu (FIDOL). Les impacts sur la société et sur l'environnement provoqués par les émissions de mauvaises odeurs de sites d'enfouissement peuvent être [Sironi *et al.*, 2005; Scheutz *et al.*, 2008; USEPA, 2008; He *et al.*, 2011; BAPE, 2012] :

- ✓ Altération du comportement physiologique de la population (p. ex. des maux de tête, nausées, vomissements, irritations, palpitations ou de la fatigue),

- ✓ Altération du comportement psychologique (p. ex. manque d'appétit, de l'anxiété, des troubles du sommeil, des changements d'humeur, l'altération des performances intellectuelles, des nuisances au sentiment de bien-être, une diminution de tolérance et de la colère),
- ✓ Réduction de la qualité de vie de la population,
- ✓ Plaintes d'odeur,
- ✓ Risques à la santé humaine associés à la toxicité de quelques composés odorants ainsi qu'au pouvoir cancérigène d'autres (p. ex. benzène et chlorure de vinyle),
- ✓ Crainte de la population par rapport les effets méconnus de l'exposition à long-terme aux émissions des sites d'enfouissement.

Plusieurs familles de composés chimiques forment le mélange malodorant du biogaz, par exemple : hydrocarbures, composés oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools, esters et acides organiques), composés halogénés, composés azotés et composés soufrés [Capelli *et al.*, 2008]. Parmi les composés odorants, les plus typiques sont : le sulfure d'hydrogène (H_2S), le limonène ($C_{10}H_{16}$), le méthyle-mercaptan (CH_3SH), le sulfure de diméthyle ($(CH_3)_2S$), le disulfure de diméthyle ($(CH_3)_2S_2$), l'éthylmercaptan (CH_3CH_2SH), le cymène ($C_{10}H_{14}$), les alkyles benzènes (C_6H_5-R), l'acétone ($(CH_3)_2CO$), l'éthanol (C_2H_5OH), l'acétate d'éthyle ($CH_3COOCH_2CH_3$), l'acétate de butyle ($C_6H_{12}O_2$), l'acide acétique (CH_3COOH), la butanone ($CH_3C(O)CH_2CH_3$), l'oxysulfure de carbone (COS), le sulfure de carbone (CS_2) et l'ammoniac (NH_3) [Davoli *et al.*, 2003; Zou *et al.*, 2003; Hurst *et al.*, 2005; Kim, 2006; Lee *et al.*, 2006; Romain *et al.*, 2008; Ducom *et al.*, 2009; He *et al.*, 2011].

Le sulfure d'hydrogène et le limonène sont reconnus comme les composés odorants les plus représentatifs du biogaz de sites d'enfouissement. Le premier est, parmi les composés soufrés, le plus abondant (~ 80 %) et présente une odeur d'œuf pourri. Le deuxième est responsable de l'odeur d'orange. Ces deux composés peuvent être utilisés comme des composés-clés dans la surveillance d'odeurs d'un site d'enfouissement [Kim, 2006; Romain *et al.*, 2008; Ducom *et al.*, 2009].

Malgré que les concentrations des composés odorants dans le biogaz s'avèrent relativement faibles (valeurs présentées en ppb ou ppm), les seuils de détection olfactive peuvent également être extrêmement faibles, c'est-à-dire, l'odeur d'un composé donné peut être sentie à de très petites concentrations [Kleeberg *et al.*, 2005]. Par exemple, le seuil de détection olfactive du sulfure d'hydrogène varie entre 0,5 et 300 ppb et celui du méthylmercaptopan est de 2 ppb [ATSDR, 2006]. Ces seuils olfactifs sont assez faibles considérant le fait que des concentrations beaucoup plus élevées de H₂S et CH₃SH ont été déjà identifiées dans l'air ambiant d'un site d'enfouissement [Kim *et al.*, 2005]. De plus, même si la concentration d'un composé odorant quelconque est en dessous du seuil de détection olfactive, la combinaison de plusieurs composés odorants à faibles concentrations peut contribuer pour une odeur détectable [Filipy *et al.*, 2006].

Dans les sites, les émissions d'odeurs peuvent être influencées par différents facteurs, comme les dimensions du site, la quantité et la composition de déchets reçus quotidiennement, l'âge du site et l'efficacité du système de récupération de biogaz. De plus, la concentration d'odeur émise (en unité odeur par mètre cube, UO m⁻³) peut varier en fonction des différents secteurs (surfaces) du site et des facteurs météorologiques (p. ex. pression atmosphérique et température). Par exemple, il a été rapporté une concentration de 120 UO m⁻³ sur un recouvrement final, 240 UO m⁻³ sur un recouvrement journalier, 320 UO m⁻³ dans l'air atmosphérique du site, 380 UO m⁻³ à l'entrée d'un site, et entre 240 et 1 200 UO m⁻³ sur la zone de déchets récemment déposés [Sironi *et al.*, 2005; Capelli *et al.*, 2008; González *et al.*, 2013]. Le biogaz, quant à lui, présente des variations significatives de concentrations d'odeur d'un site par rapport à l'autre. Par exemple, des valeurs variant entre 107 000 et 1 200 000 UO m⁻³ ont été rapportées dans la littérature [Sarkar et Hobbs, 2002; Micone et Guy, 2007].

2.3 Biorecouvrements

2.3.1 Qu'est-ce qu'un biorecouvrement?

Le biorecouvrement constitue une parcelle du recouvrement final d'un site d'enfouissement. Il est un bioréacteur (biofiltre) développé pour optimiser la croissance et l'activité des microorganismes (p. ex. bactéries) qui peuvent, de manière passive, oxyder le gaz méthane et dégrader les composés malodorants du biogaz [Iranpour *et al.*, 2005; IPCC, 2007]. La Figure 2-3 illustre un schéma d'un biorecouvrement de site d'enfouissement. La migration des gaz est causée par les différences de pression existantes entre la zone anaérobie (zone de production de biogaz) et la zone aérobie (zone du biorecouvrement près de la surface) [Abichou *et al.*, 2006b].

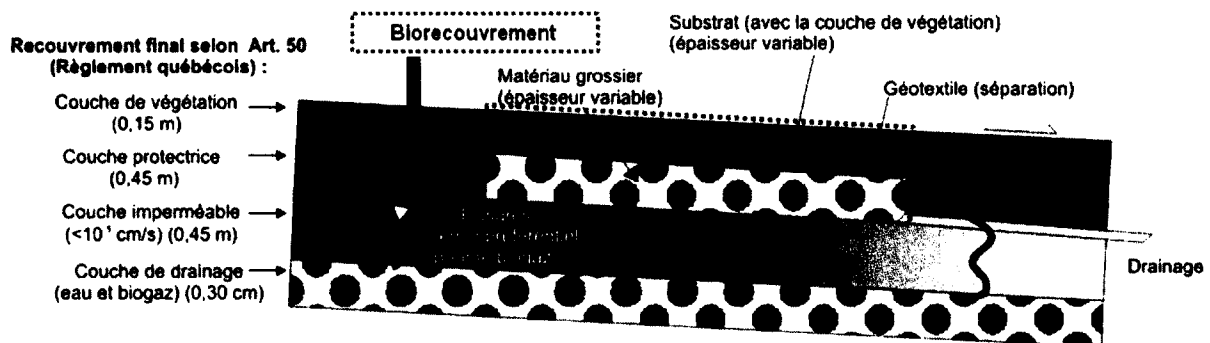


Figure 2-3: Schéma d'un biorecouvrement installé sur le recouvrement final.

Le processus de biofiltration consiste au passage des gaz à travers un substrat avant d'être émis à l'atmosphère. Le substrat du biofiltre est un milieu poreux, humide, à une température appropriée et riche en matière organique [Feddes et Clark, 2004; Nicolai *et al.*, 2008]. L'oxydation (dégradation) biologique peut être résumée par les phases suivantes [Cooper et Alley, 2002]: 1) d'abord, le polluant présent dans le gaz doit être absorbé dans le film d'eau où vit la biomasse. L'absorption dépend de la solubilité du polluant et de la concentration en polluant dans la phase aqueuse et gazeuse. Le taux de transfert de masse est contrôlé par diffusion à travers le film d'eau, 2) à mesure que le polluant est absorbé dans la phase liquide,

il diffuse vers la surface du biofilm ou du substrat sur lequel il se développe, 3) une fois que le polluant atteint la surface du substrat ou celle du biofilm, il doit être adsorbé, et, par la suite, absorbé dans les cellules des bactéries pour être métabolisé (p. ex. par des réactions d'oxydoréduction) et 4) les produits de la métabolisation doivent être éliminés des cellules et diffusés à l'extérieur à travers le film d'eau. La Figure 2-4 illustre ledit mécanisme de mitigation.

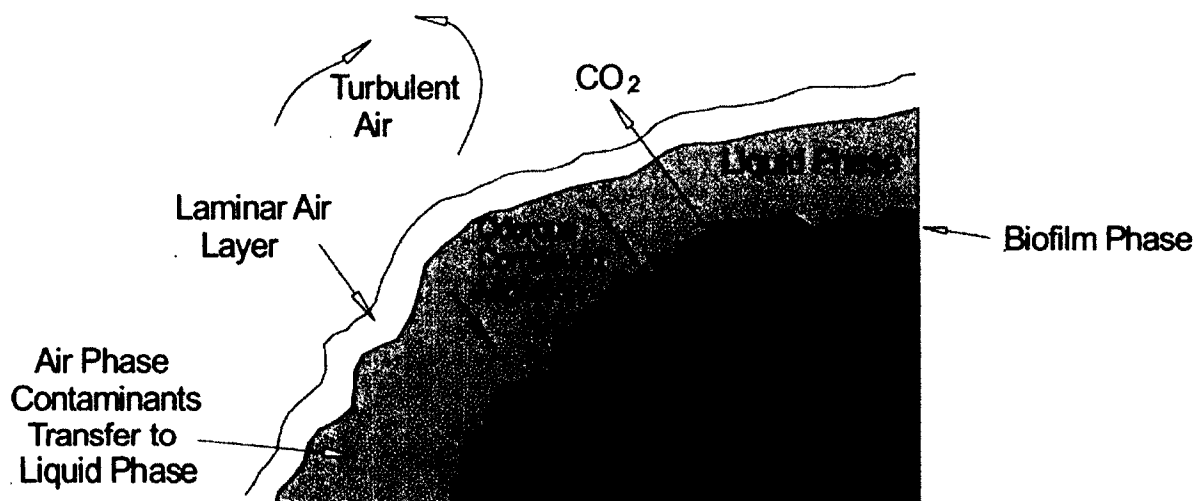


Figure 2-4 : Mécanisme de mitigation biologique dans un biofiltre. Source : [Nicolai *et al.*, 2008].

En plus des processus biologiques de dégradation, quelques composés chimiques peuvent être filtrés par des processus physico-chimiques. D'abord, certains composés odorants polaires peuvent être retenus par adsorption (adhérence) dans la matrice solide poreuse du substrat. L'adsorption peut se passer physiquement par des liaisons faibles (p. ex. Van der Waals) ou chimiquement par des liaisons chimiques réelles entre le substrat et le polluant. L'absorption peut également avoir lieu dans le substrat. Par ce phénomène, certains composés odorants sont transférés de la phase gazeuse vers la phase aqueuse (film d'eau) dans le substrat. L'absorption des composés dépend de leur solubilité en eau. Les polluants les plus faciles à absorber sont les plus solubles en eau et de bas poids moléculaire (p. ex. alcools et esters). Les composés odorants tels le NH_3 , le H_2S et les composés soufrés sont des gaz hydrophiles et peuvent être filtrés par absorption dans un biorecouvrement [Cooper et Alley, 2002]. Quelques

composés chimiques peuvent être également filtrés par des réactions acido-basiques dans la phase aqueuse [Ducom *et al.*, 2009].

2.3.2 Dégradation de méthane et d'odeurs à l'aide de biorecouvrements

Le gaz méthane est oxydé par des bactéries méthanotrophes, soit des microorganismes hétérotrophes, aérobies et que se trouvent naturellement dans les sols. La réaction d'oxydation du CH₄ en CO₂ est définie comme suit: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 210,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ [Humer et Lechner, 1999a]. Les méthanotrophes du Type I (p. ex. *Methylobacter*, *Methylocaldum* et *Methylomonas*) et Type II (p. ex. *Methylosinus* et *Methylocystis*) sont responsables de l'oxydation du CH₄ et ont été identifiées dans des biorecouvrements de sites d'enfouissement [Gebert, 2009; Jugnia *et al.*, 2009].

Les composés malodorants peuvent être dégradés par des bactéries et des champignons [Sorokin *et al.*, 1998; Treolar et Treolar, 2008; Vidyalakshmi *et al.*, 2009]. Chaque communauté microbienne interagit avec une famille unique et spécifique de composés organiques et inorganiques. Ainsi, le nombre et les types de microorganismes présents dans le substrat du biorecouvrement sont importants. Pour ce qui est des champignons, ceux-ci peuvent contribuer à la dégradation biologique parce qu'ils métabolisent des composés chimiques plus complexes et laissent, par la suite, des sous-produits plus simples pour la dégradation bactérienne [Schmidt *et al.*, 2004]. Les métabolites résultants de la dégradation des composés malodorants dans des biorecouvrements sont des produits moins nocifs à l'environnement, par exemple: le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre (SO₂), d'autres gaz non odorants, de l'eau, des sels minéraux et de la biomasse [Nicolai *et al.*, 2008].

Au niveau des composés soufrés, plusieurs réactions de dégradation biologique ont été rapportés dans la littérature, par exemple l'oxydoréduction, la déshydrogénation, les transferts de radicaux et d'électrons, entre autres. Les bactéries responsables de la dégradation des composés soufrés sont distribuées en différents niveaux trophiques, p. ex. des autotrophes, hétérotrophes, phototrophes, chimiotrophes, lithotrophes et organotrophes [Sorokin *et al.*,

1998; Vidyalakshmi *et al.*, 2009]. Parmi les bactéries impliquées dans la dégradation de composés soufrés, on peut citer : *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera*, *Paracoccus*, *Xanthomonas*, *Chlorobium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Thiothrix*, *Beggiatoa*, *Hyphomicrobium*, *Chromatium*, *Rhodobacter*, *Ectothiorhodospira*, *Cyanobacteria*, et *Intermedius* [Kanagawa et Mikami, 1989; Cho *et al.*, 1992; Vidyalakshmi *et al.*, 2009; Schafer *et al.*, 2010]. Les produits générés par la dégradation bactérienne de H₂S – un de principaux composés odorants du biogaz – peuvent être le soufre élémentaire (S⁰), le dioxyde de soufre, le sulfate ou encore les polysulfures anioniques (Sn⁻²) ou organiques (R-Sn-R, R étant un radical alkyle ou aryle) [Cho *et al.*, 1992].

Les principaux phénomènes physico-chimiques (abiotiques) d'enlèvement de composés soufrés dans un biorecouvrement sont l'adsorption physico-chimique, l'absorption dans l'eau (comme mentionnés antérieurement) et des réactions chimiques, telles des réactions acido-basiques [Cooper et Alley, 2002]. Par exemple, il a été démontré que les cendres d'un incinérateur de matières résiduelles municipales peuvent réduire les concentrations de quelques composés soufrés du biogaz d'un site d'enfouissement [Ducom *et al.*, 2009]. La rétention du sulfure de diméthyle – (CH₃)₂S – a été hypothétiquement attribué à l'adsorption physique. La rétention de sulfure d'hydrogène ainsi que celle de méthyle-mercaptan – CH₃SH – a été attribuée à des réactions acido-basiques dans la phase aqueuse, menant à la minéralisation du soufre sous forme de sulfures métalliques (FeS, PbS, ZnS) de faible solubilité.

D'après Iranpour *et al.*, [2005], l'efficacité de dégradation du sulfure d'hydrogène peut généralement atteindre 90-100 % dans un biorecouvrement, tandis que celle d'autres composés soufrés odorants tels que diméthylsulfure, diméthyldisulfure et méthylmercaptan peut varier de 20-100 %. Des analyses d'odeur réalisées par olfactométrie peuvent atteindre des réductions supérieures à 80 %. Hurst *et al.*, [2005] ont obtenu des efficacités de réduction d'odeurs entre 69 et 97 % lors d'un essai de laboratoire simulant un biorecouvrement construit avec du compost. Solan *et al.*, [2010] ont obtenu une efficacité de 50 % dans un recouvrement journalier alternatif construit avec copeau de bois et la partie fine de débris de construction et démolition. Finalement, Ergas *et al.*, [1995] ont associé la dégradation d'odeurs à celle de H₂S

également, dans une station d'épuration d'eaux usées où les gaz ont été traités en utilisant un biofiltre avec du compost.

2.3.3 Facteurs influençant l'activité microbienne dans un biorecouvrement

Les processus de dégradation de CH₄ et d'odeurs dans des biorecouvirements peuvent être influencés par certains facteurs, à savoir:

Type de substrat

Le substrat d'un biorecouvrement fournit des conditions pour le développement de la biomasse qui vit dans la phase d'eau et se nourrit des polluants présents dans le biogaz, en obtenant de l'énergie nécessaire pour son développement et en convertissant les polluants en substances moins nocives à l'environnement [Cooper et Alley, 2002]. Le substrat doit présenter une grande surface de particules active et en même temps une porosité suffisamment élevée pour : adsorber les gaz, supporter les microorganismes, retenir de l'humidité, permettre l'écoulement de gaz, maintenir une basse perte de charge et permettre le drainage. De plus, le substrat doit avoir certaines caractéristiques chimiques pour permettre le développement des microorganismes, par exemple : teneur en matière organique (riche en nutriments), pH (proche de la neutralité) et capacité tampon [Sun *et al.*, 2000; Schmidt *et al.*, 2004; Luo et Lindsey, 2006].

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme substrat de biorecouvrement, par exemple du sol, du compost, de la tourbe, des copeaux (ou sciure) de bois, de la boue de stations d'épuration d'eau usée et potable, des débris de construction et démolition ou un mélange de ceux-ci. Quelques matériaux inorganiques comme du sable, du gravier et du verre peuvent également être ajoutés dans le substrat pour aider à limiter la perte de charge et la formation de chemins préférentiels de gaz [Humer et Lechner, 2001a; Hilger et Humer, 2003; Iranpour *et al.*, 2005; Solan *et al.*, 2010].

Acclimatation

Concernant les processus biologiques dans des biorecouvrements, les microorganismes ont besoin d'une période d'acclimatation, c'est-à-dire le temps d'adaptation pour leur développement avant l'activité d'oxydation du CH₄ et d'odeurs [Devinny *et al.*, 1999]. Pour la biofiltration du biogaz de sites d'enfouissement, le temps d'acclimatation des microorganismes peut varier de 2 semaines à 1 mois. Pendant cette période, l'efficacité du biofiltre peut être limitée. Lors de la période d'acclimatation, la communauté microbienne se développe, devient plus diverse et peut ainsi dégrader une plus grande plage d'émissions de gaz [Mann *et al.*, 2002; Schmidt *et al.*, 2004; Treolar et Treolar, 2008]. Quand le biorecouvrement est arrêté pour un certain temps et pour une raison quelconque (p. ex. entretien, saison hivernale, etc.), il est nécessaire d'avoir un temps d'acclimatation avant la réinitialisation de son fonctionnement. Par contre, ce temps d'acclimatation est moindre que celui du biorecouvrement neuf [Devinny *et al.*, 1999].

Température

. La majorité de microorganismes qui se développent dans les substrats de biofiltres sont mésophiles, c'est-à-dire ils vivent à une température modérée, entre 25 et 40 °C [Kennes et Thalasso, 1998; Chanton et Liptay, 2000; Delhomenie et Heitz, 2005; Stern *et al.*, 2007]. Ainsi, cet intervalle de température est considéré l'optimum pour l'activité microbienne. Comme les réactions de biodégradation sont exothermiques, la température peut augmenter dans le substrat. Des gradients de 2 à 10 °C ont été déjà mesurés entre l'entrée et la sortie de biofiltres, les gradients les plus grands étant associés à des concentrations plus élevées de polluants – activité microbienne plus intense [Delhomenie et Heitz, 2005].

Les conditions de faible température causent une réduction de l'activité des microorganismes et peuvent, ainsi, influencer la dégradation de quelques composés spécifiques. Par contre, concernant les odeurs en général, la capacité de dégradation d'un biofiltre peut se maintenir élevée grâce à des phénomènes physico-chimiques [Delhomenie et Heitz, 2005]. Mann *et al.*, [2002] ont testé un biofiltre ouvert construit dans une région canadienne où les températures

atmosphériques ont varié de 9,2 à -34,2 °C. On a observé que même dans une telle condition froide, la température moyenne dans le biofiltre est restée à $16,3 \pm 1,8$ °C. De plus, l'efficacité moyenne de dégradation d'odeurs pendant la période d'étude a été de 76 %.

Humidité

Des taux d'oxydation de CH₄ élevés ont été obtenus dans des substrats dont les degrés de saturation en eau (S_r) ont été de 40 à 80 %. Lorsque la valeur de S_r approche de 85 %, l'air devient occlus dans les pores, ce qui peut compromettre le flux des gaz, réduire les superficies spécifiques disponibles pour les échanges de la phase gazeuse et le biofilm, et causer la compaction du substrat également. Contrairement, un S_r inférieur à 13 % peut causer l'assèchement du substrat, la canalisation du flux des gaz et la réduction de l'activité des bactéries, à cause du manque d'eau, défavorisant ainsi le processus de dégradation [Humer et Lechner, 1999b; Burnotte *et al.*, 2005; Delhomenie et Heitz, 2005].

pH

Le pH influence le développement et l'activité des microorganismes également. La majorité de microorganismes sont neutrophiles, c'est-à-dire leur pH optimal se situe entre 6,0 et 8,0 [Devinny *et al.*, 1999; Delhomenie et Heitz, 2005]. Ainsi, la capacité de dégradation peut être réduite simultanément avec une variation du pH du substrat [Kennes et Thalasso, 1998]. Dans un biofiltre, le pH peut être réduit à cause de réactions de dégradation biologique de composés soufrés tel le H₂S. Lors de l'oxydation, des sulfates (SO₄⁻²) sont formés et accumulés dans le substrat. En présence d'eau, les SO₄⁻² forment de l'acide sulfurique (H₂SO₄). Cependant, la réduction de composés soufrés peut être atteinte même à de pH entre 2,0 et 4,0 [Devinny *et al.*, 1999]. La dégradation des composés CS₂ et H₂S a été observée même à un faible pH (< 1), grâce à la présence de bactéries extrémophiles [Kraakman, 2003].

Nutriments

La performance d'un biorecouvrement dépend de l'apport en nutriments nécessaires et fournis en quantité suffisante pour permettre l'activité des microorganismes. Les polluants présents dans le biogaz à traiter constituent leur principale source de carbone (C) et d'énergie. Cependant, les microorganismes nécessitent encore de nutriments inorganiques (p. ex. azote (N), phosphore (P), potassium (K), soufre (S), calcium (Ca), magnésium (Mg), etc.) et de nutriments spéciaux (p. ex. vitamines et métaux) [Devinny *et al.*, 1999; Iranpour *et al.*, 2005].

La teneur en matière organique est un indicateur de l'apport en nutriments des substrats. Généralement, ceux qui sont riches en matière organique (p. ex. > 20 % g_{m.o.}/g_{sol sec}), comme les substrats avec du compost dans leur composition, présentent des efficacités de dégradation biologique plus élevées. Contrairement, les substrats inorganiques (p. ex. sable, silt et argile) sont pauvres en matière organique (~ 5 % g_{m.o.}/g_{sol sec}) et ne sont pas assez performants pour la dégradation biologique. Ainsi, quand ils sont utilisés comme substrat, il peut être nécessaire d'ajouter des nutriments artificiels avant la mise en marche pour compenser le manque de nutriments. Des taux d'oxydation de CH₄ de 90 à 100 % ont été obtenus dans des substrats riches en matière organique, tandis que de plus faibles taux (16 %) ont été observés dans des substrats pauvres en matière organique [Chanton *et al.*, 1999; Huber-Humer et Lechner, 2003].

Végétation

La présence de végétation à la surface du biorecouvrement peut collaborer aux processus de dégradation en augmentant la porosité du substrat dans la zone de racines. Ces dernières génèrent des macro-pores secondaires qui favorisent la pénétration d'O₂ atmosphérique dans le biorecouvrement. La végétation peut aussi augmenter l'évapotranspiration de l'eau générée par les processus biotiques de dégradation ainsi que l'eau des précipitations. En outre, la végétation peut influencer la taille des communautés bactériennes dans le substrat du biorecouvrement [Hilger *et al.*, 2000; Huber-Humer et Lechner, 2003; Nagendran *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008; Bohn *et al.*, 2011].

CHAPITRE 3. Évaluation d'efficacités d'oxydation de méthane par bilan de masse et isotopes stables de carbone

Avant-propos

Titre : Evaluating methane oxidation efficiencies in experimental landfill biocovers by mass balance and carbon stable isotopes.

Auteurs et affiliation :

Marlon A. Capanema : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Alexandre R. Cabral : professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date d'acceptation : 29 août 2012.

État de l'acceptation : version finale publiée.

Revue : Water Air and Soil Pollution.

Référence : [Capanema et Cabral, 2012].

Titre français : Évaluation d'efficacités d'oxydation de méthane dans des biorecouvrements expérimentaux d'un site d'enfouissement par bilan de masse et isotopes stables de carbone.

Contribution au document :

Cet article traite du premier volet de cette recherche, soit l'oxydation de CH₄ du biogaz dans des biorecouvrements d'oxydation passive. Il contribue à la thèse en présentant les résultats de la performance de deux biorecouvrements d'oxydation passive de méthane (BOPM 2 et

BOPM 3B), qui a été évaluée pendant deux ans consécutifs (2008 et 2009), à l'aide de deux méthodes distinctes, soit le bilan de masse et les isotopes stables de carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Une contribution importante de cet article est la comparaison faite entre les deux méthodes d'évaluation présentées, incluant quelques avantages et désavantages de chacune. L'autre contribution importante est l'analyse de la sensibilité de la méthode des isotopes stables, qui a démontré comment de petites variations de paramètres importants peuvent affecter les efficacités d'oxydation de CH_4 . Une partie des résultats présentés dans cet article est référenciée dans l'article présenté au Chapitre 4, sur l'oxydation de CH_4 dans le BOPM 2 en 2012.

Résumé français :

Les biorecouvremments constituent une alternative pour la mitigation d'émissions résiduelles et fugitives de méthane des sites d'enfouissement. Dans cette étude, on a évalué la performance de deux biorecouvremments d'oxydation passive de méthane (BOPM) à l'échelle expérimentale, construits sur le recouvrement final du site d'enfouissement de St-Nicéphore (Québec, Canada). Les biorecouvremments ont été alimentés (flux entrants) avec du biogaz brut de manière contrôlé, et des flux surfaciques (flux sortants) ont été obtenus à l'aide de mesures de chambre statique. Cela a permis le calcul des efficacités d'oxydation de CH_4 par bilan de masse de CH_4 (f_{o_MB}). La plupart du temps, des efficacités d'oxydation (f_{o_MB}) ≥ 92 % ont été obtenues pour des flux d'entrée de biogaz de l'ordre de $818 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ (BOPM-2) et $290 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ (BOPM-3B). Les efficacités les plus faibles ($f_{o_MB} = 45,5$ % et $34,0$ %, respectivement) ont été obtenues pendant les jours d'échantillonnage plus froids (température de l'air atmosphérique ~ 0 °C). Les efficacités d'oxydation ont été aussi calculées à l'aide des isotopes stables (f_{o_SI}), les efficacités f_{o_SI} les plus élevées ont été de $66,4$ % sur le BOPM-2 et $87,3$ % sur le BOPM-3B, tandis que les plus faibles ont été de $18,8$ % et $23,1$ %, respectivement. Cependant, les efficacités f_{o_SI} reflètent l'oxydation de CH_4 à une profondeur de $0,10$ m, ce qui peut justifier, en partie, la différence de ces résultats par rapport à ceux obtenus par bilan de masse. En effet, il est attendu qu'une partie importante de l'oxydation de CH_4 ait lieu dans la zone plus proche de la surface, où la disponibilité d' O_2 est plus grande. L'influence des valeurs des facteurs de fractionnement isotopique α_{ox} et α_{trans} a été évaluée dans cette étude également.

Note : À la suite des corrections demandées par les membres du jury, le contenu de cet article diffère de celui qui a été publié.

Abstract: Biocovers are an alternative for mitigating fugitive and residual emissions of methane from landfills. In this study, we evaluated the performance of two experimental passive methane oxidation biocovers (PMOBs) constructed within the existing final cover of the St-Nicéphore landfill (Quebec, Canada). The biocovers were fed in a controlled manner with raw biogas and surface fluxes were obtained using static chambers. This enabled calculating mass balances of CH₄ and oxidation efficiencies (f_{o_MB}). Most of the time, $f_{o_MB} \geq 92\%$ were obtained for loadings as high as 818 g CH₄ m⁻² d⁻¹ (PMOB-2) and 290 g CH₄ m⁻² d⁻¹ (PMOB-3B). The lowest efficiencies ($f_{o_MB} = 45,5\%$ and 34,0 %, respectively) were obtained during cold days (air temperature ~ 0 °C). Efficiencies were also calculated using stable isotopes (f_{o_SI}); the highest f_{o_SI} were 66,4 % for PMOB-2 and 87,3 % for PMOB-3B; whereas the lowest were 18,8 % and 23,1 %, respectively. However, f_{o_SI} values reflect CH₄ oxidation up to a depth of 0,10 m, which may partly explain the difference in regards to mass balance-derived efficiencies. Indeed, it is expected that a significant fraction of the total CH₄ oxidation occurs within the zone near the surface, where there is greater O₂ availability. The influence of the values of fractionation factors α_{ox} and α_{trans} were also evaluated in this paper.

Keywords: Methane oxidation, biocover, mass balance, stable isotopes, fractionation factors

3.1 Introduction

Methane (CH₄) generated by the anaerobic decomposition of wastes in landfills is the second most important greenhouse gas (GHG) after carbon dioxide (CO₂) [Spokas *et al.*, 2006]; and its global warming potential is 25 times that of CO₂ [IPCC, 2007]. Furthermore, CH₄ is one of the targeted gases included in the Kyoto mechanisms for mitigation of GHG emissions. Globally, it is estimated that CH₄ emissions from landfills vary from 500 to 800 Tg CH₄ yr⁻¹ [IPCC, 2007], which means 3 to 10 % of overall (i.e. natural and human-related) CH₄ emissions [Bogner et Matthews, 2003; De Visscher *et al.*, 2004; Stern *et al.*, 2007; Chanton *et al.*, 2008b]. In 2009, U.S. landfills were responsible for emitting ~ 5,6 Tg of CH₄ (117,5 Tg CO₂ Eq.), which means 17 % of total human-related CH₄ emissions [USEPA, 2011]. Estimates on landfill methane emissions consider the difference between generated CH₄ and recovered CH₄ (e.g. by gas-to-energy, flared CH₄ and oxidized CH₄) [USEPA, 2011]. To

prevent biogas from being emitted directly into the atmosphere, landfill gas recovery systems and landfill covers (daily and final) are required. However, no system is 100 % efficient (85 to 90 % according to Spokas *et al.*, [2006]); therefore part of the generated biogas escapes to the atmosphere as fugitive emissions. Surface emissions of CH₄ are variable in space and time and their values range from 0,0002 to 4000 g CH₄ m⁻² d⁻¹ [De Visscher *et al.*, 1999]. Chanton *et al.*, [2009] found values ranging from 52–102 g CH₄ m⁻² d⁻¹ for 42 measurements within the U.S., while Abichou *et al.*, [2011] reported several measurements taken in 11 sites across the U.S., with methane fluxes varying from 0,1 to 175,7 g CH₄ m⁻² d⁻¹. In addition, according to personal communication with Terry Johnson (Waste Management Inc.), the calculated average methane loading applied to cover systems in several Waste Management landfills with gas collection systems in the U.S. and Canada is approximately 28 g CH₄ m⁻² d⁻¹.

Management practices that could mitigate emissions of CH₄ in landfills are of considerable importance in connection with environmental protection and sustainable development benefits. One promising alternative is to engineer the final cover so that it becomes a passive methane oxidation biocover (PMOB) [IPCC, 2007; Cabral *et al.*, 2010a]. The PMOB is a medium where CH₄ is transformed into CO₂, water and biomass by methanotrophic bacteria when it migrates to the atmosphere through the substrate of the biocover [Humer et Lechner, 2001b; Hilger et Humer, 2003; Gebert et Groengroeft, 2006; Stern *et al.*, 2007]. Methanotrophic bacteria are heterotrophic and aerobic microorganisms that are ubiquitous in the environment. Methanotrophs of Type I (e.g. *Methylobacter*, *Methylocaldum* and *Methylomonas* gene) and Type II (e.g. *Methylosinus* and *Methylocystis* gene) are responsible for CH₄ oxidation and can be identified in biocovers [Gebert, 2009; Jugnia *et al.*, 2009]. Several materials can be used for the PMOB substrate, for example organic materials such as compost, sewage sludge, peat, soil or a mixture of them [Humer et Lechner, 2001b; Hilger et Humer, 2003; Iranpour *et al.*, 2005]. Inorganic materials such as sand, gravel, glass and foam can also be added in the substrate to reduce pressure drop and preferential pathways of gas within the biocover.

The process of microbial oxidation of CH₄ is influenced by several factors, including, among others: temperature, moisture content, degree of water saturation (S_r), organic matter content and the presence of vegetation on the surface. Methanotrophic bacteria are mesophiles and the

optimal range of temperature for CH₄ oxidation is from 25 to 30 °C [Chanton et Liptay, 2000; Stern *et al.*, 2007]. It was reported that the highest methane oxidation could be reached in composts (or similar substrates) with moisture contents varying from 40 % to 80 % of the maximum water holding capacity [Humer et Lechner, 1999b]. Methane oxidation can also be affected when S_r approaches 85 %; in this case, air becomes occluded in the substrate [Burnotte *et al.*, 2005], with a subsequent drastic decrease in gas flow [Cabral *et al.*, 2004]. Furthermore, when S_r is below 13 %, methanotrophic bacteria become inactive [Humer et Lechner, 1999b]. The organic matter content indicates the presence of nutrients for microbial maintenance and growth [Iranpour *et al.*, 2005]. High CH₄ oxidation efficiencies (e.g. 90 to 100 %) were obtained in biocovers whose substrate was rich in organic matter, whereas low efficiencies (16 %) were registered in poor organic matter substrates [Chanton *et al.*, 1999; Huber-Humer et Lechner, 2003]. It has been shown that vegetation can increase the substrate porosity by the formation of secondary macro-pores in the spreading roots zone (i.e. rhizosphere) and thus increase atmospheric O₂ penetration in the soil. In addition, vegetation can increase the evapotranspiration of water generated by the oxidation of CH₄ and water from precipitations, and influence the soil bacterial communities (microbial population size) [Hilger *et al.*, 2000; Huber-Humer et Lechner, 2003; Nagendran *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008; Bohn *et al.*, 2011].

In the present study, we evaluated the potential of two passive methane oxidation biocovers with different configuration and substrates for oxidizing CH₄ in actual field conditions at the St-Nicéphore landfill in Quebec, Canada, during the 2008 and 2009 monitoring campaign. Methane oxidation efficiencies (f_o) and oxidation rates (J_{ox}) were evaluated via the mass balance method using CH₄ loading and CH₄ outflux data. In addition, oxidation efficiencies were measured at several depths within the PMOBs via the carbon stable isotopes method. For clarity, the configuration characteristics of the two PMOBs and the respective instrumentation are presented. Finally, a comparison of the two methods of evaluating CH₄ oxidation is presented using mass balance results (f_{o_MB} values at the surface) and stable isotopes data (f_{o_SI} values at a depth of 0,10 m).

3.2 Materials and methods

3.2.1 Experimental biocovers

The passive methane oxidation biocovers were constructed in the middle of a capped area (silty clay cover) of the St-Nicéphore landfill, with the goal of monitoring the microbial CH₄ abatement under actual field conditions. The configurations of PMOB-2 and PMOB-3B are shown in Figure 3-1. The two PMOBs under study measured 2,75 m (W) × 9,75 m (L) with a slope of 3,5 %. A drainage system was installed at the lowest point of each one to evacuate infiltrating waters. As shown in Figure 3-1, each PMOB was insulated from the outside environment by a 1,5-mm HDPE geomembrane (impermeabilization), and 0,15-m polystyrene panels (to prevent lateral migration of moisture due to temperature gradients). The substrate in PMOB-2 consisted of a mixture of 5 volumes of compost (before sieving through a 12-mm industrial sieve) and 1 volume of coarse sand, with a resulting organic matter content equal to 20 % $g_{o.m.}/g_{dry\ soil}$, relative density (G_s) of 2,24 g/cm³ and total porosity equal to 64 %. The substrate of PMOB-3B consisted of a mixture of one volume of the same substrate used in PMOB-2 and one volume of 6,4-mm clean gravel, resulting in a coarser medium, thereby improving atmospheric air penetration. The resulting organic matter content was equal to 6 % $g_{o.m.}/g_{dry\ soil}$, the relative density was 2,74 g/cm³ and the total porosity was equal to 48 %.

Both PMOB-2 and -3B were fed with raw biogas from a well (Figure 3-1). The amount of biogas fed into the system was controlled by means of a valve, and the flow could be monitored using mass flow meters (Sage Metering, Model SID-050-DC-24-DIG-GAS for PMOB-2 and SIG-0515-DC-24-DIG-RG2 for PMOB-3B) connected to a data acquisition system (SP-4000, Veritek). Each biocover was divided into four sections (profiles) along its main axis. In each, temperature (TMC20-HD; coupled HOBO U12 dataloggers; from Onset), water content (ECH₂O EC-5; connected to Em50 loggers; from Decagon), suction (not discussed herein) and gas concentrations (stainless steel gas probes with an inner diameter of 10 mm and capped at the top end with a rubber septum) were monitored at several depths (e.g. 0,05 to 0,80 m, Figure 3-1) [Cabral *et al.*, 2010a]. Weather information such as atmospheric

temperature was recorded continuously by a weather station (Ventage Pro 2, Davis) installed approximately 10 m from the experimental biocovers.

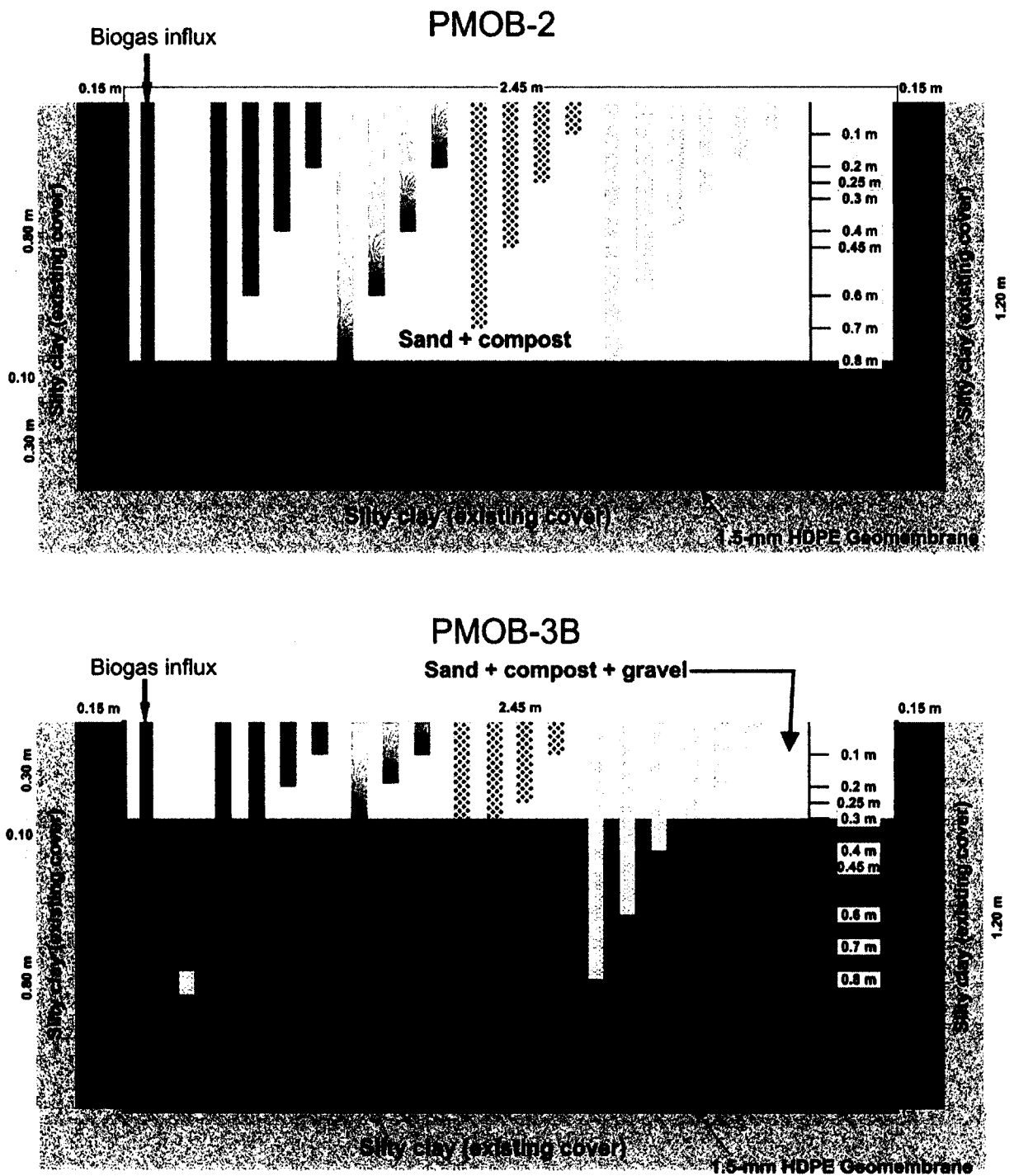


Figure 3-1: Configuration and instrumentation of a profile of PMOB-2 and -3B.

3.2.2 Surface flux of CH₄ and gas analyses

CH₄ outfluxes were measured by the static chamber method at different spots along the main axis of the biocovers. CH₄ concentrations were monitored within a Plexiglas® chamber (Odoflux, Odotech Inc.) using a portable flame ionization detector (TVA-1000B, Thermo Scientific) equipped with a data acquisition system. The chamber procedure and calculation methodology of surface fluxes are detailed in Roncato and Cabral [2012]. CH₄, CO₂ and O₂ concentrations of the raw biogas (from the biogas well) and of gas samples (from stainless steel gas probes installed at several depths within PMOBs) were measured *in situ* using a portable gas meter (Columbus Instruments Inc.) equipped with infrared sensors able to detect CO₂ and CH₄ on a scale from 0-100 vol. % and an electrochemical sensor calibrated to detect O₂ from 0-21 vol. %.

3.2.3 Methane oxidation efficiencies by mass balance and stable isotopes

The mass balance method is based on CH₄ loading and CH₄ outfluxes in PMOBs. The percentage of methane oxidized is calculated according to Eq. 3-1 [Powelson *et al.*, 2006]:

$$f_{o_MB} = \left(1 - \frac{J_{outflux}}{J_{loading}} \right) \times 100 \quad (3-1)$$

where f_{o_MB} = fraction of CH₄ oxidized (CH₄ oxidation efficiency, %); $J_{outflux}$ = emitted CH₄ and $J_{loading}$ = loading CH₄, both in g CH₄ m⁻² d⁻¹. The CH₄ loadings were controlled by one mass flow meter per PMOB.

Recently, the carbon stable isotopes method has been largely employed by several authors in field studies [Liptay *et al.*, 1998; Chanton *et al.*, 1999; De Visscher *et al.*, 2004; Abichou *et al.*, 2006b; Stern *et al.*, 2007; Cabral *et al.*, 2010a; Chanton *et al.*, 2011]. This approach is based on changes in the ratio of ¹²C and ¹³C isotopes as CH₄ migrates through the biocover, because it has been shown that methanotrophic bacteria preferentially consume the lighter and

more abundant isotope (^{12}C), which causes changes in the isotopic composition of the residual gas that becomes enriched in ^{13}C [Chanton et Liptay, 2000; De Visscher *et al.*, 2004]. Indeed, the $\delta^{13}\text{C}$ values of CH_4 (that represent the carbon isotopic composition) from raw biogas are typically between -50 and -61 ‰, whereas $\delta^{13}\text{C}$ values of emitted CH_4 are generally between -30 and -50 ‰ [Chanton *et al.*, 1999]. The fraction of CH_4 oxidized (f_{o_SI}) is calculated using $\delta^{13}\text{C}$ values and the Equation 3-2 [Abichou *et al.*, 2006b]:

$$f_{o_SI} = 0.1 \times \frac{\delta_E - \delta_A}{\alpha_{ox} - \alpha_{trans}} \quad (3-2)$$

where $\delta_A = \delta^{13}\text{C}$ value of anoxic zone (raw biogas); $\delta_E = \delta^{13}\text{C}$ value of emitted CH_4 ; α_{ox} = isotopic fractionation factor for bacterial oxidation and α_{trans} = isotopic fractionation factor associated with gas transport in the biocover [Abichou *et al.*, 2006b].

In this study, 35-ml gas samples were taken from stainless steel gas probes installed at several depths within the PMOBs, transferred to evacuated glass vials sealed with rubber stoppers and then stored at 4 °C until isotopic analyses. Samples taken inside flux chambers (i.e. at the surface) were quite diluted (volumetric concentrations of CH_4 usually below 0,05 %) and with the methodology adopted and the equipment available, it was not possible to obtain reliable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}$ values) for them. In addition, Cabral *et al.*, [2010a] observed a recurring loss of enrichment near the surface ($\delta^{13}\text{C}$ becomes more negative as the gas moves up the profile; see discussion below). Due to the preceding, it was decided not to send surface samples for isotopic analyses.

In 2008, isotopic analyses (i.e. measures of the $\delta^{13}\text{C}$ values) were carried out at the Delta-Lab (Geological Survey of Canada, GSC-Quebec) by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS). The GC-C-IRMS system consists of a HP 5890 Series II gas chromatograph coupled with a VG Prism III isotopic ratio mass spectrometer via a combustion interface VG Isochrom II. The GC column was a PoraPlot Q (Varian, CP-7551) plot-fused silica column (25 m, 0,32 mm). The results obtained were normalized (recalculated versus the reference standard Vienna Peedee Belemnite - VPDB) using three internal gas standards whose precision and accuracy were $\pm 0,4$ ‰. Two of the standards (BISO-1 and

HISO-1) were mixtures of 0,25 % methane and air. These were calibrated versus VPDB at the University of Victoria, BC. The third gas, CO₂ had a δ¹³C value different from the reference gas. The latter was obtained from the BOC and calibrated versus VPDB at Delta-Lab.

In 2009, the δ¹³C values were measured at G.G. Hatch Lab (University of Ottawa). The GC-C-IRMS system consists of a HP 5890 Series II gas chromatograph coupled with a Delta Plus (Thermo-Finnigan) isotopic ratio mass spectrometer via a combustion interface GC combustion III. The GC column was a PoraPlot Q (Varian, CP-7551) plot-fused silica column (25 m, 0,32 mm). The results obtained were normalized using two internal gas standards (NSG1-RM8559, ¹³C = -29,11 and NSG2-RM8560, ¹³C = -44,84) whose precision and accuracy were 0,2 %.

The isotopic fractionation factor for bacterial oxidation (α_{ox}) from Eq. 3-2 measures the bacteria's preference for the ¹²C isotope over the ¹³C isotope and can be empirically determined by a closed system incubation test [Liptay *et al.*, 1998]. In this study, the test was carried out using the mixture sand-compost from PMOB-2 taken within the 30-cm layer below the surface. 10 g of soil were incubated in a 100-ml glass vial at 20 °C. Then, a volume of 90 mL of CH₄ was added in the vial so that the initial concentration of CH₄ was 15 %. A total of 10 vials were prepared in duplicate. CH₄ concentrations were measured over a 32-hour period using a gas chromatograph (Micro GC 3000A, Agilent Technologies) coupled with a thermal conductivity detector (TCD) to determine the rate of CH₄ consumption by methanotrophic bacteria. Simultaneously to the CH₄ concentration analyses, samples of 30 mL of gas were taken and stored at 4 °C until stable isotope analyses. The α_{ox} value was calculated using the Rayleigh equation [Liptay *et al.*, 1998; De Visscher *et al.*, 2004]:

$$\alpha_{ox} = \frac{\ln(\delta^{13}C_0 + 1000) - \ln(\delta^{13}C_t + 1000)}{\ln\left(\frac{CH_{4,t}}{CH_{4,0}}\right)} + 1 \quad (3-3)$$

where δ¹³C₀ = δ¹³C value at the beginning of the incubation test; δ¹³C_t = δ¹³C value at the end of the test when the decreasing concentration of CH₄ starts to stabilize; CH_{4,0} = initial concentration of CH₄ (15 %); CH_{4,t} = final concentration of CH₄.

For the purpose of calculating oxidation efficiencies (f_{o_SI}), α_{ox} had to be corrected to the actual soil temperature measured at the respective depth, according to the temperature dependence suggested by Chanton *et al.*, [2008a] (i.e. $0,00039\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) and Equation 3-4, where *corr.* α_{ox} is the corrected α_{ox} and T is the actual soil temperature.

$$\text{corr.}\alpha_{ox} = \alpha_{ox} + 0.00039(20 - T(^{\circ}\text{C})) \quad (3-4)$$

The isotopic fractionation factor associated with gas transport in the biocover (α_{trans}) was assumed to be equal to 1,0, which supposes that CH_4 transport across the PMOB is dominated by advection, a process that does not cause isotopic fractionation [Liptay *et al.*, 1998; Stern *et al.*, 2007]. However, some studies have shown that this approach can underestimate CH_4 oxidation by not taking into account diffusive flux [De Visscher *et al.*, 2004; Gebert *et al.*, 2011b]. Diffusive fluxes can play a significant role in gas transport, particularly when the landfill site is equipped with a biogas collection system, which causes a decrease (even an inversion) of the pressure gradient between the waste mass and the atmosphere.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Oxidation efficiencies by mass balance of CH_4

Oxidation efficiencies calculated by mass balance (f_{o_MB}) in PMOB-2 during 2008 and 2009 are presented in Figure 3-2, which shows the evolution with time of CH_4 loadings, outfluxes, oxidation rates and f_{o_MB} values for the entire 2008 and 2009 sampling periods. However, for the purpose of comparing mass balance data with those of stable isotopes, only the sampling dates in which both mass balance and stable isotope analysis were carried out are targeted in this discussion.

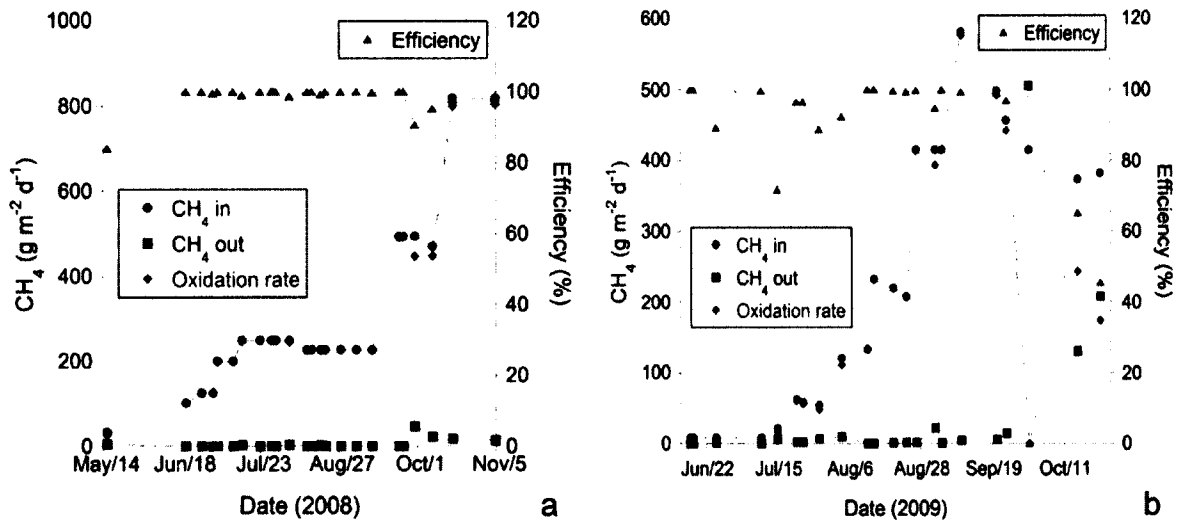


Figure 3-2: Oxidation efficiencies obtained in PMOB-2 by mass balance in 2008 and 2009. (a) from Cabral *et al.*, [2010b] and (b) from Roncato and Cabral [2012].

The methane loading into PMOB-2 in the beginning of the 2008 monitoring season was 9,3 g CH₄ m⁻² d⁻¹ and was increased steadily reaching a maximum of 820,0 g CH₄ m⁻² d⁻¹ at mid-October 2008. f_{o_MB} values averaged $98,3 \pm 3,6$ % (average \pm standard deviation) for $n = 25$ observations performed throughout the summer and early fall [Cabral *et al.*, 2010b]. For example, the oxidation rate obtained on October 17, 2008 for PMOB-2 ($J_{ox} = 800,4$ g CH₄ m⁻² d⁻¹, Figure 3-2a) corresponds to an efficiency of 97,8 % and is close to the maximum oxidation rate obtained for PMOB-2 in 2008, i.e. 804 g CH₄ m⁻² d⁻¹. Such high oxidation rates are not usual, but have been found elsewhere (e.g. Gebert *et al.*, [2006], Streese and Stegmann [2003] and Wilshusen *et al.*, [2004b]). In fact, some methane oxidation rates reported in the literature are limited to the low CH₄ loadings to which covers were submitted. Therefore, it is possible that higher oxidation rates might have been obtained if higher loadings were applied. The fact that methane loading was increased steadily during the monitoring season (i.e. CH₄ concentrations increased gradually in time) enabled methanotrophic bacteria to adapt to the system and to maintain an activity of CH₄ oxidation throughout the sampling period. In the beginning of 2009, the methane loading into PMOB-2 was 8,0 g CH₄ m⁻² d⁻¹ and peaked at 580 g CH₄ m⁻² d⁻¹. The average of f_{o_MB} values was $92,1 \pm 14,2$ % ($n = 22$). The higher dispersion in these f_{o_MB} values was caused by lower efficiencies measured at the end of the monitoring season (i.e. October 2009). However, until the end of September 2009, oxidation efficiencies were higher than 90 % for the majority of sampling dates (Figure 3-2b).

Oxidation efficiencies obtained for PMOB-3B in 2009 are shown in Figure 3-3. In the beginning of the 2009 monitoring season, the methane loading was 20,0 g CH₄ m⁻² d⁻¹ and had a peak of 352 g CH₄ m⁻² d⁻¹. f_{o_MB} values averaged 90,6 ± 18,8 % (n = 18). Similarly to PMOB-2, f_{o_MB} values greater than 90 % were obtained until the end of September 2009. Stable isotope analyses were not performed in 2008 for PMOB-3B; therefore, oxidation efficiencies obtained by mass balance for 2008 are not presented herein.

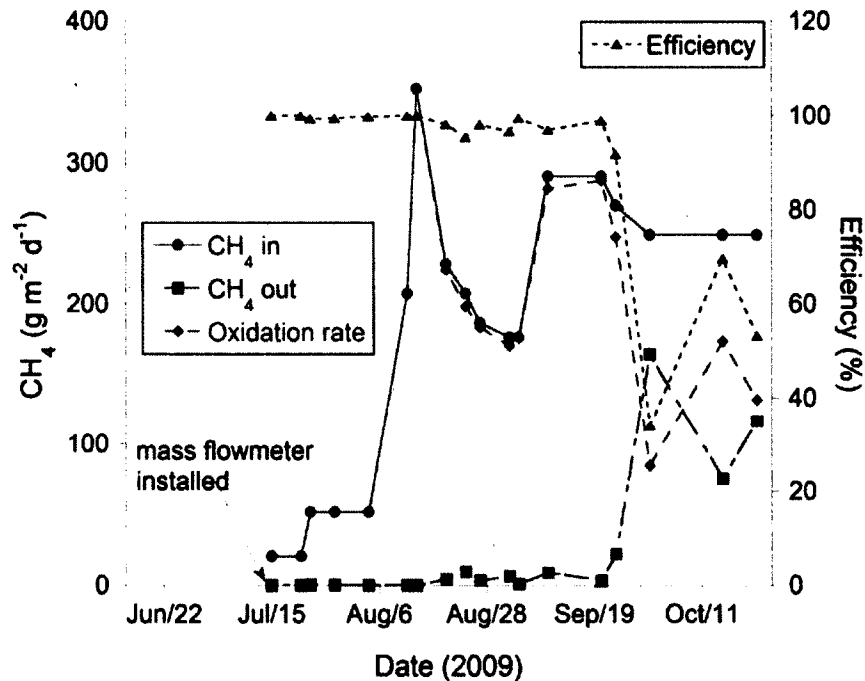


Figure 3-3: Oxidation efficiencies obtained in PMOB-3B by mass balance in 2009 (from Roncato and Cabral [2012]).

The higher efficiencies ($f_{o_MB} > 90$ %) and oxidation rates reported for PMOB-2 and -3B (Figure 3-2 and Figure 3-3) can, among other factors, be associated with milder air temperatures prevailing during the summer, up to the beginning of October. Temperature profiles of PMOB-2 and -3B are presented in Figure 3-4. The sampling dates correspond to the days in which both mass balance and stable isotope analyses were performed. Surface temperatures are those of atmospheric air and the data in Figure 3-4 were recorded during the same period of the day when sampling and measurements were performed (i.e. 10 AM to 12 PM). The atmospheric temperature averaged 12 ± 10 °C for the sampling dates of PMOB-2 and 11 ± 5 °C for those of PMOB-3B. Within the biocovers, temperatures were much higher

(e.g. average equal to 20 ± 11 °C for PMOB-2 and 30 ± 14 °C for PMOB-3B at a depth of 0,10 m). It is known that in such temperature conditions methanotrophic bacteria can oxidize the CH₄ that migrates through the biocover [Chanton et Liptay, 2000; Stern *et al.*, 2007].

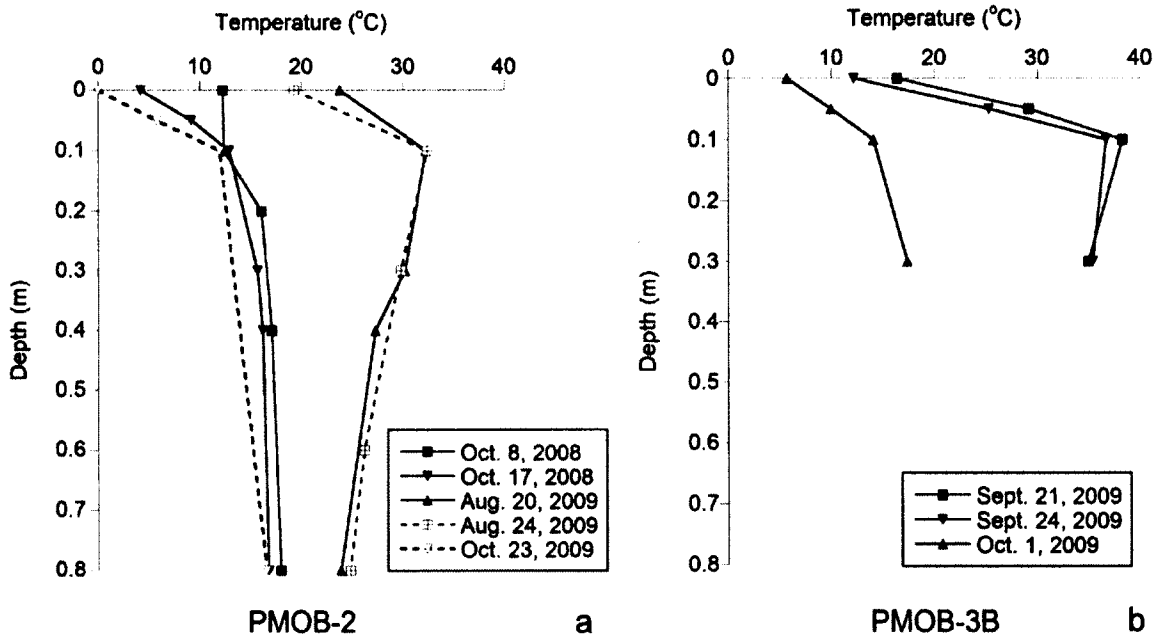


Figure 3-4: Temperature profiles for PMOB-2 (a) and -3B (b).

During the warmer – thus dryer – periods, the degrees of saturation (moisture content) within the biocovers were low enough (between 40,0 and 80,0 %), allowing penetration of atmospheric air deep into the substrate (gas profiles not shown; for typical profiles in PMOB-2 see Cabral *et al.*, [2010b] and for PMOB-3B see Cabral *et al.*, [2010a]).

The oxidation efficiency obtained in PMOB-2 on October 23, 2009 was comparatively low at 45,5 % (Figure 3-2b). This can be associated with several causes, particularly the presence of a thin snow cover on the monitoring area that froze the surface of the soil (Figure 3-4a). A similar drop in efficiency was observed in PMOB-3B on October 1, 2009 when $f_{o_MB} = 34,0$ % (Figure 3-3) and the atmospheric temperature was equal to 6 °C (Figure 3-4b). Figure 3-4 shows that temperatures across the profiles were lower for these dates than for the others. These temperatures are well below the optimum zone for methane oxidation, i.e. 25 to 30 °C [Chanton et Liptay, 2000; Stern *et al.*, 2007]. Despite the fact that under such cold

temperatures methanotrophic activity is dramatically reduced [Chanton et Liptay, 2000; Einola, 2003; Stern *et al.*, 2007], the data presented herein show that methane oxidation was still operative. The occurrence of methane oxidation under low temperatures is a phenomenon that is well documented by Einola *et al.*, [2007]. An increase in moisture near the surface due to snow melting during the day might have also been a complementary cause to the decrease in CH₄ oxidation efficiency. However, gas profiles obtained on October 23, 2009 reveal significant O₂ and N₂ concentrations up to a depth of 0,20 m (7 % for O₂ and 12 % for N₂).

In spite of the low oxidation efficiency obtained in PMOB-2 on October 23, 2009, the respective oxidation rate of 173,5 g CH₄ m⁻² d⁻¹ is much higher than the average methane loading applied to cover systems in several Waste Management landfills with gas collection systems in the U.S. and Canada (approximately 28 g CH₄ m⁻² d⁻¹; personal communication with Terry Johnson, Waste Management). In addition, the oxidation rate for October 23, 2009 is within the order of magnitude of field values reported in the literature by Chanton *et al.*, [2009]. Accordingly, the oxidation rate of 84,6 g CH₄ m⁻² d⁻¹ obtained when the CH₄ oxidation efficiency was lowest for PMOB-3B (October 1, 2009), can also be considered relatively high.

We can hypothesize that vegetation present on the biocovers could have contributed to the higher oxidation rates obtained in the field. It has been shown that vegetation can increase the substrate porosity by the formation of secondary macro-pores in the spreading roots zone and thus increase atmospheric O₂ penetration in the soil [Nagendran *et al.*, 2006; Bohn *et al.*, 2011]. Also, vegetation can contribute to the evapotranspiration of water generated by the CH₄ oxidation process and precipitation [Huber-Humer et Lechner, 2003]. In this study, no particular investigation was made concerning this matter.

3.3.2 Oxidation efficiencies by stable isotopes

The results of methane oxidation efficiencies obtained in 2008 and 2009 with the stable isotope method are shown in Table 3-1.

Table 3-1: Oxidation efficiencies obtained with the stable isotopes method.

Sampling dates	PMOB (Profile)	Depth (m)	CH ₄ (%)	$\delta^{13}\text{C}$ of CH ₄ (δ_E) (‰ VPDB)	$\delta^{13}\text{C}$ of CH ₄ (δ_A) (‰ VPDB) ^a	Temperature (°C)	Corr. α_{ox}	$f_{o,ST}$ (%)
Oct. 8, 2008	PMOB-2 (P3)	0,10	1,4	-45,5	-57,5	12,4	1,0288	41,7
		0,20	2,8	-44,7	-57,5	16,1	1,0273	47,0
		0,40	15,2	-45,7	-57,5	17,1	1,0269	43,9
		0,80	52,7	-54,6	-57,5	18,0	1,0266	11,0
Oct. 17, 2008	PMOB-2 (P1)	0,05	2,9	-43,1	-57,5	9,2	1,0300	47,8
		0,10	2,9	-45,3	-57,5	12,9	1,0286	42,8
		0,30	7,2	-54,5	-57,5	15,7	1,0275	10,8
		0,40	18,2	-54,4	-57,5	16,2	1,0273	11,3
		0,80	50,0	-55,8	-57,5	16,8	1,0271	6,3
Aug. 20, 2009	PMOB-2 (P4)	0,10	1,7	-26,8	-56,8	32,3	1,0210	100,0 ^b
		0,30	19,6	-45,0	-56,8	30,2	1,0218	54,5
		0,40	19,4	-44,8	-56,8	27,3	1,0229	52,5
		0,80	61,1	-56,4	-56,8	23,9	1,0243	1,7
Aug. 24, 2009	PMOB-2 (P4)	0,10	1,8	-42,9	-56,8	32,4	1,0210	66,4
		0,30	2,2	-45,4	-56,8	29,8	1,0220	52,3
		0,60	15,2	-47,5	-56,8	26,2	1,0234	40,0
		0,80	54,5	-56,9	-56,8	24,8	1,0239	0,0
Oct. 23, 2009	PMOB-2 (P4)	0,05	5,9	-42,7	-56,8	5,8	1,0314	45,0
		0,10	49,3	-51,4	-56,8	12,0	1,0289	18,8
		0,80	64,0	-56,3	-56,8	16,6	1,0271	2,0
Sept. 21, 2009	PMOB-3B (P3)	0,05	0,9	-50,5	-56,8	29,2	1,0222	28,5
		0,10	6,5	-40,5	-56,8	38,3	1,0187	87,3
		0,30	19,2	-47,3	-56,8	35,0	1,0200	48,1
Sept. 24, 2009	PMOB-3B (P3)	0,05	3,5	-34,3	-56,8	25,3	1,0237	94,9
		0,10	8,9	-41,6	-56,8	36,7	1,0193	78,9
		0,30	38,8	-47,9	-56,8	35,4	1,0198	45,1
Oct. 1, 2009	PMOB-3B (P3)	0,05	18,4	-52,0	-56,8	10,0	1,0297	16,3
		0,10	35,6	-50,4	-56,8	14,1	1,0281	23,1
		0,30	56,0	-51,9	-56,8	17,4	1,0268	18,4

^aA single value to represent δ_A for each year was adopted. See discussion below.

^bActual value > 100 % due to the abnormally high value of δ_E .

The isotopic composition of CH₄ in the anoxic zone, δ_A (Eq. 3-2), was considered equal to the $\delta^{13}\text{C}$ for the raw landfill biogas (Table 3-1), which was sampled from the biogas well feeding the PMOBs. In Eq. 3-2, δ_E , defined as the isotopic composition of the *emitted* CH₄ [Chanton *et al.*, 1999], was considered as the isotopic composition at each of the depths where efficiencies

were calculated. The α_{ox} value determined from a laboratory incubation test was equal to 1,0258 at 20 °C. The α_{ox} values in Table 3-1 are those corrected for temperature using Eq. 3-4.

The results in Table 3-1 show that, in the majority of cases, the isotopic compositions at each of the several depths within the biocovers (δ_E) increased from the bottom (0,80 m) towards the surface. This suggests that the transported CH₄ became enriched in ¹³C isotope as it migrated through the biocover to the atmosphere [Abichou *et al.*, 2006b]; an enrichment caused by preferential consumption of the ¹²C isotope of CH₄ by methanotrophs [De Visscher *et al.*, 2004].

However, loss of enrichment (i.e. depletion in $\delta^{13}C$ value) as the biogas moved upwards was also observed on some dates (Table 3-1). Such losses occur mainly between shallow depths (0,05-0,10 m) and the surface, a phenomenon also reported elsewhere [De Visscher *et al.*, 2004; Chanton *et al.*, 2008b; Gebert *et al.*, 2011b]. For example, in PMOB-3B, on September 21, 2008 (Table 3-1), the isotopic composition of the gas at a depth of 0,10 m was -40,5 ‰ and at a depth of 0,05 m decreased to -50,5 ‰. Chanton *et al.*, [2008b] observed more enrichment in isotope ¹³C at 0,05-0,10 m depths, where $\delta^{13}C$ values ranged from -46,0 to -32,1 ‰ than in emitted CH₄, where $\delta^{13}C$ values ranged from -56,5 to -43,0 $\delta^{13}C$ ‰. In this study, loss of enrichment at shallow depths can be partly attributed to differences in diffusion coefficients between the two isotopes [De Visscher *et al.*, 2004; Chanton *et al.*, 2008b; Gebert *et al.*, 2011b]. The lighter isotope (¹²C) diffuses within the air-filled pores of the soil at a faster rate (1,9 % according to Chanton *et al.*, [2008b]) than the heavier one (¹³C). ¹²C is thus preferentially released to the atmosphere and results in loss of enrichment. This is why CH₄ oxidation efficiencies can be underestimated using solely the difference between the $\delta^{13}C$ from the anoxic zone and the emitted $\delta^{13}C$ [Chanton *et al.*, 2008b]. Even in cases where advection is still the main transport phenomena of CH₄, differential diffusion of the two isotopes can still play a role [Rannaud *et al.*, 2009], particularly for soils whose air-filled porosities are high [Gebert *et al.*, 2011b]. The two other means of loss of enrichment, mix of oxidized (enriched $\delta^{13}C$) and non-oxidized CH₄, and differential flow path oxidation are discussed by Chanton *et*

al., [2008b]. Given the limited database of this study, it was not possible to investigate the causes of the observed loss of enrichment in detail.

The data in Table 3-1 indicate that CH₄ oxidation efficiencies calculated with isotopic compositions of the samples taken as deep as 0,30 to 0,40 m were, for the majority of sampling dates, in the vicinity of 50 %. For example, on August 24, 2009 in PMOB-2, the f_{o_SI} value was 52,3 % and on September 21, 2009 in PMOB-3B, the f_{o_SI} value was 48,1 % (both at a depth of 0,30 m). For the same dates and depths, the O₂ concentrations were equal to 0,9 % and 0,4 %, respectively; while the N₂ concentrations were 72,7 % and 53 %, respectively. This clearly indicates that atmospheric air was able to reach this depth and that, despite the low concentrations of molecular oxygen, methanotrophic activity was still noticeable.

Adopted δ_A values

Chanton and Liptay [2000] showed that the isotopic composition of raw biogas does not vary significantly with the seasons. In the present study, it was observed that the volumetric concentrations of CH₄, CO₂ and O₂ at the biogas well, feeding the two experimental biocovers, did not change significantly throughout 2008 and 2009; in fact, the standard deviations are low, as indicated in Table 3-2. It was therefore decided to send only one set of triplicates for stable isotope analyses and adopt a single value of δ_A for each year. The values of δ_A shown in Table 3-1 are quite similar to those reported in the literature [Liptay *et al.*, 1998; Chanton *et al.*, 1999; Abichou *et al.*, 2006a].

Table 3-2: Average concentrations of CH₄, CO₂ and O₂ from raw biogas.

Monitoring campaign	n	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Σ Concentr. (%) ²
2008	23	60,9 ± 2,2 ¹	37,3 ± 8,2	1,9 ± 7,5	100,1
2009	22	62,8 ± 1,9	40,1 ± 4,9	0,6 ± 0,7	103,5

¹Average ± standard deviation.

²Sums exceeded 100 % because of analytical instrument error (2 % for CH₄ and CO₂, and 1 % for O₂).

Reliability of f_{o_SI} considering potential errors in the estimation of α_{ox} and the possibility that $\alpha_{trans} > 1,0$

To calculate oxidation efficiencies, Cabral *et al.*, [2010a] employed a α_{ox} equal to 1,0235, which was the average obtained from a literature review. The associated standard deviation was $\pm 0,0047$ (i.e. $\sim 0,5\%$). Table 3-3 presents f_{o_SI} values calculated when this standard deviation is applied to the value of the α_{ox} obtained from the incubation test and then corrected for temperature using Eq. 3-4. To simplify, only the values of samples at 0,10 m are presented. It can be observed that a mere 0,5 % change in α_{ox} value resulted in an important dispersion in oxidation efficiencies. For example, the oxidation efficiency of 66,4 % obtained on August 24, 2009 for PMOB-2 might well have been 53,3 % or 87,8 %, which is quite a wide dispersion. In addition, for two samples from PMOB-3B with high f_{o_SI} values (87,3 % and 78,9 %, Table 3-3), oxidation efficiencies greater than 100 % would be obtained following a mere reduction of 0,5 % of the α_{ox} value. However, in most cases involving laboratory test results, standard deviations greater than 0,5 % are to be expected. As a consequence, greater dispersions than those reported above would be found. In the present study, only one test was performed to determine α_{ox} ; it is therefore not possible to evaluate the extent of the latter assertion.

Table 3-3: Variations in α_{ox} value ($\pm 0,5\%$) and changes in oxidation efficiencies (f_{o_SI}).

Sampling dates	PMOB (profile)	Depth (m)	Corr. α_{ox} (Table 3-1)	f_{o_SI} (%)	Corr. $\alpha_{ox} +0,5\%$	$f_{o_SI}^+$ (%)	Percent decrease in f_{o_SI}	Corr. $\alpha_{ox} -0,5\%$	$f_{o_SI}^-$ (%)	Percent increase in f_{o_SI}
Oct. 8, 2008	PMOB-2 (P3)	0,10	1,0288	41,7	1,0339	35,4	15,1	1,0236	50,7	21,7
Oct. 17, 2008	PMOB-2 (P1)	0,10	1,0286	42,8	1,0337	36,3	15,2	1,0235	52,1	21,9
Aug. 20, 2009	PMOB-2 (P4)	0,10	1,0210	> 100				(1)		
Aug. 24, 2009	PMOB-2 (P4)	0,10	1,0210	66,4	1,0261	53,3	19,7	1,0158	87,8	32,4
Oct. 23, 2009	PMOB-2 (P4)	0,10	1,0289	18,8	1,0340	16,0	15,1	1,0238	22,9	21,6
Sept. 21, 2009	PMOB-3B (P3)	0,10	1,0187	87,3	1,0238	68,5	21,5	1,0136	> 100	(1)
Sept. 24, 2009	PMOB-3B (P3)	0,10	1,0193	78,9	1,0244	62,3	21,0	1,0142	> 100	(1)
Oct. 1, 2009	PMOB-3B (P3)	0,10	1,0281	23,1	1,0332	19,5	15,4	1,0230	28,2	22,3

(1) Meaningless.

In addition to the concern with the dispersion of α_{ox} values, consideration is due about the effect of the true value of α_{trans} , which, as mentioned above, may be greater than 1,0 (in cases where diffusion becomes important in the biocover). Acknowledging the fact that gas collection systems may reduce the relative importance of advective to diffusive transport, Chanton *et al.*, [2011] proposed a procedure to re-evaluate α_{trans} values. Using a data set for several sites across the U.S., α_{trans} values as high as 1,018 were obtained. In some of the cases analyzed, the mere 1,8 % difference from unity led to 3- to 4,5-fold increases in the calculated fraction of oxidized methane. Following the same procedure adopted by Chanton *et al.*, [2011], a α_{trans} as high as $1,0103 \pm 0,0111$ was estimated. The efficiencies were then recalculated and a 1,6-fold increase was obtained. Considering the above, the approach adopted in the present study, i.e. $\alpha_{trans} = 1,0$ can be considered conservative, because, if $\alpha_{trans} > 1,0$ had been adopted, greater f_{o_SI} values would have been obtained. In other words, the oxidation efficiencies calculated here represent the lower limit of CH₄ oxidation. Considering the added influence of the potential variability of α_{ox} (as discussed above), the dispersion in real values of f_{o_SI} would be even greater.

3.3.3 Comparison between mass balance and stable isotope results

As mentioned previously, samples taken inside flux chambers (thus at the surface) were quite diluted and their isotopic compositions could not be determined. Consequently, a straightforward comparison with mass balance results could not be made. Comparisons between oxidation efficiencies using the two methods were thus made using isotopic data for a depth of 0,10 m. The CH₄ loading in PMOB-2 attained 818,1 g CH₄ m⁻² d⁻¹ in October 2008 and the f_{o_MB} was 97,8 % (Figure 3-2a), whereas the f_{o_SI} value for 0,10 m was equal to 42,8 % on Oct. 17, 2008 (Table 3-1). In August 2009, the CH₄ loading reached more than 200 g CH₄ m⁻² d⁻¹ and virtually all the CH₄ was oxidized ($f_{o_MB} = 99,3$ %). For the same period, the f_{o_SI} value for 0,10 m was equal to 66,4 % (Table 3-1). Unfortunately, the data for 0,10 m on August 20, 2009 had to be discarded due to the abnormally high value of δ_E (-26,8 ‰); probably the result of an accidental contamination of the sample during sampling, storage or analysis. However, it can be expected that $f_{o_SI} > 54,5$ %, which is the value of f_{o_SI} obtained at

0,30 m for this sampling date. On October 23, 2009, the temperature within PMOB-2 dropped to 0 °C at the surface and 12,0 °C at 0,10 m, while the loading was still high (381,5 g CH₄ m⁻² d⁻¹). A drastic drop in CH₄ oxidation efficiency ensued, with $f_{o_MB} = 45,5 \%$ and $f_{o_SI} = 18,8 \%$ at 0,10 m.

In PMOB-3B, the loading reached 290,3 g CH₄ m⁻² d⁻¹ on September 21, 2009 (Figure 3-3), while f_{o_SI} was equal to 87,3 % at 0,10 m and $f_{o_MB} = 99,0 \%$. Temperatures near the surface of PMOB-3B were high at the end September 2009 (e.g. 38,3 °C and 36,7 °C at the depth of 0,10 m, Figure 3-4b), which may have contributed to the high CH₄ oxidation efficiencies obtained. On October 1, 2009 the temperature dropped to 14,1 °C in PMOB-3B, while the CH₄ loading was still high (~ 250,0 g CH₄ m⁻² d⁻¹), causing the significant drop in oxidation efficiency, with $f_{o_SI} = 23,1 \%$ and $f_{o_MB} = 34,0 \%$ (Figure 3-3).

Considering the above, one may observe a clear discrepancy between oxidation efficiencies calculated using mass balance (at the surface) and stable isotopes (data at 0,10-m depth). A simple statistical analysis was performed to evaluate the quality of the correlation between mass balance and stable isotope results. The coefficient of determination, R^2 , obtained was equal to 0,558. Such a low R^2 value clearly shows that the correlation is very weak and may result from several causes. The most important one is possibly related to the fact that the most active zone for CH₄ oxidation in biocovers is located very near the surface, where O₂ availability is greater [Jones et Nedwell, 1993; Czepiel *et al.*, 1996; Jugnia *et al.*, 2008]. In fact, as CH₄ migrates through the last stretch of the cover, a significant portion of it can still be oxidized. As a consequence, efficiencies calculated using stable isotope data from samples taken at 0,10 m can – at most – provide the lowest estimate possible for the actual efficiency of the system. Powelson *et al.*, [2007] found that CH₄ oxidation efficiencies evaluated by stable isotopes averaged only 45,5 % of those calculated by mass balance in compost and sand biofilters. In column tests, De Visscher *et al.*, [2004] found differences of a factor of 2-4 between mass balance and stable isotope results. Further studies comparing these methodologies are needed. In a recent study of CH₄ oxidation efficiencies calculated using CH₄ samples taken at the surface, Widory *et al.*, [2012] found that the mass balance and the

stable isotope approaches were rather similar (their coefficient of determination was equal to 0,91).

3.4 Conclusions

Microbial CH₄ oxidation efficiencies in two experimental biocovers were evaluated using two methodologies: mass balance calculations and stable isotopes. The former used CH₄ loading and surface flux data, whereas efficiencies by stable isotopes were calculated using isotope compositions taken from several depths within the biocovers.

For the thicker biocover (PMOB-2), mass balance-derived efficiencies were always greater than 95 % for the targeted sampling dates (under loadings as high as 818 g CH₄ m⁻² d⁻¹), except during a cold day (atmospheric temperature ~ 0 °C), when it dropped to 45,5 %. Despite this drop, the methane oxidation rate was still considerable (173,5 g CH₄ m⁻² d⁻¹). The highest efficiency calculated using stable isotopes data was 66,4 % and the lowest 18,8 %; both at a depth of 0,10 m. For the thinner biocover (PMOB-3B), mass balance-derived efficiencies were greater than 92 % (under loadings as high as 290 g CH₄ m⁻² d⁻¹), except during a cold sampling date (atmospheric temperature = 6 °C), when it dropped to 34 % (associated with an oxidation rate equal to 84,6 g CH₄ m⁻² d⁻¹). The highest methane oxidation efficiency calculated using stable isotope data was 87,3 %, while the lowest was 23,1 %; always at 0,10 m.

The correlation between CH₄ oxidation efficiencies using the two methods is quite weak ($R^2 = 0,558$), which can be partly attributed to the fact that a significant portion of the CH₄ oxidation occurs within the top-most 0,10 m, where O₂ availability for methanotrophic activity is greater. As a consequence, a straightforward comparison between the two was not possible. If the difficulties often reported in the literature concerning the reliability of $\delta^{13}\text{C}$ of CH₄ from surface samples (such as loss of enrichment due, among other causes, to diffusive fractionation) are not overcome, it will continue to be difficult to compare the actual value of isotope-derived oxidation efficiencies against more straightforward methods, such as mass balance calculations in controlled experiments.

In addition, the stable isotopes method presents a high sensitivity to small variations in key parameters. For example, a mere $\pm 0,5 \%$ in the value of α_{ox} results in oxidation efficiencies that can vary from 53,3 % to 87,8 %. Also, a mere increase of 1,1 % in the α_{trans} value can result in a 1,6-fold increase in CH₄ oxidation efficiency, indicating that the widespread use of α_{trans} equal to unity is very conservative.

The mass balance method is not a viable alternative except in special circumstances such as those found in our experimental plots where loadings are known. In addition, it would have to be accompanied by a well implemented and verified methodology to measure outfluxes (or surface fluxes). So, the search continues for a reliable technique to estimate CH₄ oxidation efficiencies in landfill covers. Recently, Gebert *et al.*, [2011a] proposed a method based on CO₂ and CH₄ measurements. Its value and limitations have to be further investigated. So far, only the stable isotope method is readily available. The present paper questioned its reliability.

Acknowledgements

This study was supported by a Cooperative Research and Development Grant from NSERC and Waste Management (grant # CRD 379885-08). The invaluable help of Jean-Guy Lemelin, technician must be acknowledged. We also are grateful to the personnel of DeltaLab (Geological Survey of Canada, GSC-Quebec) and of the G.G. Hatch Lab (University of Ottawa).

CHAPITRE 4. Efficacités d'oxydation de méthane d'un biorecouvrement expérimental de six ans sur un site d'enfouissement de déchets

Avant-propos

Titre : Methane oxidation efficiencies of a 6-year-old experimental landfill biocover.

Auteurs et affiliation :

M. A. Capanema : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

E. Ndanga : étudiante au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

A. Lakhout : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

A. R. Cabral : professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date de soumission : 15 mai 2013.

État de la soumission : accepté sans corrections.

Revue : Proceedings Sardinia 2013, Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium.

Titre français : Efficacités d'oxydation de méthane d'un biorecouvrement expérimental de six ans sur un site d'enfouissement de déchets.

Contribution au document :

Ce travail s'agit d'un article accepté pour une conférence internationale (Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium) qui aura lieu en Sardaigne (Italie), en octobre 2013. L'article traite de l'évaluation de l'oxydation de CH₄ dans le BOPM 2, réalisée par la méthode de bilan de masse pendant les travaux de terrain de 2012. Ainsi, il est complémentaire à l'article présenté au Chapitre 3. Une contribution importante de ce travail est associée au fait que la méthode de chambre statique utilisée pour mesurer les flux surfaciques de CH₄ a été améliorée avec l'utilisation d'une nouvelle chambre à flux couvrant une superficie plus grande que celle de la chambre utilisée auparavant. L'autre contribution est l'abordage sur le développement et la croissance de la végétation sur le biorecouvrement testé au cours de 6 années d'échantillonnage.

Résumé français : La présente étude a évalué, dans des conditions réelles de terrain, la capacité d'oxydation des émissions de CH₄ par un BOPM construit il y a six ans sur le site d'enfouissement de St-Nicéphore. Les efficacités d'oxydation obtenues pendant les travaux de terrain de 2012 ont été calculées par bilan de masse, en utilisant des flux d'entrée de CH₄ et des flux émis à la surface. Les efficacités ont été proches de 100 % pour un flux d'entrée de 124,4 g CH₄ m⁻² j⁻¹, et ont oscillé de 73 à 95,8 % pour un flux d'entrée de 174,2 g CH₄ m⁻² j⁻¹. Le taux d'oxydation maximal obtenu en 2012 a été de 166,8 g CH₄ m⁻² j⁻¹, lorsque le flux d'entrée de CH₄ était de 174,2 g CH₄ m⁻² j⁻¹.

Note : À la suite des corrections demandées par les membres du jury, le contenu de cet article diffère de celui qui a été soumis.

Abstract: This study evaluated the capacity to oxidize CH₄ emissions in actual field conditions by a 6-year-old PMOB constructed at the St-Nicéphore landfill. Methane oxidation efficiencies obtained during the 2012 sampling campaign were calculated by mass balance using CH₄ loading and CH₄ surface emission data. Methane oxidation efficiencies were close to 100 % for a CH₄ loading of 124,4 g CH₄ m⁻² d⁻¹, and varied from 73 % to 95,8 % for a CH₄ loading of 174,2 g CH₄ m⁻² d⁻¹. The maximum oxidation rate obtained in 2012 was of 166,8 g CH₄ m⁻² d⁻¹, when the CH₄ loading was of 174,2 g CH₄ m⁻² d⁻¹.

4.1 Introduction

Passive methane oxidation biocovers (PMOB) constitute an effective alternative to reduce fugitive and residual emissions from landfills, since the management practices utilized so far to the control of gas emissions (e.g. gas collection and landfill cover) are not totally efficient. Indeed, the performance of gas collection systems can vary from 50 to 85 % [Lombardi *et al.*, 2006; Spokas *et al.*, 2006; Manfredi *et al.*, 2009], and residual emissions can take place even after the systems are turned off. In addition, final covers can be damaged by erosion (e.g. formation of cracks) and biogas can be directly released to the atmosphere as fugitive emissions [Lee *et al.*, 2006]. It had been shown that landfill CH₄ emissions can vary from 0,0002 to 4000 g CH₄ m⁻² d⁻¹ [De Visscher *et al.*, 1999]. Abichou *et al.*, [2011] reported several measurements taken in 11 sites across the U.S., with methane fluxes varying from 0,1 to 175,7 g CH₄ m⁻² d⁻¹.

PMOBs are engineered final covers that optimize CH₄ oxidation, i.e., the passive transformation of methane into carbon dioxide (CO₂), water, and biomass by methanotropic bacteria in the presence of oxygen [Humer et Lechner, 2001b; Gebert et Groengroeft, 2006; IPCC, 2007; Cabral *et al.*, 2010a]. The process of microbial CH₄ oxidation is influenced by some factors, including temperature, moisture content, organic matter content, and – possibly – the presence of vegetation on the biocover surface [Chanton et Liptay, 2000; Huber-Humer et Lechner, 2003; Nagendran *et al.*, 2006; Stern *et al.*, 2007].

The present study assessed the potential to oxidize CH₄ of one of the passive methane oxidation biocovers (namely PMOB 2) constructed at the St-Nicéphore landfill (Quebec, Canada). Only the 2012 monitoring campaign was analyzed herein. The evaluation for previous years are presented by Cabral *et al.*, [2010b] and Roncato and Cabral [2012]. Oxidation efficiencies and oxidation rates were obtained by mass balance of CH₄, using CH₄ loading and emission data.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Experimental biocover

PMOB 2 was constructed in 2006 in the middle of a capped area (silty clay cover) of the St-Nicéphore landfill, with the goal of evaluating CH₄ oxidation under actual field conditions. It measures 2,45 m (W) × 9,45 m (L), and was constructed following a 3,5 % slope. Its configuration, shown in Figure 4-1, included, from bottom-up, a 0,30-m gas distribution layer (GDL) of 12,7-mm gravel, a 0,10-m transitional layer of 6,4-mm gravel, and a 0,80-m substrate layer, i.e. the CH₄ oxidation layer. The substrate layer consisted of a mixture of 5 volumes of compost (before sieving through a 12-mm industrial sieve) and 1 volume of coarse sand, with a resulting organic matter content of 20 % g_{o.m.}/g_{dry soil}, relative density (G_s) of 2,24 g cm⁻³ and total porosity equal to 64 %.

PMOB 2 was divided into four sections along its length. Within each, temperature probes (TMC20-HD; coupled with HOBO U12 dataloggers; both from Onset) were installed at several depths (0,10; 0,25; 0,45 and 0,70 m) in order to obtain temperature profiles. Water content probes (ECH2O EC-5; connected to Em50 loggers; both from Decagon) and gas probes were installed at the depths of 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,60 and 0,80 m. The gas probes consisted of stainless steel tubes with an inner diameter of 10 mm and capped at the top end with a rubber septum. Weather information, such as atmospheric temperature was recorded continuously by a weather station installed at the landfill site. The biocover was fed with raw

biogas provided by a dedicated well. The amount of biogas fed into the system was controlled by means of a valve, and the flow could be monitored using a flow meter (Cole Parmer Co).

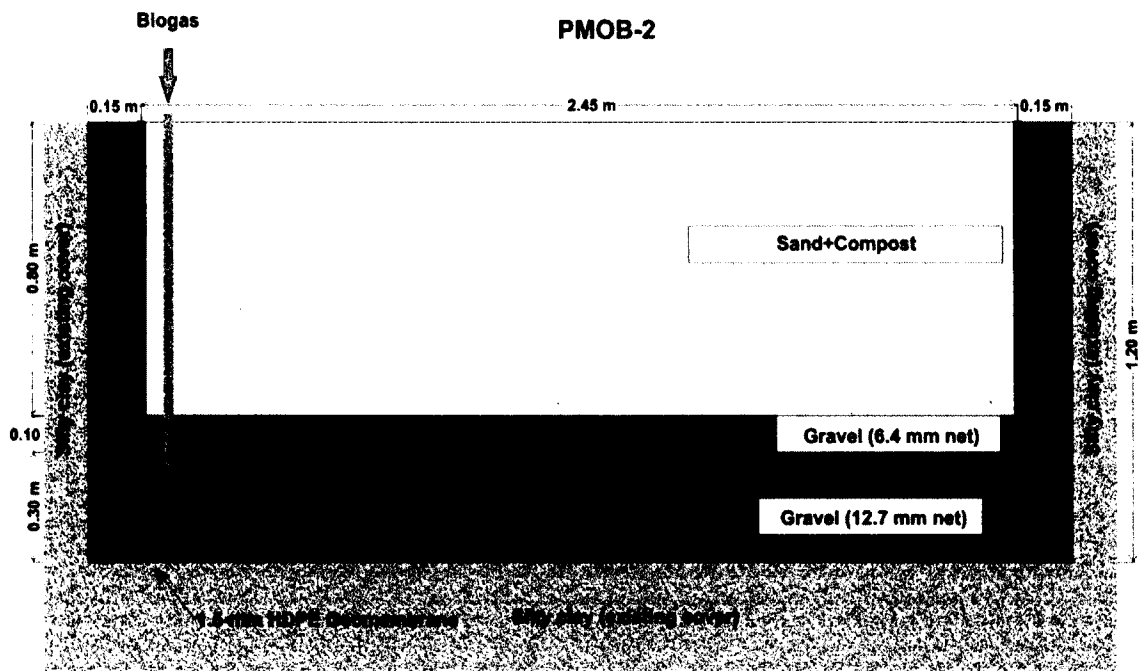


Figure 4-1: Profile of the PMOB 2.

4.2.2 Gas measurements

The evaluation of CH_4 oxidation was carried out during the 2012 monitoring campaign, i.e. from June to October. CH_4 emissions (CH_4 out, in $\text{g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) were measured at the surface of the PMOB 2 by the static chamber technique [Powelson *et al.*, 2006; Cabral *et al.*, 2010b]. The flux chamber utilized was constructed in stainless steel and measured 1,78 m (L) \times 1,18 m (W), with a resulting volume of 504 L. The chamber assembly consisted of a frame that was installed 0,10-m deep within the soil and sealed with bentonite, and a mobile cover equipped with a valve located at the top center through which the gas was sampled. The sealing between the frame and the mobile cover was assured by filling the u-edges of the frame with water (Figure 4-2).

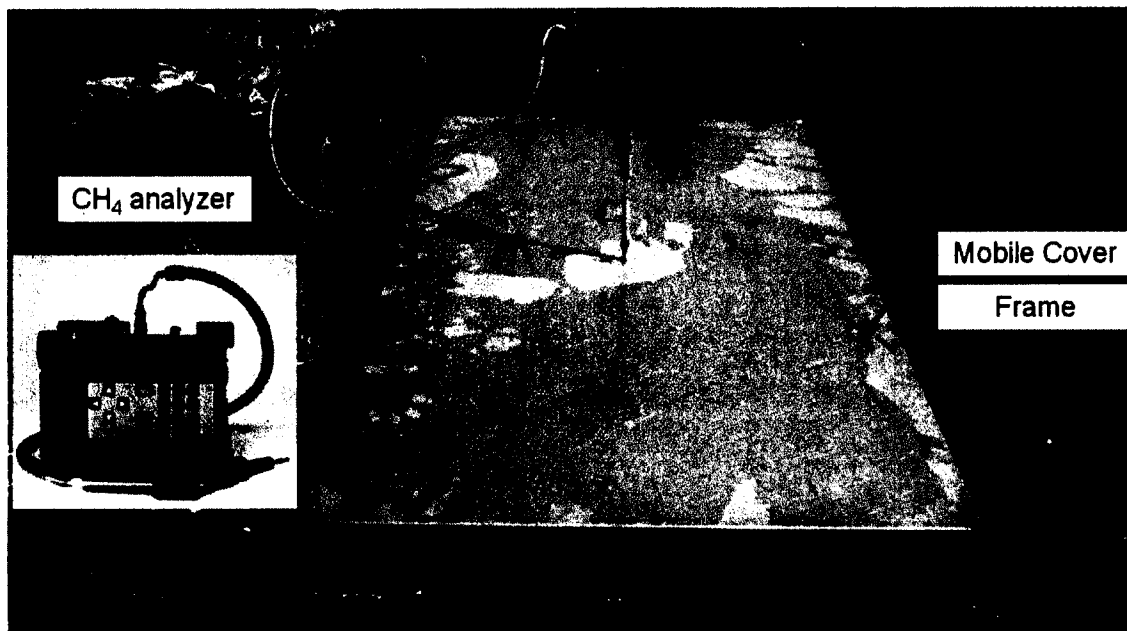


Figure 4-2 : Flux chamber.

CH₄ concentrations were measured using a portable flame ionization detector (TVA-1000B, Thermo Scientific). Concentrations of CH₄, CO₂ and O₂ were also measured at different depths within the soil of the PMOB 2 using a portable gas analyzer (Columbus Instruments Inc.). The percentage of oxidized CH₄, i.e. oxidation efficiencies, was calculated by the mass balance method, using CH₄ loading (CH₄ in), CH₄ emission data and the Equation 4-1 [Powelson *et al.*, 2006]:

$$f_{ox} = \left(1 - \frac{J_{outflux}}{J_{loading}} \right) \times 100 \quad (4-1)$$

where f_{ox} = fraction of CH₄ oxidized (CH₄ oxidation efficiency, %); $J_{outflux}$ = emitted CH₄ and $J_{loading}$ = loading CH₄, both in g CH₄ m⁻² d⁻¹. Finally, the difference between CH₄ loading and emitted CH₄ enabled to know the oxidation rates.

4.3 Results and discussion

4.3.1 CH₄ oxidation efficiencies

The results of methane loading (CH₄ in), methane emissions (CH₄ out), oxidation rates and oxidation efficiencies for the sampling dates of 2012 are shown in the Figure 4-3. One month prior the sampling campaign, the PMOB 2 was fed with biogas at flows starting at 1,0 and raised to 3,0 LPM, which correspond to 24,5 and 73,5 g CH₄ m⁻² d⁻¹, respectively. Such CH₄ loadings were applied for the adaptation of the methanotrophic bacteria within the substrate of the PMOB 2.

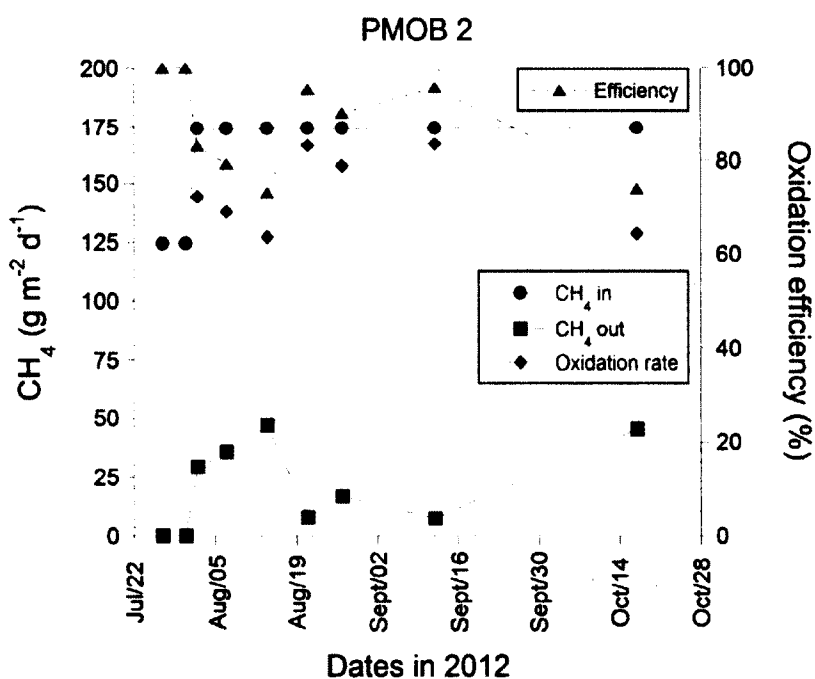


Figure 4-3 : CH₄ loading, emissions and oxidation efficiencies for the PMOB 2 in 2012.

Methane oxidation efficiencies averaged 87,8 % (standard deviation STD = 10,8 %) for n = 9 observations during the sampling dates of 2012. The CH₄ loading on July 27th and 31st were equal to 124,4 g CH₄ m⁻² d⁻¹ (5,0 LPM of biogas), while the CH₄ oxidation efficiencies obtained were close to 100 % (Figure 4-3). The CH₄ loading was then increased to 174,2 g

$\text{CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (7,0 LPM of biogas). As a result, the oxidation efficiencies decreased to 73 %, e.g. on Aug. 14th, 2012, which was the lowest oxidation efficiency of the monitoring period. The decrease in oxidation efficiency was probably caused by the incomplete adaptation of the methanotrophic bacteria to the sudden increase in loading. However, the CH_4 oxidation rate was far from being negligible ($127,1 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). From Aug. 21st to middle Sept. the performance improved, with oxidation efficiencies reaching values greater than 90 %; with corresponding oxidation rates varying from 157,4 to 166,8 $\text{g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Data from Oct. 17th shows that the CH_4 oxidation efficiency dropped again to 74 %, with the corresponding oxidation rate equal to $128,6 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. The decrease in CH_4 oxidation was probably caused, among other factors, by the arrival of cold spells. For example, on Oct. 17th the air temperature averaged 4,7 °C, whereas at a depth of 0,10 m it averaged 21,9 °C. These were the lowest temperatures of the 2012 sampling campaign. Previous studies performed on PMOB 2 [e.g. Capanema et Cabral, 2012] reported that under low temperature conditions, the oxidation efficiencies in the PMOB 2 decreased, as a result of a decrease in the microbial activity.

In general, atmospheric temperature remained between 4,7 and 26,6 °C, and within the soil of the PMOB 2, temperature conditions were higher, with values ranging from 21,9 to 46,4 °C. Higher temperatures were observed at the depth of 0,20 m (e.g. from 32,8 to the maximum value of 46,4 °C). Moisture content varied from 10,5 % to 66 % within the PMOB 2 substrate.

Typical gas profiles of the 2012 campaign are shown in the Figure 4-4. The first one (Figure 4-4a) was obtained on Sept. 12th, 2012 and illustrates how deep atmospheric air (i.e. O_2 and N_2) penetrated within the soil of the PMOB 2. This was caused by the warm and dry conditions prevailing at the site on the sampling date and preceding it. The significant amount of O_2 deep in the soil favored microbial oxidation throughout the substrate (oxidation efficiency close to 96 %).

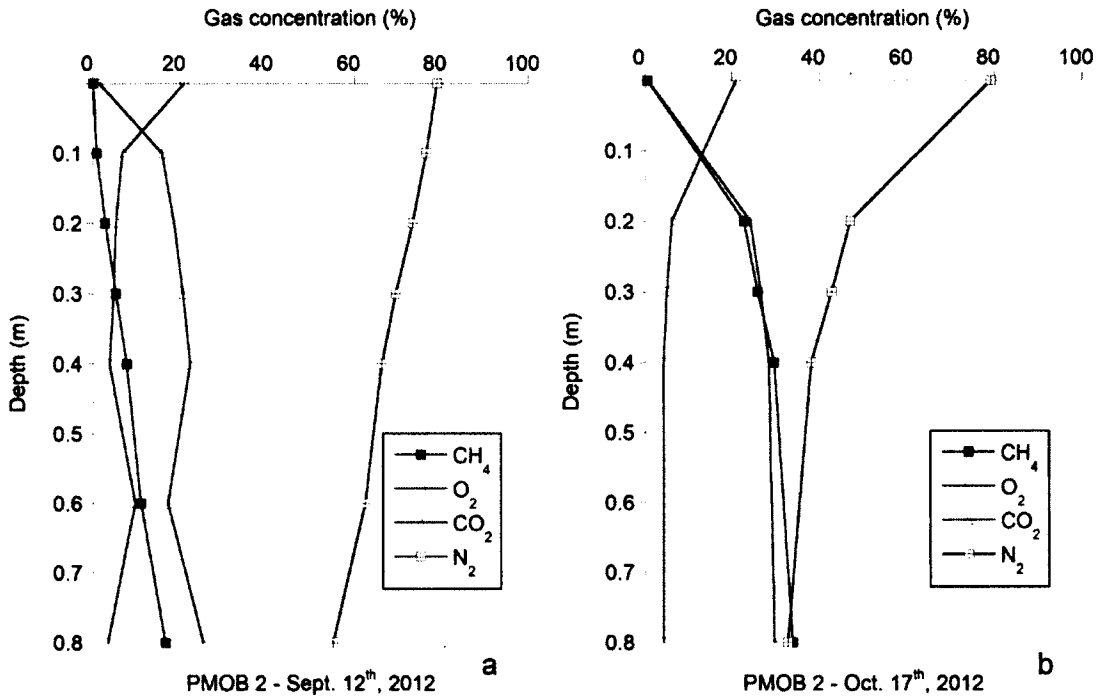


Figure 4-4 : Typical gas profiles obtained in the 2012 sampling campaign.

The second gas profile (Figure 4-4b) was obtained on Oct. 17th, 2012 when the oxidation efficiency was lower (~ 74 %). CH₄ and CO₂ concentrations were higher within the soil from 0,80 to 0,40 m. From 0,40 m to the surface, the CH₄ and CO₂ concentrations started to decrease steadily.

4.3.2 CH₄ oxidation rates

The maximum oxidation rate obtained in 2012 was 166,8 g CH₄ m⁻² d⁻¹, on Sept. 12th, with an associated oxidation efficiency of 95,8 %. Cabral *et al.*, [2010b] reported that the PMOB 2 reached maximum oxidation rates of 804 g CH₄ m⁻² d⁻¹, for a maximum CH₄ loading of 820 g CH₄ m⁻² d⁻¹ in 2008, whereas Roncato and Cabral [2012] obtained 576 g CH₄ m⁻² d⁻¹ a year later (2009), when the maximum CH₄ loading was 580 g CH₄ m⁻² d⁻¹. In 2010, the maximum oxidation capacity of the PMOB 2 reached 313 g CH₄ m⁻² d⁻¹, for a maximum CH₄ loading equal to 400 g CH₄ m⁻² d⁻¹, and in 2011 the maximum oxidation capacity was of 221 g CH₄ m⁻² d⁻¹.

d^{-1} for a maximum CH_4 loading of $250 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (2010 and 2011 data not reported yet) (Figure 4-5).

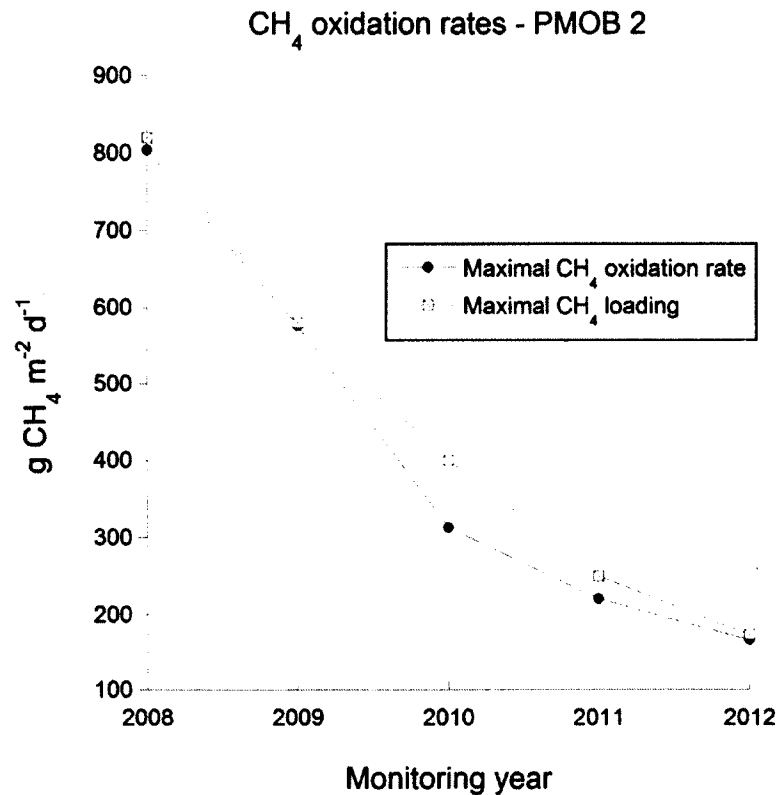


Figure 4-5 : Maximal CH_4 oxidation rates and CH_4 loadings for PMOB 2 from 2008 to 2012.

The apparent decrease in oxidation rate over the years is not related to a decrease in the capacity to oxidize CH_4 of PMOB 2. In fact, Cabral *et al.*, [2010b] hypothesize that the oxidation capacity could reach values greater than those obtained in 2008, when the maximum was $820 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. The problem was with the capacity of the dedicated well to provide biogas. Usually, towards the end of each sampling campaign, the valve controlling the biogas feeding system was totally open. The reduced capacity was a direct consequence of improvements made over the years to the biogas collection system in the vicinity of the experimental area.

The oxidation rates obtained in 2012 topped at $166,8 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, a value that was – again – limited by the capacity of the dedicated well to provide biogas. The maximum loading was

174,2 g CH₄ m⁻² d⁻¹ (i.e. 7,0 LPM of biogas), reached on Aug. 30th. After this date, the biogas feed valves remained totally opened but the loading did not vary significantly until the end of the 2012 sampling campaign.

The oxidation rates obtained in 2012 for the PMOB 2 were in the same order of magnitude of some oxidation rates reported elsewhere, which evaluated CH₄ oxidation in biocovers and biofilters [Humer et Lechner, 2000; Wilshusen *et al.*, 2004a]. In addition, the oxidation rates obtained far exceeds the calculated average methane loading, i.e. 28 g CH₄ m⁻² d⁻¹, applied to cover systems in several Waste Management landfills with gas collection systems in the U.S. and Canada (personal communication with Terry Johnson, Waste Management Inc.).

4.3.3 Consideration about the flux measurements

In 2012, the surface flux measurement protocol used by Cabral *et al.*, [2010b] was modified, with the adoption of a larger flux chamber (area = 2,1 m²). In previous monitoring years a smaller chamber (area = 0,19 m²) was employed. Given the fact that the flux quantification method included two sampling points on the surface of the PMOB 2, the measurements using the 0,19-m² chamber comprised 1,6 % of the total surface of the PMOB 2, whereas the 2,1-m² comprised 18 % of the total surface. Enlarging the measurement area is of interest considering the spatial variation of CH₄ emissions in landfills and the uncertainties during quantification using chambers. A study comparing methane flux data (in g CH₄ m⁻² d⁻¹) from the two different flux chambers is under way (data not presented herein).

4.3.4 Development of vegetation

The evolution of the vegetation over the years (from 2007 to 2012) is shown in Figure 4-6. In 2006, when the biocover 2 was constructed, almost no vegetation had developed on the surface. In 2007 and 2008, vegetation started to grow but was still sparse. It thickened from 2009 to 2012 (Figure 4-6). In 2011, top soil was placed on the final cover of the landfill in the

vicinity of the experimental plot. This favored vegetation growth not only in the sector, but also on PMOB 2. Indeed, it was observed that the vegetation became significantly more abundant.

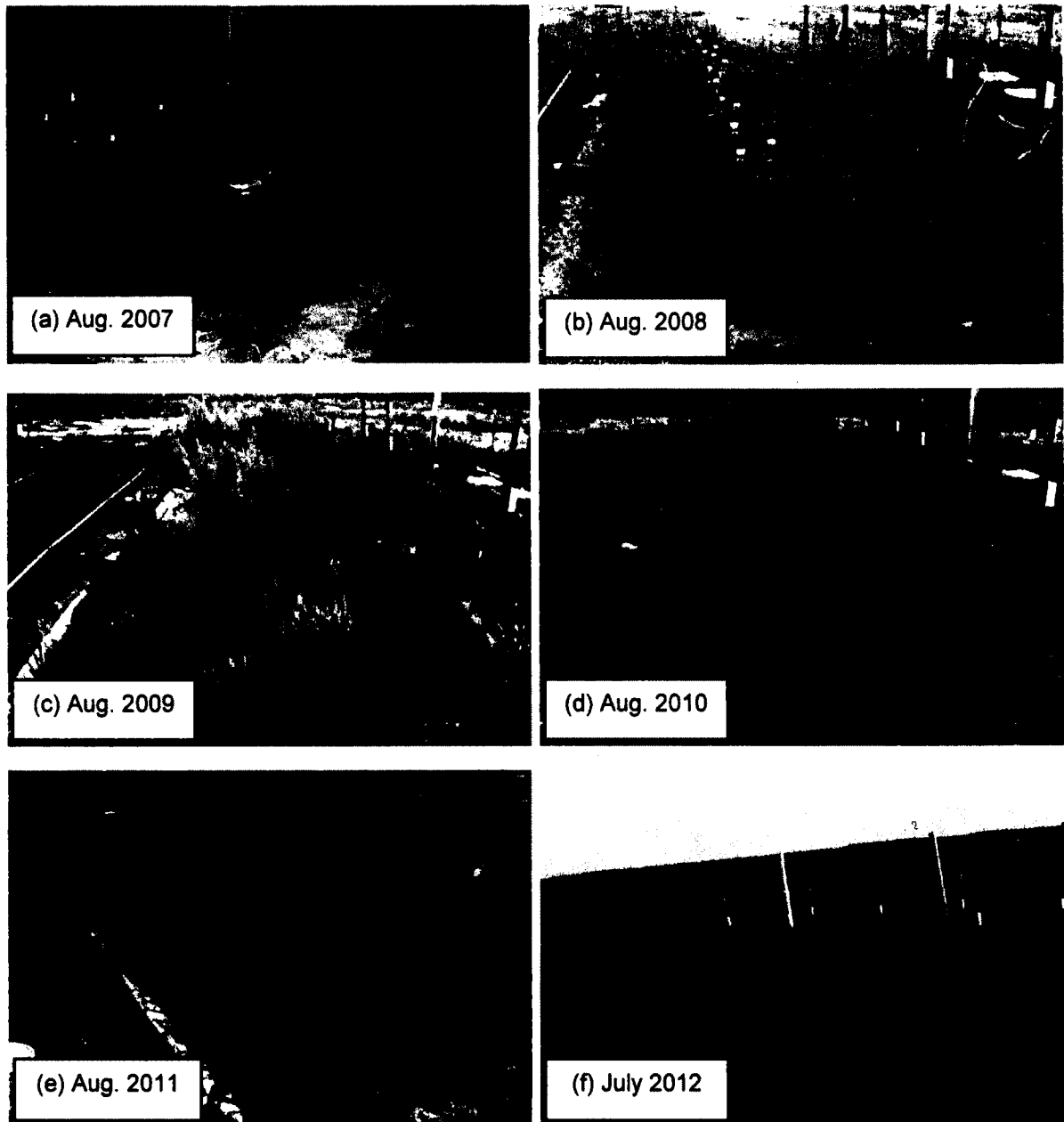


Figure 4-6: Evolution of the vegetation on the PMOB 2 from 2007 to 2012.

It has been shown that vegetation can increase the substrate porosity by the formation of secondary macropores in the rhizosphere and thus increase atmospheric O_2 penetration in the

soil. Furthermore, vegetation can potentially contribute to the evapotranspiration of water generated by the CH₄ oxidation process and precipitation [Huber-Humer et Lechner, 2003; Nagendran *et al.*, 2006; Bohn *et al.*, 2011]. The influence of vegetation on CH₄ oxidation is being investigated in a concomitant research project at the St-Nicéphore landfill that started in 2012 (preliminary results are reported in a companion paper by Ndanga et al in this conference proceedings – paper 214).

4.4 Conclusions

A passive methane oxidation biocover (PMOB 2) was assessed in terms of its capacity to oxidize the greenhouse gas CH₄ in actual field conditions at the St-Nicéphore landfill. Methane loadings and surface emissions enabled to calculate oxidation efficiencies by mass balance during the 2012 sampling campaign. CH₄ oxidation efficiencies were close to 100 % for a CH₄ loading of 124,4 g CH₄ m⁻² d⁻¹, and varied from 73 % to 95,8 % for a CH₄ loading of 174,2 g CH₄ m⁻² d⁻¹. The maximum oxidation rate obtained in 2012 was of 166,8 g CH₄ m⁻² d⁻¹, when the CH₄ loading was of 174,2 g CH₄ m⁻² d⁻¹.

High CH₄ oxidation rates, e.g. 804 g CH₄ m⁻² d⁻¹, according to Cabral *et al.*, [2010b], were obtained in the PMOB 2 during six years of monitoring, and the maximum oxidation rate may never been reached, because loading were limited by the capacity of the dedicated well to provide biogas.

The potential of CH₄ oxidation of the PMOB 2 can be associated with several conditions, including temperature and moisture content. The experience acquired with laboratory and field experiments also show that pattern of increase in methane loadings can also affect the final performance of a biocover or biofilter. A sudden increase in loading usually has a negative effect on the adaptation of methanotrophic bacteria, whereas a slow increase allows them the necessary time to adapt.

Acknowledgements

The first Author received financial support from a grant from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Waste Management (WM Quebec Inc.), under the collaborative research and development grant # CRD 379885-08.

CHAPITRE 5. Réduction d'odeurs de site d'enfouissement par des biorecouvrements à l'échelle pilote

Avant-propos

Titre : Reduction of Odours in Pilot-Scale Landfill Biocovers.

Auteurs et affiliation :

M. A. Capanema : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

H. Cabana : professeur agrégé, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

A. R. Cabral : professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date de soumission : 10 juillet 2013.

État de la soumission : en évaluation par le comité de lecture de la revue.

Revue : Waste Management.

Titre français : Réduction d'odeurs de site d'enfouissement par des biorecouvrements à l'échelle pilote.

Contribution au document :

Cet article traite du deuxième volet de cette recherche, soit l'évaluation de la dégradation d'odeurs et de composés soufrés réduits du biogaz dans quatre biorecouvrements expérimentaux de différentes configurations. L'article aborde les travaux réalisés de 2009 à

2012. Des paramètres physico-chimiques et météorologiques obtenus dans des conditions de terrain ont été considérés lors de cette évaluation, et un traitement statistique des données de concentration d'odeurs et de CSR a été présenté pour évaluer leur variation. De plus, les différences de concentration d'odeur et de CSR des gaz émis par chaque biorecouvrement ont été abordées dans l'article également. La contribution importante de cet article est l'enrichissement de la base de données sur les concentrations d'odeurs (et le potentiel de réduction de ces concentrations) obtenues par la technique d'olfactométrie dynamique, puisque peu d'études concernant l'abattement d'odeurs de sites d'enfouissement ont été réalisées à l'aide de cette technique jusqu'à présent.

Résumé français : Les mauvaises odeurs générées dans des sites d'enfouissement de déchets représentent un souci environnemental et social. La présente étude pluriannuelle a documenté l'abattement d'odeurs et de composés soufrés réduits (CSR) sur quatre biorecouvirements expérimentaux installés sur le recouvrement final du site d'enfouissement de St-Nicéphore (Canada). La performance des biorecouvirements a été évaluée selon la réduction des concentrations d'odeurs et de CSR du biogaz brut, prélevé sur un puits de biogaz, par rapport aux gaz émis à la surface des biorecouvirements. Les analyses d'odeur ont été réalisées à l'aide de la méthode sensorielle d'olfactométrie, tandis que celles de CSR ont suivi la méthode de fluorescence par impulsion. La grande différence (de 2 à 5 ordres de grandeur) entre le biogaz brut et les gaz émis à la surface a résulté à des efficacités proches de 100 % pour toutes les analyses réalisées. Concernant les concentrations de CSR, les efficacités ont été toutes supérieures à 95 %. L'influence de l'infiltration d'eau sur les concentrations d'odeurs a été documentée également. On a observé que les concentrations d'odeurs ont été plus faibles lorsque la précipitation accumulée de 48 heures était plus grande.

Abstract: Unpleasant odours generated from waste management facilities represent an environmental and societal concern. This multi-year study documented odour and reduced sulfur compound (RSC) abatement in four experimental landfill biocovers installed on the final cover of the Saint-Nicéphore landfill (Canada). Performance was evaluated based on the reduction in odour and RSC concentrations between the raw biogas collected from a dedicated well and the emitted gases at the surface. Odour analyses were carried out by the sensorial technique of olfactometry, whereas RSC analyses followed the pulse fluorescence technique. The large difference (2 to 5 orders of magnitude) between raw biogas and emitted gases resulted in odour removal efficiencies of close to 100 % for all observations. With respect to RSC concentrations, abatement efficiencies were all greater than 95 %. The influence of water infiltration on odour concentrations was documented and showed that lower odour values were obtained when the 48-hour accumulated precipitation prior to sampling was higher.

Keywords: odour abatement, reduced sulfur compound, biocover, landfill.

5.1 Introduction

The anaerobic decomposition of organic wastes within landfills generates a biogas which is composed of 50 to 60 % methane (CH₄), 40 to 50 % carbon dioxide (CO₂) – two important greenhouse gases (GHG) – and trace concentrations (< 1 %) of odorous gases, such as sulfur compounds and volatile organic compounds (VOC) [IPCC, 2007; Ducom *et al.*, 2009].

Unpleasant odours generated from waste management facilities (WMF) represent an environmental and societal concern because they negatively affect the quality of life of the surrounding population, particularly if the landfill is located relatively close to crowded areas, as is the case with several landfills in China [He *et al.*, 2011]. The main environmental and societal impacts of odour emissions are: reduction of quality of life, decreases in local property values; a population which becomes more sensitive to and less tolerant of odours, potentially leading to odour complaints, and risks to workers' health associated with the toxicity of some odorous compounds. In addition, the public is concerned about the unknown

effects of long-term exposure to landfill emissions [Sironi *et al.*, 2005; Scheutz *et al.*, 2008; USEPA, 2008; He *et al.*, 2011].

Landfill odour emissions vary according to meteorological conditions (e.g. atmospheric pressure and temperature) and within different sectors of the landfill. For example, odour concentrations (in odour unit per cubic meter, OU m⁻³) of 120, 240 and 320 OU m⁻³ have been reported for final covers, daily covers and in the air, respectively; whereas for raw landfill biogas, odour concentrations were quite high, with values between 250 000 and 1 200 000 OU m⁻³ [Sironi *et al.*, 2005; Micone et Guy, 2007; Capelli *et al.*, 2008].

Reduced sulfur compounds (RSC) are odorous compounds found in landfill biogas [Sironi *et al.*, 2005; Ducom *et al.*, 2009]. The main RSCs are: hydrogen sulfide (H₂S), methyl mercaptan (CH₃SH), dimethyl sulfide (DMS, (CH₃)₂S), carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS₂) and dimethyl disulfide (DMDS, (CH₃)₂S₂). H₂S has the characteristic smell of rotten eggs and is one of the main odorous compounds in landfill biogas. In addition, it is the most abundant (~ 80 %) among sulfur compounds [Hurst *et al.*, 2005; Kim, 2006; Lee *et al.*, 2006; Ducom *et al.*, 2009].

Landfill sites have to comply with odour concentration and/or odour emission limits established by local regulations. The emissions can be controlled by gas recovery systems, daily covers, final covers, and masking and neutralizing techniques. However, it has been shown that gas recovery and final covers are not 100 % efficient. In fact, gas recovery efficiencies can vary from 50 to 85 % [Lombardi *et al.*, 2006; Spokas *et al.*, 2006; Manfredi *et al.*, 2009]. Final cover integrity can be compromised by erosion caused by intense rainfall and differential settlement of the waste mass, the results of which are localized cracks or hotspots that facilitate release of biogas directly to the atmosphere as fugitive emissions [Lee *et al.*, 2006].

Management practices that could mitigate odour emissions are extremely important in connection with the social acceptance and environmental sustainability of waste management facilities. Thus, landfill biocovers constitute an effective alternative for odour abatement. A

biocover, which is part of a landfill final cover, optimizes the development and activity of ubiquitous microorganisms that can oxidize CH₄ (into CO₂), and some VOCs and sulfur compounds that are found in landfill biogas [Iranpour *et al.*, 2005; IPCC, 2007]. In addition, physical-chemical reactions, such as adsorption and absorption, can take place in the biocover soils, thereby reducing their concentrations in the gas emitted to the atmosphere [Cooper et Alley, 2002; Ducom *et al.*, 2009; He *et al.*, 2011]. The potential of odour abatement within landfill biocovers is high, with odour removal efficiencies of 70 to 100 % having been reported [Hurst *et al.*, 2005; Iranpour *et al.*, 2005]. Solan *et al.*, [2010] obtained odour abatement of 50 % in a 0,20-m deep alternative daily cover constructed with demolition and construction wastes and woodchips.

A great number of studies about landfill biocovers have focused on the biotic oxidation of CH₄ [Stern *et al.*, 2007; Huber-Humer *et al.*, 2008; Scheutz *et al.*, 2009; Capanema et Cabral, 2012]. However, few studies have documented odour abatement and among those treating the subject, few have used the sensorial method of olfactometry. This study documented the odour removal in four experimental biocovers under actual field conditions by olfactometry and RSC analyses. The four biocovers were constructed at the Saint-Nicéphore landfill (Quebec, Canada) and monitored during four years (2009 to 2012). Biocover performances (or efficiencies) were calculated based on the reduction in odour and RSC concentrations between the raw biogas collected from a dedicated biogas well and the emitted gas at the surface of the field plots. Biogas loading, atmospheric pressure, temperature, precipitation and degree of water saturation (S_r) were the main parameters monitored during the study period.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Field plots

This study is part of a multidisciplinary research project that started in 2006, and whose initial goal was to evaluate the microbial oxidation of the greenhouse gas CH₄ using biocovers in actual field conditions [details in Cabral *et al.*, 2010a; Capanema et Cabral, 2012]. Overall,

eight field plots (i.e. experimental biocovers) – namely biocovers 1B, 2, 3B and 4, and field columns (FC) 1, 2, 3 and 4 – were constructed and monitored at the Saint-Nicéphore landfill (Quebec, Canada). In 2009, odour and reduced sulfur compound abatement started to be evaluated. The present study was carried out on four field plots (biocovers 1B and 2, and FC 2 and FC 4 – Figure 1-2), the characteristics of which are presented in Table 5-1. Samples were collected during the 2009 to 2012 sampling campaigns.

Biocover 1B measured 2,45 m (W) × 9,45 m (L). Its configuration included, from the bottom up, a 1,90-m gas distribution layer (GDL) of 12,7-mm clean gravel, a 0,50-m transitional layer of 6,4-mm gravel and a 0,30-m substrate layer (Figure 5-1). The latter consisted of one volume of a mixture of sand and compost (1:5 v/v) mixed with one volume of 6,4-mm gravel, with a resulting organic matter content of 7,2 % $\text{g}_{\text{o.m.}}/\text{g}_{\text{dry soil}}$, a density (ρ_d) of 1 500 kg m^{-3} and a total porosity of 48 % (Table 5-1). Biocover 1B can also be considered as a biowindow, given that, for its construction, the final cover was excavated down to the waste mass, and it was constructed using higher permeability material to facilitate gas transport and promote CH_4 oxidation. As a consequence, the biogas loading could not be controlled (or monitored) for this particular field plot.

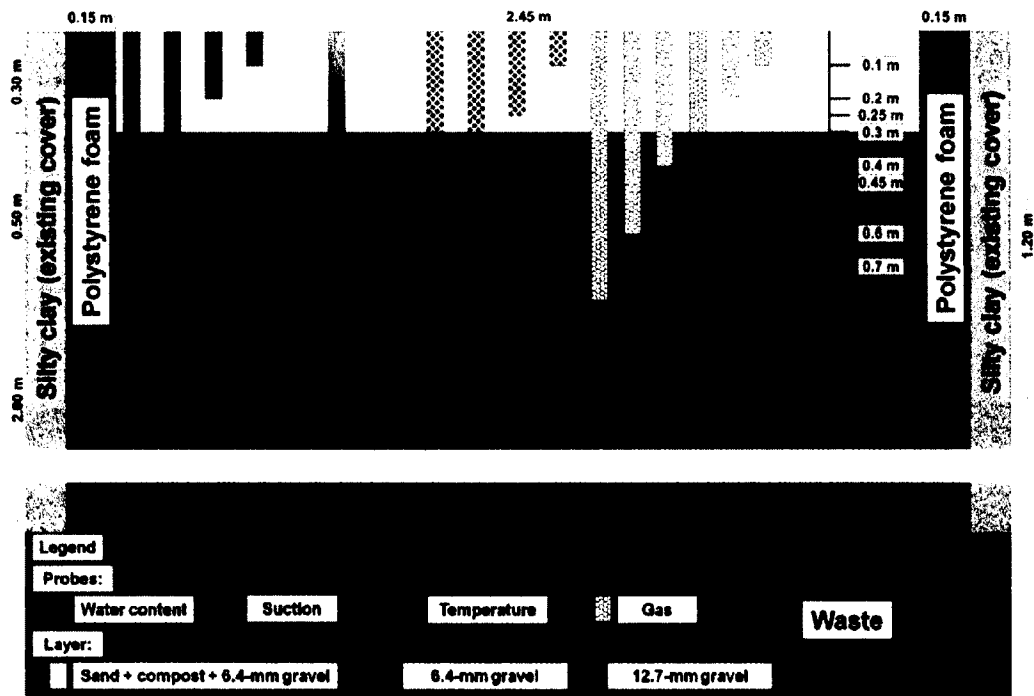


Figure 5-1 : Configuration and instrumentation of Biocover 1B.

Table 5-1: Characteristics of the field plot substrates.

Field plot	Substrate	Thickness (m)	Organic matter content (% g _{o.m.} /g _{dry soil})	Density (kg m ⁻³)	Total porosity (%)
Biocover 1B	Mixture of sand-compost and gravel	0,30	7,2	1 500	48
Biocover 2	Mixture of sand-compost	0,80	20,0	700	64
Field column 2	Top soil	0,15	5,7	1 209	52
	Sand	0,30	0,8	1 611	41
Field column 4	Mixture of top soil and compost	0,075	9,4	n.d. ^a	n.d. ^a
	Top soil	0,075	6,0	1 285	52
	Sand	0,30	0,7	1 526	41

^a n.d.: not determined.

Biocover 2 measured 2,45 m (W) × 9,45 m (L). Its configuration included, from the bottom up, a 0,30-m gas distribution layer of 12,7-mm clean gravel, a 0,10-m transitional layer of 6,4-mm gravel and a 0,80-m substrate layer (Figure 5-2). Its substrate consisted of the same mixture of sand and compost used in biocover 1B and had an organic matter content of 20 % g_{o.m.}/g_{dry soil}, a density (ρ_d) of 700 kg m⁻³ and a total porosity of 64 % (Table 5-1). Biocover 2 was fed with biogas from a dedicated well installed near the field plots. The amount of biogas provided to the plots was controlled by means of a valve (with the exception of biocover 1B), and the flow was measured using a flow meter (Cole Parmer Co). Biocovers 1B and 2 were insulated from the silty soil constituting the final cover by a 1,5-mm HDPE geomembrane (impermeabilization) and 0,15-m polystyrene panels. This insulation prevented lateral migration of moisture due to temperature gradients. In addition, the two biocovers were subdivided into four sections along their main axis. In each, temperature (TMC20-HD; coupled HOBO U12 data loggers from Onset) and water content (ECH2O EC-5; connected to Em50 loggers from Decagon) were continuously monitored at several depths (e.g. 0,10 m).

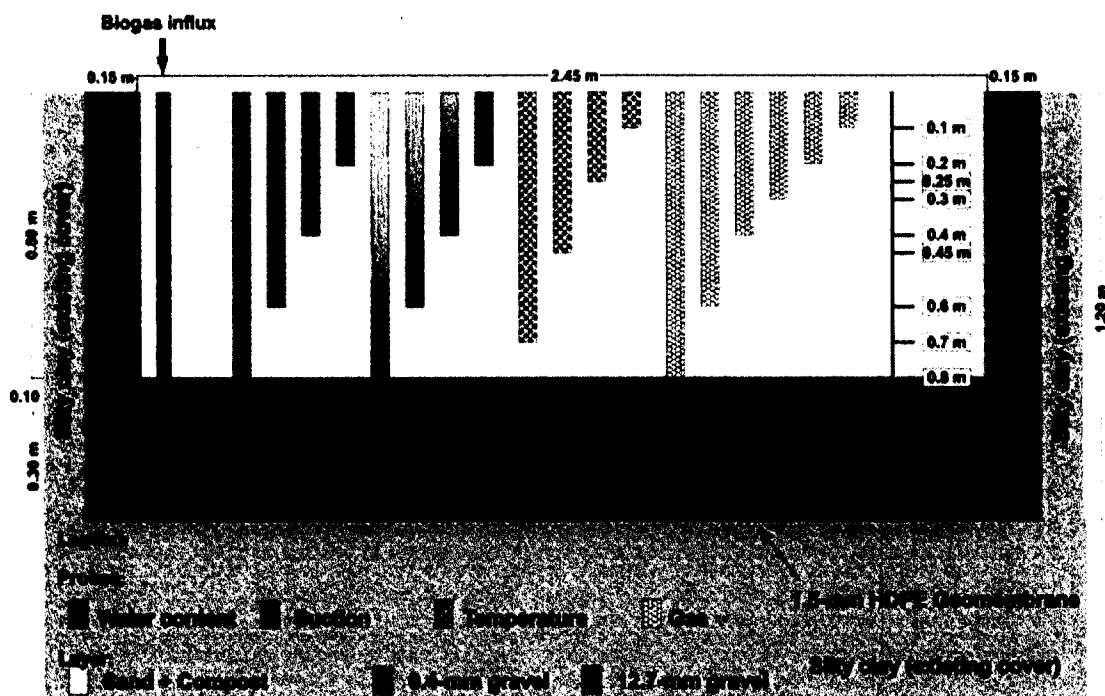


Figure 5-2 : Configuration and instrumentation of Biocover 2.

Field columns 2 and 4 measured 0,90 m × 0,90 m. Their configuration included, from the bottom up, a 0,10-m gas distribution layer of 12,7-mm clean gravel, a transitional layer of a fine wire mesh (to avoid fine grains from clogging gravel pores) and a 0,45-m substrate layer. The substrate of FC 2 consisted of a 0,30-m sand layer covered with a 0,15-m top soil layer, whereas the substrate of the FC 4 consisted of a 0,30-m sand layer covered with a 0,075-m top soil layer and a 0,075-m superficial layer of top soil enriched with compost (Figure 5-3).

The substrate layer of both FC 2 and FC 4 was instrumented with temperature (TMC20-HD; coupled HOBO U12 data loggers from Onset) and water content (ECH2O EC-5; connected to Em50 loggers from Decagon) probes. Field columns 2 and 4 were fed with biogas provided by the same dedicated well used for biocover 2, and the flow was measured using a flow meter (Gilmonts Instruments Inc.). These field columns were constructed on the surface of the final cover, and insulated from the outside environment, i.e. the atmospheric air, by PVC panels and a 0,30-m layer of silty sand soil, the same that was used in the final cover of the site. The insulation aimed to simulate the installation of the field columns within the final cover, and to diminish the influence of changes in atmospheric temperature directly on the deeper layers of

the field columns. Finally, weather information, such as atmospheric temperature and precipitation, was continuously recorded by a weather station installed at the landfill site.

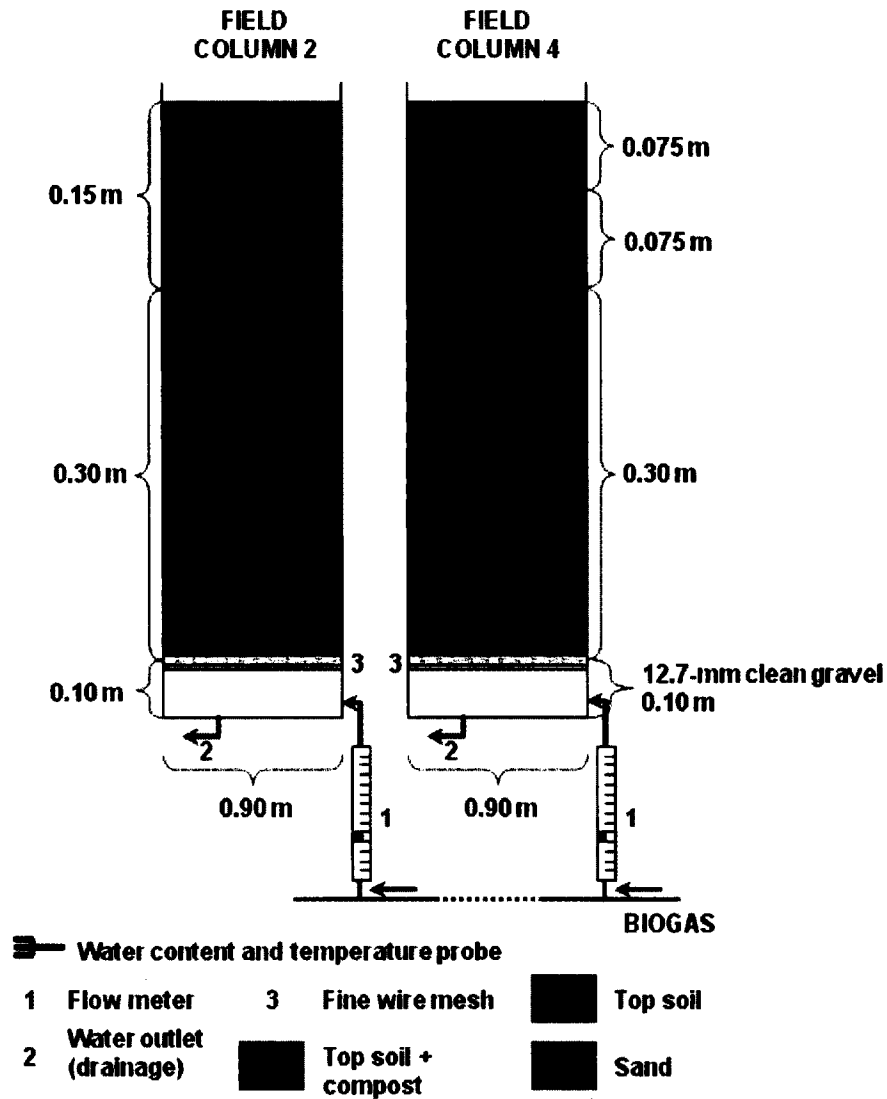


Figure 5-3 : Configuration and instrumentation of FC 2 and FC 4.

5.2.2 Gas sampling

Odour removal efficiencies were evaluated by using the odour concentrations from the raw and emitted biogas. Odour samples were collected in Tedlar® (polyvinyl fluoride, PVF) and

Nalophan[®] (polyethylene terephthalate, PET) bags. These materials are suitable for odour analyses as they do not react (i.e. they are chemically inert) with the sample compounds [Nielsen et Jonsson, 2002; AFNOR, 2003; Beghi et Guillot, 2008]. Tedlar bags are reusable and had to be preconditioned prior to gas collection, thereby ensuring elimination of any residual odorous compound. The bags were flushed for 48 hours with an odour-free gas (filtered air) in the laboratory (temperature = 21 °C). They were emptied immediately before leaving for the field for sample collection.

For biocovers 1B and 2, from 2009 to 2011, a volume of 60 to 120 L of emitted gas was collected on the surface from inside a 0,93-m² rectangular Plexiglas[®] (polymethyl methacrylate, PMMA) flux chamber. Its frame was installed 0,15-m-deep within the biocover and the perimeter was sealed with bentonite. Its cover was equipped with a valve, while Teflon (polytetrafluoroethylene, PTFE) tubing and stainless steel fittings were used to connect the flux chamber to the bag. The emitted gas was sampled using a peristaltic pump (from Cole-Parmer), whose flux was set to a value equal to the average CO₂ and CH₄ surface fluxes. This average was calculated based on a large data base of CH₄ and CO₂ emission measurements. The details of CH₄ and CO₂ emission measurements are described in Cabral *et al.*, [2010b] and Roncato and Cabral [2012]. In 2012, for biocover 2 and field columns 2 and 4, a volume of 30 L of emitted gas was collected using a stainless steel chamber (Consumaj Inc.).

In addition to gas collection, CH₄ surface scans were performed on a weekly basis on biocovers 1B and 2 using a portable FID (TVA 1000B, Thermo Scientific). This enabled identification of any localized biogas hotspots that might bias the evaluation of odour abatement efficiency of the biocover. The scan procedure is detailed in Roncato and Cabral [2012].

For the RSC analyses, 10-liter samples were collected on the surface in metalized Teflon[®] FEP (fluorinated ethylene propylene) bags. These bags were preconditioned by flushing them with an odour-free gas for 24 hours in the laboratory. For biocovers 1B and 2, sample collection followed the same procedure described for odour sampling. For FC 2 and FC 4, the

emitted gas was collected from inside a 0,80-m² flux chamber that covered the entire surface of the columns. This flux chamber consisted of a frame installed on the edges of the field column. To avoid infiltration of atmospheric air, the frame was sealed with silt along its perimeter. A valve on the top allowed for sample collection at a controlled flow using a peristaltic pump.

Raw biogas samples were collected from the dedicated biogas well for both odour and RSC analyses. As it presented high odour concentrations, raw biogas had to be diluted 65 to 300 times in filtered air prior to olfactometric analyses. A volume of 30 to 60 L of diluted raw gas was collected for the odour analyses, while for the RSC analyses, 10-liter samples were collected.

For the odour analyses, each sample of raw and emitted gas was paired with a field blank consisting of filtered air that was collected in a similar bag. In addition, the field blank bags were prepared by following exactly the same procedure as their respective gas samples. The main objective of having field blanks was to detect any contamination other than that present in the tested gas samples. Odour concentrations from emitted and raw biogas were corrected by subtracting the odour concentration from the respective field blank.

5.2.3 Odour analyses

The odour analyses followed the European olfactometry standard EN 13725 [AFNOR, 2003]. From 2009 to 2011, the analyses were carried out using a dynamic dilution olfactometer (Odile, Odotech Inc.). In 2012, this olfactometer was no longer available and the analyses were performed using an Onose-8 olfactometer (Consumaj Inc.). The odour concentration was evaluated in odour unit per cubic meter (OU m⁻³) according to the olfactive sensitivity of a certified panel formed of 4 to 8 individuals. Panel certification was carried out prior to the odour analyses to select individuals who are able to evaluate odour samples, according to their sensitivity to a standard compound, i.e. n-butanol. In accordance with the certification, the individual threshold to the n-butanol had to be between 20 and 80 ppb [AFNOR, 2003].

During the odour analyses, the certified panel tested different dilutions of the collected sample in an odour-free gas (filtered air). The odour concentration was subsequently obtained from the number of dilutions required to reach the detection threshold of the sample. The detection threshold is the dilution factor at which 50 % of a population detects the odour and 50 % does not detect it.

5.2.4 Reduced sulfur compound analyses

Reduced sulfur compounds were analyzed by the pulse fluorescence technique using a thermal oxidizer (Thermal Oxidizer Model CDN-101, CD Nova Inc.) coupled with a SO₂ analyzer (Pulsed Fluorescence SO₂ Analyzer Model 43i, Thermo Scientific). First, the SO₂ present in the collected sample was eliminated through a heated SO₂ scrubber, transforming SO₂ into O₂. Then, the other sulfur compounds were reduced into SO₂ in a thermal oxidizer at high temperature (850 °C). Finally, SO₂ resulting from this conversion was measured in ppb of equivalent SO₂.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Raw biogas

A statistical summary of the results of odour and RSC concentrations from raw and emitted gases is presented in Table 5-2. Odour concentrations in raw biogas ranged from 640 000 to 4 000 000 OU m⁻³ and averaged 2 100 000 OU m⁻³. The standard deviation (STD) was equal to 950 000 OU m⁻³ for 22 observations. The 95 percent confidence interval estimate on odour concentrations from raw biogas extended from 1 700 000 to 2 500 000 OU m⁻³. Despite the skewed behavior of odour concentrations from raw biogas, the difference was not significant for the 2011 and 2012 sampling campaigns ($p > 0,05$). For example, in 2011, the average odour concentration was 2 800 000 OU m⁻³ (STD = 600 000 OU m⁻³, $n = 10$); whereas in 2012, odour concentrations averaged 2 300 000 OU m⁻³ (STD = 810 000 OU m⁻³, $n = 5$).

Large variations in odour concentrations in raw biogas have been found in other studies. For example, Capelli *et al.*, [2008] obtained odour concentrations varying from 250 000 to 1 000 000 OU m⁻³ in an Italian landfill.

Table 5-2: Statistical summary of odour and reduced sulfur compound data.

Field Plot	Parameter	Sampling period	n	Avg.	STD	Min.	Max.	95% confidence interval
Biocover 1B	Odour	08/2009-08/2011	12	2 200	1 100	880	4 700	1 400 - 2 900
	RSC	08/2011	11	90	110	4	290	45 - 300
Biocover 2	Odour	08/2011-10/2012	10	660	910	30	3 100	300 - 2 000
	RSC	10/2012	16	30	50	2	170	20 - 80
Field column 2	Odour	07-10/2012	5	30	30	0	80	0 - 70
	RSC	08-10/2012	4	15	20	3	40	n.d. ^b
Field column 4	Odour	07-10/2012	5	30	8	20	40	20 - 40
	RSC	08-10/2012	9	50	60	3	190	20 - 200
Raw biogas	Odour	08/2009-10/2012	22	2 100 000	950 000	640 000	4 000 000	1 700 000 - 2 500 000
	RSC	08/2011-10/2012	22	21 000	29 000	1 300	130 000	13 000 - 39 000

^a Odour in OU m⁻³ and RSC in ppb of eq. SO₂

^b n.d.: 95 % confidence interval not determined because n < 5

RSC concentrations in raw biogas averaged 21 000 ppb, and concentrations ranged from 1 300 to 130 000 ppb. The standard deviation of 29 000 ppb was higher than the average for the n = 22 observations. For several RSCs (e.g. H₂S, CH₃SH, DMS, CS₂ and DMDS), the standard deviations were higher than the averages. Such a significant variation can be partly attributed to the fact that RSC generation (e.g. H₂S) is not homogeneous within the waste mass [Kim, 2006; Lee *et al.*, 2006]. The 95 percent confidence interval estimate on RSC concentrations from raw biogas extended from 13 000 to 39 000 ppb. The range of the RSC concentrations obtained in this study is comparable to, and in the same order of magnitude of, other studies that analyzed some sulfur compounds. For example, Ducom *et al.*, [2009], Lee *et al.*, [2006] and Kim [2006] measured concentrations of 100 000 to 2,1 × 10⁶ ppb of H₂S; 577 to 164 000 ppb of CH₃SH; and 395 to 30 000 ppb of DMS.

With respect to field blanks, odours originate from the materials of the bags and tubing. In this study, they averaged 100 OU m⁻³ (STD = 90 OU m⁻³). In spite of thorough preparation before

gas collection, i.e. ventilation with odour-free air (in the case of Tedlar bags), low odours were released by these materials during sampling and transport. According to the panelists, the odours from field blanks could be associated with plastic, which was totally different – and less offensive – than the raw and emitted gases that were evaluated. Thus, it indicates that there was no important contamination of blanks with outer gases from the landfill site.

5.3.2 Biocover 1B

Figure 5-4, shows odour concentrations in the raw and emitted gases, and odour removal efficiencies obtained for each sampling date for biocover 1B. This experimental biocover had the highest odour concentrations in emitted gas in comparison to the other field plots (Figure 5-4). The average odour concentration was 2 200 OU m⁻³, and the minimum and maximum concentration values were 880 and 4 700 OU m⁻³, respectively. The standard deviation was equal to 1 100 OU m⁻³ for n = 12 observations, and the 95 percent confidence interval estimate on odour concentrations extended from 1 400 to 2 900 OU m⁻³ (Table 5-2). Large differences (3 to 4 orders of magnitude) in odour concentrations between the raw biogas and the emitted gas at biocover 1B resulted in removal efficiencies close to 100 % for all the sampling dates, from 2009 to 2011.

Analyses of reduced sulfur compounds were carried out in August and September of 2009 and 2011. The concentrations obtained for the emitted gas at the surface of biocover 1B averaged 90 ppb, with minimum and maximum values of 4 to 290 ppb, respectively (STD = 110 ppb for n = 11 observations, Table 5-2). The 95 percent confidence interval estimate on RSC concentrations from biocover 1B extended from 45 to 300 ppb. The values obtained in this study were in the same order of magnitude as H₂S values measured by Lee *et al.*, [2006] (3 to 4 000 ppb) in the air at different landfills. The reduction in the RSC concentrations between the base of the biocovers and their surface (Table 5-2) resulted in 95,5 to 100 % removal efficiencies.

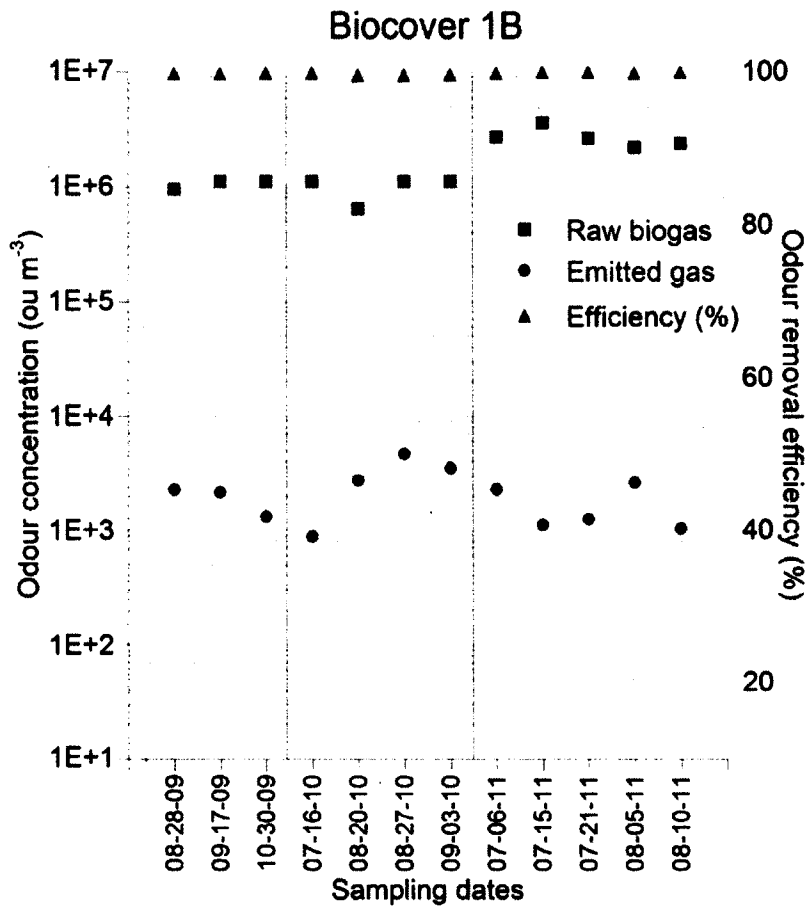


Figure 5-4: Odour concentrations and removal efficiencies of biocover 1B.

Considering the high efficiencies in odour and RSC removal obtained in this study, any attempt to correlate the two would not be as meaningful as in a case where a wide range of efficiencies were obtained. In addition, there is an important variability in the values of the two parameters (high standard deviations, Table 5-2) and the number of comparable values (i.e. from samples collected on the same dates) was limited.

Meteorological conditions (e.g. atmospheric pressure, 48-hour accumulated precipitation and temperature) are presented in Table 5-3 for each sampling date of biocover 1B. Temperature conditions fluctuated between 7,1 and 25,5 °C at the surface and from 5,7 to 40,4 °C at a depth of 0,10 m during collection of odour samples for the 12 sampling dates (Table 5-3). Temperatures within the biocover were usually higher than atmospheric temperature because of the exothermic reactions occurring due to microbial activity within the substrate, and the

relatively warm temperature of the raw biogas. According to some studies [e.g. Kennes et Thalasso, 1998; Delhomenie et Heitz, 2005], the suitable range of temperatures for the microbial activity in biofilters is between 25 and 40 °C. The atmospheric pressure varied from 98,9 to 102,3 kPa during the 12 gas sampling dates from 2009 to 2011, and the degree of water saturation (S_r) varied from 50 to 70 % within the soil of biocover 1B. The fact that S_r remained well below 85 % indicates that air in the pores of the biocover were far from being occluded [Burnotte *et al.*, 2005].

Table 5-3: Meteorological conditions for the odour sampling dates of biocover 1B.

Field plot	Sampling dates	Atmospheric pressure (kPa)	48-h. accumulated precipitation (mm)	Temperature (°C)	
				Surface	0,10 m
Biocover 1B	08-28-09	101,7	0,0	12,2	25,0
	09-17-09	102,3	0,0	10,8	20,7
	10-30-09	101,9	0,0	7,1	5,7
	07-16-10	100,8	0,0	25,5	28,3
	08-20-10	100,9	0,2	17,8	26,5
	08-27-10	101,0	1,0	16,3	27,1
	09-03-10	100,3	4,0	24,2	36,4
	07-06-11	100,0	4,8	20,5	30,5
	07-15-11	100,4	2,2	23,8	33,1
	07-21-11	99,3	0,0	25,4	40,4
	08-05-11	100,3	0,4	24,6	30,4
	08-10-11	98,9	17,6	21,9	27,9

The minimum and maximum odour concentrations for biocover 1B were obtained on July 16 and Aug. 27, 2010 respectively (Figure 5-4), with the maximum value being nearly 5 times greater than the minimum. As indicated in Table 5-3, meteorological conditions such as atmospheric pressure, precipitation and temperature were quite similar for these dates. The degrees of water saturation were also similar (e.g. 70 and 67 % at a depth of 0,10 m, respectively). Consequently, the large disparity could not be caused by changes in external conditions or pore occlusion by water. One possible explanation for the disparity in odour values was that the higher odour values were associated with higher surface fluxes. In fact, during a scanning procedure performed the week after July 16, a leak was detected on biocover 1B and promptly sealed. CH₄ and CO₂ surface fluxes increased accordingly and were

much higher on Aug. 27 than on July 16 (data not presented herein). An increase in biogas loading (not measured in the case of biocover 1B) could also explain the increase in odour concentration value. It has been reported that high fluxes of biogas can disturb the development of vegetation in landfill soils by asphyxiating roots (depletion of O₂) in the rhizosphere zone and by the presence of some toxic compounds at trace concentrations [e.g. Chan *et al.*, 1991; El-Fadel *et al.*, 1997]. The vegetation was thick and abundant on July 16, whereas on Aug. 27 it was sparser and drier.

Higher odour and RSC concentrations measured at the surface of biocover 1B in comparison with the other field plots can be attributed, among other reasons, to the fact that this biocover was constructed directly on the waste mass, as described in section 5.2.1. It could be considered a constructed hotspot. Therefore, high biogas loadings reached the biocover leading to high concentrations of odour and reduced sulfur compounds at the surface. In addition, the substrate layer of this plot was thinner (0,30 m) and constituted of coarser soils. Both thickness and size of voids affect the residence time of biogas, i.e. the time during which biogas is in contact with the substrate.

5.3.3 Biocover 2

The average odour concentration in the emitted gas from biocover 2 was 660 OU m⁻³, with a minimum concentration of 30 OU m⁻³ and a maximum concentration of 3 100 OU m⁻³. Odour concentration values were rather scattered, and the standard deviation was bigger than the average (STD = 910 OU m⁻³) for n = 10 observations. The 95 percent confidence interval estimate on odour concentrations from biocover 2 extended from 300 to 2 000 OU m⁻³. The differences in odour concentrations between the raw and emitted biogas resulted in removal efficiencies of close to 100 % for all the sampling dates for 2011 and 2012 (Figure 5-5).

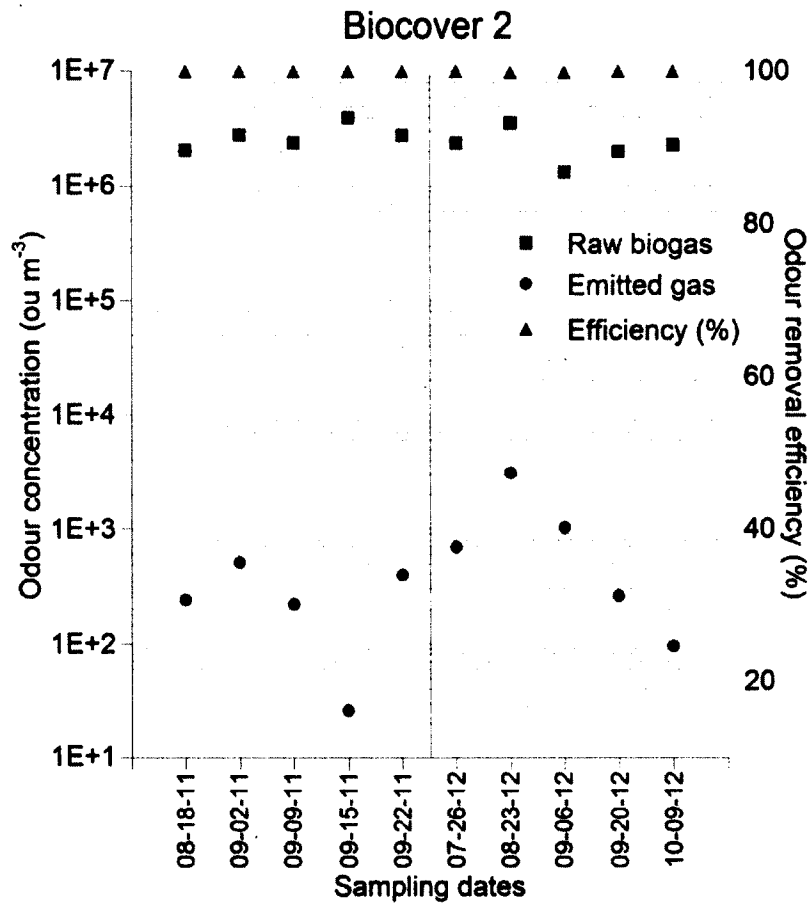


Figure 5-5 : Odour concentrations and removal efficiencies of biocover 2.

During the same period of odour monitoring, the average RSC concentration in the emitted gas was 30 ppb, while concentrations ranged from 2 to 170 ppb (STD = 50 ppb, n = 16, Table 5-2). The 95 percent confidence interval estimate on RSC concentrations from this biocover extended from 20 to 80 ppb. RSC removal efficiencies of 98,2 to 100 % were obtained for biocover 2.

Meteorological conditions and biogas loading are presented in Table 5-4 for each sampling date of biocover 2. The biogas loading supplied to biocover 2 ranged from 3,6 to 7,9 mL_{biogas} m⁻² s⁻¹ during the 2011 and 2012 sampling campaigns. The air temperature during collection of the odour samples varied from 6,8 to 24,8 °C, whereas at a depth of 0,10 m it varied from 25,0 to 39,5 °C. The atmospheric pressure varied between 99,1 to 101,0 kPa (Table 5-4), and the S_r values varied between 37 and 94 % at several depths of biocover 2. The S_r value of

94 % would mean that the pores within the biocover were occluded. However, there are good reasons to discard this value as an outlier. In fact, S_r values calculated based on water content probes localized at other depths in this same profile and several depths in other profiles within biocover 2 led to values between 44 and 77 %.

Table 5-4: Biogas loading and meteorological conditions for the odour sampling dates of biocover 2.

Field plot	Sampling dates	Biogas loading		Atmospheric pressure (kPa)	48-h. accumulated precipitation (mm)	Temperature (°C)	
		(LPM)	($\text{mL}_{\text{biogas}} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)			Surface	0,10 m
Biocover 2	08-18-11	8	5,8	100,4	8,0	24,8	39,5
	09-02-11	10	7,2	100,8	0,0	23,9	37,0
	09-09-11	10	7,2	100,3	6,0	21,2	27,0
	09-15-11	10	7,2	99,9	35,4	10,3	25,5
	09-22-11	11	7,9	100,6	3,8	19,6	25,0
	07-26-12	5	3,6	99,1	12,6	21,6	36,4
	08-23-12	7	5,0	100,2	0,0	21,9	30,7
	09-06-12	7	5,0	99,7	3,8	22,1	31,9
	09-20-12	7	5,0	101,0	23,2	13,3	31,2
	10-09-12	7	5,0	101,0	18,4	6,8	27,6

The database presented herein indicates that a trend exists toward lower odour concentrations caused by higher precipitations. The relationship between the 48-hour accumulated precipitations and odour concentrations is shown in Figure 5-6. For biocover 2, FC 2 and FC 4, only the sampling dates with very similar loading values (between 6,4 and 7,2 $\text{mL}_{\text{biogas}} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) were retained for this analysis. In the case of biocover 1B, all sampling dates were considered since this biocover was not designed to allow monitoring of the loading rate. It is important to note that no biogas leakage (or hotspot) was detected at the surface of the field plots throughout the sampling period, which could affect the results of odour concentrations and this analysis (relationship). Indeed, according to the results of periodical surface scans, CH_4 concentrations remained at levels usually found in the atmosphere of the Saint-Nicéphore landfill, i.e. lower than 50 ppm for biocover 2 and field columns 2 and 4, and for biocover 1B, higher – although relatively uniform – values of up to 300 ppm were obtained, suggesting that there was no leakage or hotspot in the field plots.

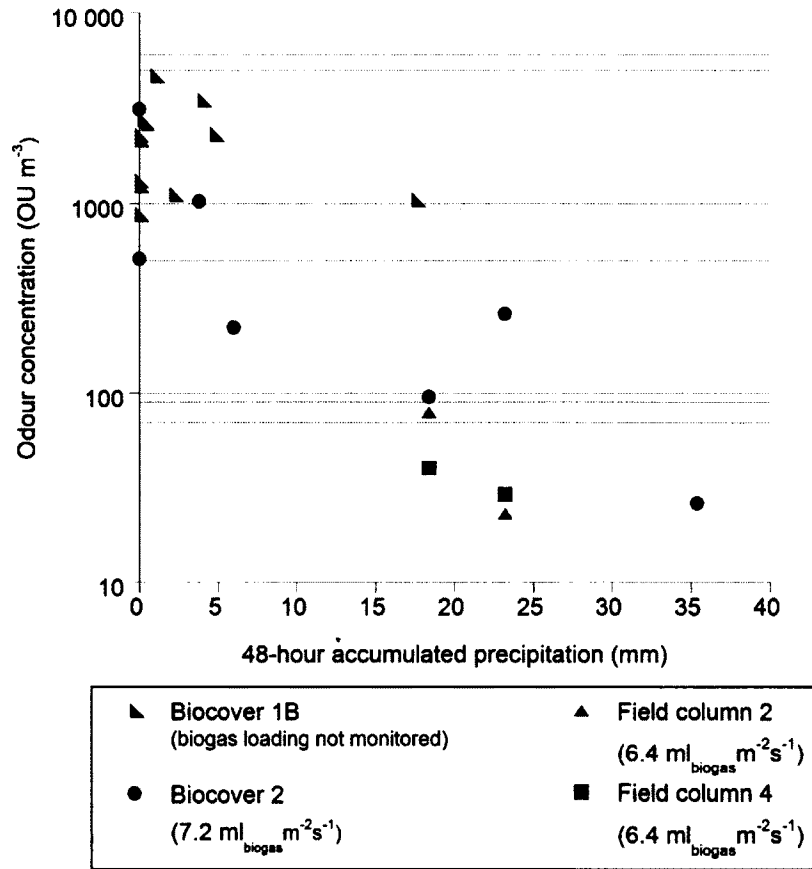


Figure 5-6 : Accumulated precipitation and odour concentrations.

On Sept. 2, 2011, no precipitation accumulated in the 48 hours prior to gas collection, and the odour concentration was equal to 510 OU m^{-3} (Figure 5-5). One week later (on Sept. 9), the 48-hour accumulated precipitation was 6,0 mm and the odour concentration decreased to a value of 220 OU m^{-3} . On Sept. 15, 2011, the 48-hour accumulated precipitation reached the highest value of all sampling dates at 35,4 mm (Figure 5-6), with S_r reaching 92 % at a depth of 0,45 m (indicating a probable occurrence of occluded air). The odour concentration therefore decreased to 30 OU m^{-3} ; the lowest odour concentration obtained for biocover 2. The biogas loading was the same for the three sampling dates mentioned above ($7,2 \text{ mL}_{\text{biogas}} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). An increase in soil moisture, i.e. the amount of interstitial water, can increase the reactivity and retention (e.g. absorption) of some hydrophilic odorous compounds such as hydrogen sulfide, reducing odour concentrations in the emitted gas [Ducom *et al.*, 2009; He *et al.*,

2011]. Precipitation had a similar effect on odour concentrations for biocover 1B, and field columns 2 and 4 (Figure 5-6).

Similarly, on Aug. 23, 2012 no precipitation accumulated in the 48 hours prior to gas collection and the odour concentration was equal to 3 100 OU m⁻³, the highest value for biocover 2. Two weeks later (on Sept. 6), the 48-hour accumulated precipitation was 3,8 mm and the odour concentration decreased to 1 000 OU m⁻³. Finally, on Sept. 20, 2012 the 48-hour accumulated precipitation was 23,2 mm and the odour concentration decreased to 260 OU m⁻³. The biogas loading remained the same (5,0 mL_{biogas} m⁻² s⁻¹) from Aug. 23 to Sept. 20, 2012.

The highest odour concentration obtained for biocover 2 (3 100 OU m⁻³, on Aug. 23, 2012) was influenced, among other factors, by a scheduled increase in biogas loading (from 3,6 to 5,0 mL_{biogas} m⁻² s⁻¹), combined with dryer conditions within the soil. The two combined led to an increase in biogas flux. The S_r values during this period varied from 39 to 71 % within biocover 2, and no precipitation accumulated in the 48 hours preceding gas collection.

Odour and RSC concentrations were lower in biocover 2 in comparison to those in biocover 1B (Table 5-2), in part due to the thicker substrate layer and smaller pore sizes in biocover 2, which resulted in greater biogas residence time. In addition, the material in biocover 2 has a greater organic matter content, i.e. 20 % g_{o.m.}/g_{dry soil} (Table 5-1). The organic matter content (i.e. nutrient input) boosts the development of the ubiquitous microorganisms that can oxidize odour compounds (not identified within the context of this study). During the monitoring period, it can be hypothesized that these microorganisms were already acclimated and active within the soil of the field plots, given the fact that the plots started being exposed to biogas one month prior to odour and RSC sampling.

5.3.4 Field columns 2 and 4

The average odour concentration in the emitted gas from FC 2 was 30 OU m⁻³, with concentrations ranging from a value as low as the field blank value (e.g. on Sept. 6, 2012,

Figure 5-7) to a value of 80 OU m^{-3} . The standard deviation was equal to 30 OU m^{-3} for $n = 5$ observations, and the 95 percent confidence interval estimate on odour concentrations from the FC 2 extended from 0 to 70 OU m^{-3} . The results of the RSC analyses averaged 15 ppb, while concentrations ranged from 3 to 40 ppb (STD = 20 ppb, Table 5-2).

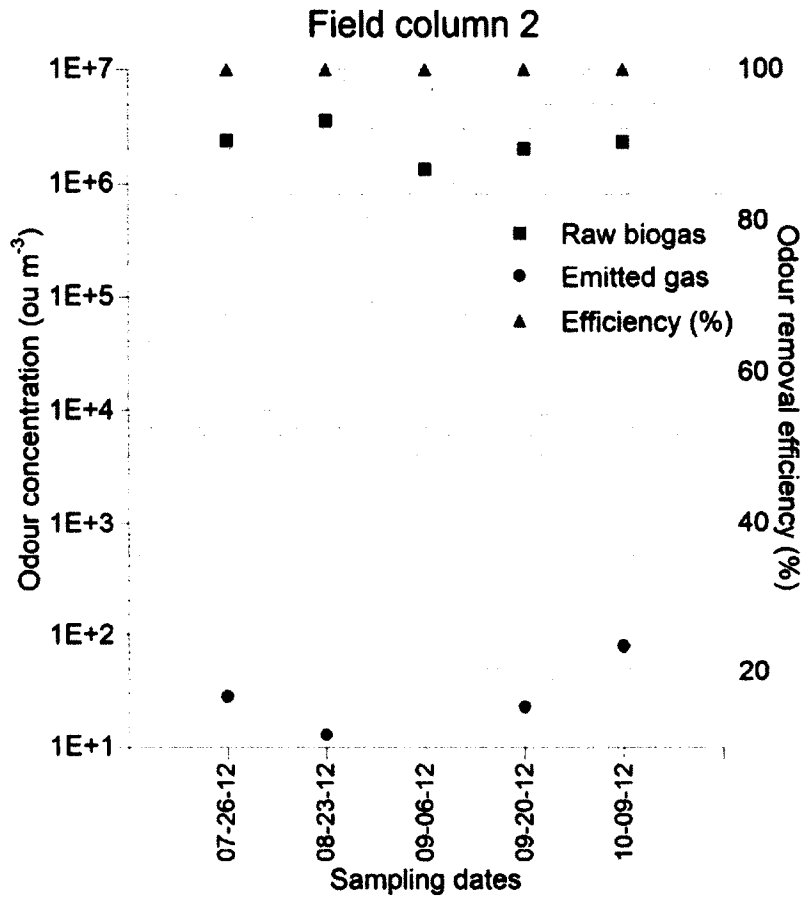


Figure 5-7 : Odour concentrations and removal efficiencies of field column 2.

For FC 4, the average odour concentration in the emitted gas was 30 OU m^{-3} , with concentrations ranging from 20 to 40 OU m^{-3} (Figure 5-8). The standard deviation obtained was the lowest (8 OU m^{-3}) in comparison to the other field plots. The 95 percent confidence interval estimate on odour concentrations from FC 4 extended from 20 to 40 OU m^{-3} . Actually, the odour concentrations measured at FC 2 and FC 4 were very similar to the field blanks. The average RSC concentration in the emitted gas from FC 4 was 50 ppb, while concentrations ranged from 3 to 190 ppb (STD = 60 ppb and $n = 9$). The 95 percent

confidence interval estimate on RSC concentrations from FC 4 extended from 20 to 200 ppb (Table 5-2).

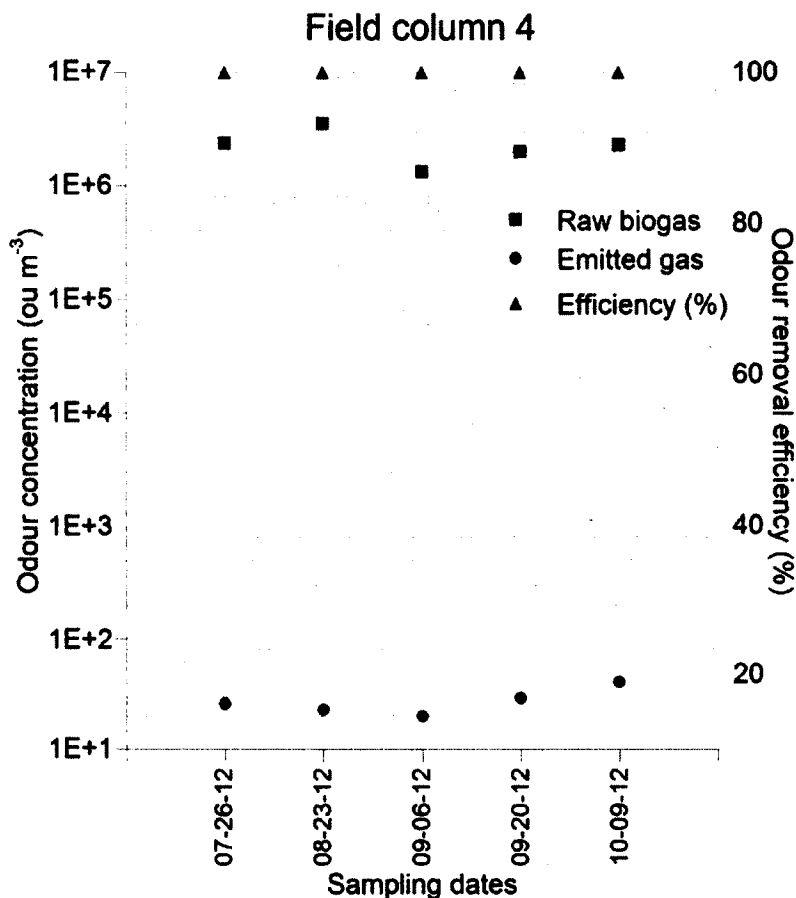


Figure 5-8 : Odour concentrations and removal efficiencies of field column 4.

The large differences in odour concentrations between the raw and emitted gas for field columns 2 and 4 resulted in removal efficiencies of virtually 100 % for all the sampling dates. The removal efficiencies of RSC varied from 95 to 100 %. The low odour concentrations in the emitted gas were mainly influenced by low biogas loadings, which varied from 2,1 to 6,4 mL_{biogas} m⁻² s⁻¹. Meteorological conditions and biogas loading are presented in Table 5-5 for each sampling date of FC 2 and FC 4. The air temperature fluctuated between 6,8 and 22,1 °C during sampling. At a depth of 0,10 m, temperatures in FC 2 fluctuated between 8,0 and 24,9 °C, while for FC 4 they fluctuated between 8,6 and 28,0 °C for the 5 sampling dates of 2012. The atmospheric pressure fluctuated between 99,1 and 101,0 kPa (Table 5-5). Finally,

the degree of water saturation within the substrate of the two field columns remained well below 85 %, with the exception of one peak at 94 % registered after a long period of rainfall.

Table 5-5: Biogas loading and meteorological conditions for the odour sampling dates of field columns 2 and 4.

Field plot	Sampling dates	Biogas loading		Atmospheric pressure (kPa)	48-h. accumulated precipitation (mm)	Temperature (°C)	
		(LPM)	(ml _{biogas} m ⁻² s ⁻¹)			Surface	0,10 m
Field column 2	07-26-12	0,10	2,1	99,1	12,6	21,6	24,2
	08-23-12	0,21	4,6	100,2	0,0	21,9	24,9
	09-06-12	0,26	5,7	99,7	3,8	22,1	24,1
	09-20-12	0,30	6,4	101,0	23,2	13,3	13,7
	10-09-12	0,30	6,4	101,0	18,4	6,8	8,0
Field column 4	07-26-12	0,10	2,1	99,1	12,6	21,6	22,6
	08-23-12	0,21	4,6	100,2	0,0	21,9	28,0
	09-06-12	0,26	5,7	99,7	3,8	22,1	23,0
	09-20-12	0,30	6,4	101,0	23,2	13,3	13,3
	10-09-12	0,30	6,4	101,0	18,4	6,8	8,6

The influence of precipitation was also observed for FC 2 and FC 4. For FC 2, on Sept. 20, 2012, the 48-hour accumulated precipitation was 23,2 mm and the odour concentration was equal to 20 OU m⁻³. On Oct. 9, 2012, the 48-hour accumulated precipitation was lower (18,4 mm) and the odour concentration increased to 80 OU m⁻³. For FC 4 – and the same dates – the odour concentration was equal to 30 OU m⁻³ and 40 OU m⁻³, respectively (Figure 5-6).

5.3.5 Odour Character

During odour evaluation, it is important to take into account the odour character of the sample, which indicates what the sample smells like. Odour character is influenced by synergic, masking and stimulation effects between the odour compounds present in the gas mixture [Micone et Guy, 2007; Capelli *et al.*, 2008; Nicell, 2009]. The difference in odour concentrations in the emitted gas from the four field plots can also be attributed to the background odour, i.e. the odour from the biocover substrates prior to exposing them to

biogas. For example, some panelists mentioned that the odour smell of the biocover 2 samples seemed musty and earthy, whereas the soils of field columns 2 and 4 seemed moist sand, with a lower intensity (less offensive) than the soil of biocover 2. Moreover, the odour character of the overall emitted gases was very different from that of the raw biogas (no further systematic evaluation was carried out in this study). Solely considering odour concentrations for their absolute values, one can underestimate the actual odour impact, since this does not take into consideration the odour annoyance level [Luo et Lindsey, 2006]. No quantification of background odour was performed in this study.

5.4 Conclusions

The present study documented the abatement of biogas odour and RSC concentrations in four experimental biocovers under actual field conditions at the Saint-Nicéphore landfill during a four-year monitoring campaign. Removal efficiencies were calculated by the difference in odour and RSC concentrations between raw biogas and emitted gas at the surface of the field plots.

Odour concentrations in raw biogas ranged from 640 000 to 4 000 000 OU m⁻³ (average = 2 100 000 OU m⁻³), and were 2 to 5 orders of magnitude higher than those in emitted gases. RSC concentrations in raw biogas averaged 21 000 ppb, and varied from 1 300 to 130 000 ppb, a range comparable to that found in other studies. As a consequence, odour and RSC removal efficiencies of close to 100 % were obtained for all observations.

In the case of field columns 2 and 4, odour concentration values were very similar to the field blanks. Biocover 1B had higher odour and RSC concentrations in emitted gas in comparison to the other field plots due, among other reasons, to the fact that this biocover was constructed directly on the waste mass (high biogas loadings could reach the biocover), and was constructed with a thinner substrate layer.

The present study also documented the influence of water infiltration (due to rainfall) on odour concentrations, with lower odour values obtained when the 48-hour accumulated precipitation prior to sampling was higher.

The difference in odour concentrations in the emitted gas from the four field plots can also be attributed to the background odour. Biocover² samples presented a musty and earthy character, whereas the soils of field columns 2 and 4 could be associated with moist sand, with a lower intensity (less offensive). In addition, the odour character of the overall emitted gases was very different from that of the raw biogas. Regardless of which configuration was tested, odour and RSC removal efficiencies were very high.

Acknowledgements

This study was supported by a Cooperative Research and Development Grant from NSERC and Waste Management (grant # CRD 379885-08). The invaluable help of Jean-Guy Lemelin, technician, must be acknowledged. We also are grateful to the personnel of Consumaj Inc. (Saint-Hyacinthe, Quebec, Canada) and Dairy and Swine Research and Development Center/ Agriculture and Agri-Food Canada (Sherbrooke, Québec, Canada).

CHAPITRE 6. Conclusions et Recommandations

6.1 Sommaire et conclusions

Considérant le souci environnemental des émissions fugitives et résiduelles de biogaz de sites d'enfouissement, cette recherche a été réalisée avec l'objectif d'évaluer le potentiel de réduction d'émissions de CH₄, d'odeurs et de composés soufrés réduits d'un site d'enfouissement à l'aide de biorecouvrements expérimentaux. Les quantifications des efficacités d'oxydation de CH₄ et des taux d'oxydation de CH₄ ont été réalisées dans deux biorecouvrements (BOPM 2 et BOPM 3B), à l'aide de deux méthodes distinctes, soit la méthode de bilan de masse et la méthode des isotopes stables de carbone ¹³C/¹²C. Les données de flux entrant et sortant de CH₄ (en g CH₄ m⁻² j⁻¹) ont permis de calculer les efficacités par bilan de masse, tandis que les concentrations isotopiques du carbone du CH₄ (valeurs δ¹³C) ont été utilisées pour calculer les efficacités d'oxydation à plusieurs profondeurs (p. ex. 0,10-0,80 m) dans les biorecouvrements testés.

Les abattements d'odeurs et de CSR ont été évalués dans quatre biorecouvrements expérimentaux (BOPM 1B, BOPM 2, CT 2 et CT 4) pendant quatre ans de travaux de terrain. Les efficacités de dégradation ont été calculées par bilan de masse, à l'aide des concentrations d'échantillons prélevés sur un puits de biogaz (biogaz brut, concentration initiale) et à la surface des biorecouvrements (biogaz émis, concentration finale). Les concentrations d'odeur ont été mesurées par la technique sensorielle d'olfactométrie dynamique, et les composés soufrés réduits ont été mesurés dans un analyseur de gaz par fluorescence par impulsion.

D'après les résultats obtenus pendant plusieurs années de travaux de terrain, des efficacités d'oxydation de CH₄ calculées par la méthode de bilan de masse ont été supérieures à 92 % la plupart du temps. Les biorecouvrements testés ont été capables d'oxyder de grandes quantités de méthane. Par exemple, pour le BOPM 2 dont le substrat était plus épais (0,80 m) et avec plus de matière organique (20 % g_{m.o.}/g_{sol} sec), le taux d'oxydation a atteint ~ 800 g CH₄ m⁻² j⁻¹, tandis que pour le BOPM 3B (épaisseur du substrat de 0,30 m et teneur en matière organique

de 6 % $\text{g}_{\text{m.o.}}/\text{g}_{\text{sol sec}}$), le taux d'oxydation maximal a été de l'ordre de $350 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$. Concernant la méthode des isotopes stables, les efficacités d'oxydation obtenues ont atteint 66,4 % sur le BOPM 2, et 87,3 % sur le BOPM 3B, tous les deux à une profondeur de 0,10 m.

Des efficacités d'oxydation de CH_4 plus faibles (valeurs f_{o_MB} entre 34 et 74 %) ont été obtenues dans des journées plus froides (p. ex. température atmosphérique entre 0 et 6 °C), et lorsque les flux entrants de CH_4 ont été plus élevés. En réalité, il est connu qu'à une faible température, l'activité des bactéries méthanotrophes peut diminuer, surtout pour celles qui colonisent les premiers centimètres de la couche du substrat et sont plus exposées aux faibles températures atmosphériques. Quant au flux de biogaz, ce dernier influence la capacité d'oxydation des bactéries, qui ont besoin de s'adapter à la nouvelle quantité de CH_4 et au nouveau temps de contact de ce gaz dans le système. Pour une meilleure performance des biorecouvrements testés, une période d'acclimatation des bactéries (~ 4 semaines) a été respectée au début de chaque année de travail de terrain, avec une augmentation graduelle des flux entrants dans les biorecouvrements, à l'exception du biorecouvrement 1B, où aucun contrôle des flux entrants n'était possible. Cependant, le fait d'avoir obtenu des efficacités d'oxydation de CH_4 plus faibles ne signifie pas que les biorecouvrements n'ont pas été performants. Par exemple, pour une efficacité f_{o_MB} de 45,5 % dans le BOPM 2, le taux d'oxydation respectif a été de $173,5 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, ce qui est une quantité considérable si comparée aux émissions surfaciques mesurées dans quelques sites d'enfouissement aux États-Unis [Chanton *et al.*, 2009; Abichou *et al.*, 2011], et au flux moyen de méthane ($28 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) considéré pour les recouvrements de plusieurs sites de Waste Management au Canada et aux États-Unis [Johnson, 2011].

La comparaison faite entre la méthode de bilan de masse (à l'aide de valeurs f_{o_MB} obtenues à la surface) et la méthode d'isotopes stables (valeurs f_{o_SI} à 0,10 m) a résulté en une faible corrélation, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,558. La raison principale attribuée à cette divergence entre les deux méthodes a été le fait qu'une partie importante de l'oxydation de CH_4 a lieu dans la zone plus proche de la surface (c'est-à-dire les premiers centimètres du substrat), où la concentration en O_2 est plus grande. De plus, la méthode des isotopes stables a été assez sensible à des petites variations des paramètres importants tels que les coefficients de

fractionnement isotopique (α_{ox} et α_{trans}), ce qui résulte en grandes variations des valeurs d'efficacité d'oxydation calculées. Par exemple, une variation de $\pm 0,5 \%$ sur la valeur de α_{ox} a résulté en une efficacité pouvant varier de 53,3 à 87,8 %. Une autre limitation de la méthode des isotopes stables est la fiabilité des concentrations isotopiques (valeurs $\delta^{13}C$) mesurées à la surface des biorecouvrements. Actuellement, il existe une méthode d'échantillonnage communément adoptée, mais des questionnements en ressortent surtout par rapport au phénomène connu comme perte d'enrichissement. En considérant ces limitations, la méthode d'isotopes stables nécessite d'études plus approfondies.

Cependant, un avantage de la méthode des isotopes stables c'est qu'il n'est pas nécessaire de connaître le flux de CH_4 entrant dans le système, puisque la méthode considère des concentrations isotopiques de CH_4 , et non le flux. Ainsi, cette méthode est plus adéquate, c'est-à-dire applicable, que la méthode de bilan de masse pour évaluer les efficacités d'oxydation de CH_4 dans des biorecouvrements et bio-fenêtres où les flux entrants sont inconnus. La méthode de bilan de masse n'est valable que lorsque l'on connaît le flux de CH_4 entrant dans le système. De plus, la méthode de bilan de masse présente une limitation (incertitude) associée aux mesures de flux surfaciques, dû à leurs variations potentielles. Pour cette raison, un balayage en surface (à l'aide de l'analyseur de CH_4) a été systématiquement effectué avant les mesures de flux par chambre statique, pendant les années de travaux de terrain. En outre, pour les travaux de 2012, on a conçu une nouvelle chambre à flux couvrant une aire plus grande du biorecouvrement par rapport à la chambre utilisée auparavant, avec le but de minimiser l'effet d'une possible variation de flux surfacique.

Les concentrations d'odeurs du biogaz brut ont été de 2 à 5 ordres de grandeur supérieure à celles des gaz émis à la surface des biorecouvrements, ce qui se traduit par des efficacités de dégradation proches de 100 % pour toutes les mesures réalisées. Pareillement, des efficacités aussi élevées ont été obtenues pour les composés soufrés réduits.

La plupart du temps, les pourcentages d'efficacité de dégradation d'odeurs et de CSR ont été plus élevés que les efficacités d'oxydation de CH_4 , et les fluctuations dans les efficacités d'oxydation de CH_4 causées, entre autres, par des changements de température et de flux

entrants de biogaz, n'ont pas été observées au niveau des odeurs et des CSR. D'abord, la différence des efficacités peut s'expliquer par les concentrations de CH₄ qui ont été considérablement supérieures (~ 62 %) dans le biogaz brut. De plus, au niveau des composés odorants, ceux-ci peuvent être dégradés par plusieurs microorganismes différents présents dans le biorecouvrement, de même que par des processus abiotiques. Par exemple, les composés odorants hydrophiles peuvent être absorbés dans le film d'eau des substrats, contrairement au gaz méthane, qui est transformé (oxydé) par des bactéries méthanotrophes seulement. À propos de processus abiotiques, on a observé qu'il existe une tendance à avoir des concentrations d'odeur plus faibles lorsque les précipitations sont plus élevées, suggérant une rétention de composés odorants par absorption dans le film d'eau des substrats. De plus, comme le mélange odorant du biogaz est formé de plusieurs composés chimiques, l'élimination de quelques-uns, par exemple les CSR, peut être assez pour réduire le caractère dérangeant de l'odeur.

Les concentrations d'odeur et de CSR des gaz émis à la surface du biorecouvrement 1B ont été plus élevées comparativement aux autres biorecouvrements testés. Le biorecouvrement 1B, considéré comme étant une bio-fenêtre dû au fait qu'il est construit directement sur la couche de déchets, a probablement été soumis à des flux entrants de biogaz plus élevés (aucun suivi des flux entrants n'a été possible). De plus, l'épaisseur du substrat a été moindre (0,30 m) par rapport aux autres biorecouvrements, ce qui peut influencer le temps de résidence du gaz dans le substrat. Cependant, le biorecouvrement 1B a présenté un grand potentiel de dégradation d'odeurs et composés soufrés réduits, avec des efficacités proches de 100 %.

Les concentrations d'odeur des gaz émis à la surface des colonnes de terrain CT 2 et CT 4 ont été aussi faibles que les valeurs des blancs, par l'influence de faibles flux entrants et de l'odeur de fond, soit l'odeur du substrat des biorecouvrements avant d'être exposé aux flux de biogaz. L'odeur du *top soil*, du sable et du mélange *top soil*-sable (ce dernier composant la CT 4) étaient semblables à l'odeur de sable humide, moins inconfortable que le mélange sable-compost utilisé dans le biorecouvrement 2, dont l'odeur a été associée à de la terre humide et moisie. Il s'avère, donc, important de considérer l'odeur de fond des substrats lors d'une caractérisation d'odeurs, pour connaître son impact sur la valeur mesurée par olfactométrie.

Pour les quatre biorecouvrements testés, les odeurs des gaz émis ont été moins offensives (dérangeantes) que l'odeur d'œuf pourri caractéristique du biogaz brut, confirmant le potentiel de dégradation d'odeurs des biorecouvrements.

6.2 Recommandations pour des travaux futurs

Durant les travaux de cette recherche, certaines questions et idées ont été soulevées et méritent d'être investiguées davantage. Ainsi, les travaux futurs recommandés pour compléter cette recherche sont :

- ✓ Évaluation de l'efficacité d'oxydation de CH_4 à la surface des biorecouvrements, par la méthode d'isotopes stables. Comme mentionnées dans le Chapitre 3 (section 3.3.3), les efficacités d'oxydation de CH_4 (valeurs f_{o_SI}) n'ont pas été mesurées à la surface des biorecouvrements à cause de la dilution des échantillons et de la limite de détection de l'appareil analytique. Pour évaluer les valeurs f_{o_SI} à la surface, il est possible d'utiliser la méthode d'échantillonnage communément employée [Abichou *et al.*, 2006b], et un équipement capable de détecter la concentration isotopique $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons prélevés en surface. Par la suite, il est possible de comparer les efficacités d'oxydation (valeurs f_{o_SI}) avec les efficacités mesurées par bilan de masse (f_{o_MB}). Les objectifs de cette comparaison sont 1) de vérifier s'il existe une corrélation entre les deux méthodes distinctes (par le coefficient de détermination R^2) avec toutes les efficacités obtenues à la surface, 2) de valider la comparaison faite dans le Chapitre 3 et aussi 3) de comparer les efficacités d'oxydation de CH_4 obtenues à 0,10 m et à la surface selon les isotopes stables. La comparaison des efficacités mesurées à 0,10 m et en surface (par les isotopes stables) permet de valider la discussion abordée dans la section 3.3.3 et aussi d'aborder la question de la perte d'enrichissement, mentionnée dans la section 3.3.2.
- ✓ Estimation de la valeur du coefficient de fractionnement isotopique associé au transport de gaz (α_{trans}). Tel que mentionné dans le Chapitre 3, le choix de la valeur de α_{trans} égal à 1,0 est conservateur et peut sous-estimer l'efficacité d'oxydation (f_{o_SI}) à force de ne pas considérer la diffusion moléculaire du CH_4 dans les biorecouvrements.

Ainsi, l'estimation de α_{trans} permet d'avoir des valeurs f_{o_SI} moins conservatrices que celles calculées jusqu'à présent. À l'aide des résultats d'efficacité obtenus par bilan de masse (f_{o_MB}), il est possible de calculer une efficacité moyenne pour chaque biorecouvrement. L'estimation de α_{trans} (pour chaque biorecouvrement) se fait, donc, par l'équation [De Visscher *et al.*, 2004] :

$$\alpha_{trans} = \alpha_{ox} - \frac{\delta_E - \delta_A}{1000 \times f_{o_MB}} \quad (6-1)$$

- ✓ Pour évaluer la nuisance des odeurs, les analyses d'olfactométrie dynamique peuvent être complétées avec une évaluation de la qualité hédonique de l'odeur, soit le test de jugement sur le caractère agréable ou désagréable d'une odeur. En réalité, l'importance de connaître la qualité hédonique d'une odeur est que, parfois, des échantillons de gaz ayant la même concentration d'odeur (en UO m⁻³) n'ont pas nécessairement les mêmes caractères de nuisance. Encore, pour une caractérisation plus complète des odeurs du site d'enfouissement, un suivi de terrain peut être réalisé, incluant 1) des analyses olfactométriques de laboratoire (concentration d'odeur et caractère hédonique), 2) des analyses de composés soufrés réduits, 3) des analyses olfactométriques de terrain (à l'aide d'un olfactomètre de terrain), 4) des analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) pour quantifier les composés organiques volatils, et 5) un suivi de terrain avec un nez électronique. Cette caractérisation peut s'étendre au-delà des limites des biorecouvirements, en atteignant d'autres secteurs du site. Une étude de modélisation peut être incluse dans cette investigation également (à l'aide des données d'odeurs obtenues sur le terrain), pour simuler le déplacement du panache des odeurs émises par le site.
- ✓ Caractérisation de l'odeur de fond des substrats des biorecouvirements, c'est-à-dire l'odeur de substrats (en UO m⁻³) avant d'être exposés au biogaz, avec le but d'identifier leur influence sur la valeur de concentration mesurée sur le terrain. Comme rapporté dans le Chapitre 5, les odeurs émises sur le biorecouvrement 2 ont présenté des concentrations plus élevées que celles émises par les colonnes de terrain 2 et 4. On a observé également que les caractères de ces odeurs étaient différents entre eux, et

surtout différents de l'odeur d'œuf pourri et ordures du biogaz brut. Alors, la différence de concentration des gaz émis à la surface des biorecouvrements peut être fortement influencée par l'odeur de fond des substrats.

- ✓ Continuation des analyses d'odeur et de composés soufrés réduits, pour ainsi enrichir la documentation et la base de données d'odeurs sur les sites d'enfouissement. Une vaste documentation est importante pour une étude approfondie de la variation des données d'odeurs. De plus, les informations recueillies *in situ* peuvent être utilisées lors de l'élaboration d'un règlement ultérieur. De nos jours, il n'existe encore aucun règlement ou loi qui limite les émissions d'odeurs des sites d'enfouissement au Québec.
- ✓ Étude approfondie sur la microfaune des substrats des biorecouvrements, avec l'objectif d'identifier et de quantifier de différents microorganismes (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader les composés odorants. Dans la littérature scientifique, on rapporte plusieurs microorganismes et les composés chimiques desquels ils peuvent se nourrir dans un biofiltre. D'ailleurs, on en a cité quelques-uns associés aux composés soufrés réduits dans le Chapitre 2 (section 2.3.2).
- ✓ Évaluation du niveau de contamination des eaux récupérées par le système de drainage des biorecouvrements. Puisque plusieurs polluants peuvent être retenus par absorption dans l'eau existante dans les pores des substrats, il s'avère nécessaire d'évaluer quel est le niveau de cette contamination. Les paramètres à analyser peuvent être : pH, demande biologique en oxygène (DBO), demande chimique en oxygène (DCO), métaux lourds, écotoxicité, entre autres. Dans le cas où le niveau de contamination est élevé, les eaux drainées peuvent être transférées au système de traitement de lixiviat du site d'enfouissement. Considérant que le volume de drainage est comparativement moindre à celui du lixiviat du site, cette mesure ne devrait pas coûter plus cher aux gestionnaires du site.

- ✓ Campagnes d'échantillonnage et d'analyse de CH₄, d'odeurs et de composés soufrés réduits réalisées à la même journée, c'est-à-dire, dans les mêmes conditions météorologiques, de flux entrants dans le biorecouvrements, etc. Plusieurs résultats de concentrations et d'efficacités obtenues dans une même journée permettent d'évaluer la dégradation concomitante de ces polluants du biogaz, de même qu'une possible corrélation entre eux. En effet, cette étude a évalué d'une certaine manière la dégradation concomitante de ces polluants, en considérant plusieurs années de travaux de terrain. Cependant, à cause de certaines limitations, il n'a pas été possible de réaliser toutes les analyses en grand nombre dans une même journée.

LISTE DES RÉFÉRENCES

Abichou, T., J. Chanton, D. Powelson, J. Fleiger, S. Escoriaza, Y. Lei et J. Stern. (2006a). Methane flux and oxidation at two types of intermediate landfill covers. *Waste Management*, 26, p. 1305-1312.

Abichou, T., J. Clark et J. Chanton. (2011). Reporting central tendencies of chamber measured surface emission and oxidation. *Waste Management*, 31, 5, p. 1002-1008.

Abichou, T., D. Powelson, J. Chanton, S. Escoriaza et J. Stern. (2006b). Characterization of methane flux and oxidation at a solid waste landfill. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 2, p. 220-228.

ADEME (2008). *Pollutions Olfactives. Origine - Législation - Analyse - Traitement*. Paris. Environnement et Sécurité. 2e. 389 p.

AFNOR (2003). EN 13725: Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique. Association Française de Normalisation.

ATSDR (2006). Public Health Statement: Hydrogen Sulfide. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

BAPE (2012). Projet d'agrandissement du lieu d'enfouissement technique à Drummondville (secteur Saint-Nicéphore). Rapport d'enquête et d'audience publique. Bureau d'audiences publiques sur l'environnement (BAPE).

Beghi, S. et J.-M. Guillot. (2008). Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1183, 1-2, p. 1-5.

Bogner, J. E. et E. Matthews. (2003). Global Methane Emissions from Landfills : New Methodology and Annual Estimates 1980-1996. *Global Biogeochemical Cycles*, 17, 2, p. 1065-1083.

Bohn, S., J. Gebert et J. Jager (2011). The effect of vegetation on microbial methane oxidation. *XIII International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula - Cagliari, Sardinia, Italy, CISA.

Burnotte, F., A. R. Cabral et G. Lefebvre. (2005). A Simple Field Method to Qualify the State of Saturation in Capillary Barriers. *Geotechnical Testing Journal*, 28, 6, p. 1-5.

Cabral, A. (2012). Biorecouvrements d'oxydation passive du méthane pour les sites d'enfouissement. 3RVE. 7.

- Cabral, A. R., M. A. Capanema, J. Gebert, J. F. Moreira et L. B. Jugnia. (2010a). Quantifying microbial methane oxidation efficiencies in two experimental landfill biocovers using stable isotopes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 209, p. 157-172.
- Cabral, A. R., J. F. V. Moreira et L. B. Jugnia. (2010b). Biocover performance of landfill methane oxidation: Experimental results. *Journal of Environmental Engineering*, 136, 8, p. 785-793.
- Cabral, A. R., P. Tremblay et G. Lefebvre. (2004). Determination of the diffusion coefficient of oxygen for a cover system composed of pulp and paper residues. *Geot. Testing J.*, 27, 2, p. 184-197.
- Canada, E. (2013). Programme de déclaration des émissions de gaz à effet de serre par les installations. Aperçu des émissions déclarées pour 2011. Environnement Canada. www.ec.gc.ca.
- Canada, S. (2012). L'activité humaine et l'environnement - La gestion des déchets au Canada. S. Canada. Ottawa.
- Capanema, M. A. et A. R. Cabral. (2012). Evaluating Methane Oxidation Efficiencies in Experimental Landfill Biocovers by Mass Balance and Carbon Stable Isotopes. *Water Air and Soil Pollution*, 223, 9, p. 5623-5635.
- Capelli, L., S. Sironi, R. Del Rosso, P. Centola et M. Il Grande. (2008). A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment*, 42, 30, p. 7050-7058.
- Chan, G. Y. S., M. H. Wong et B. A. Whitton. (1991). Effects of Landfill Gas on Subtropical Woody Plants. *Environmental Management-Springer-Verlag*, 15, 3, p. 411-411.
- Chanton, J., T. Abichou, C. Langford, G. Hater, R. Green, D. Goldsmith et N. Swan. (2011). Landfill Methane Oxidation Across Climate Types in the U.S. *Environmental Science & Technology*, 45, 1, p. 313-319.
- Chanton, J. P. et K. Liptay. (2000). Seasonal Variation in Methane Oxidation in a Landfill Cover Soil as Determined by an In situ Stable Isotope Technique. *Global Biogeochem. Cycles*, 14, p. 51-60.
- Chanton, J. P., D. K. Powelson, T. Abichou, D. Fields et R. Green. (2008a). Effect of temperature and oxidation rate on carbon-isotope fractionation during methane oxidation by landfill cover materials. *Environmental Science and Technology*, 42, 21, p. 7818-7823.
- Chanton, J. P., D. K. Powelson, T. Abichou et G. Hater. (2008b). Improved field methods to quantify methane oxidation in landfill cover materials using stable carbon isotopes. *Environmental Science and Technology*, 42, 3, p. 665-670.

Chanton, J. P., D. K. Powelson et R. B. Green. (2009). Methane oxidation in landfill soils, is a 10% default value reasonable? . *Journal of Environmental Quality*, 38, 2, p. 654-663.

Chanton, J. P., C. M. Rutkowski et B. Mosher. (1999). Quantifying methane oxidation from landfills using stable isotope analysis of downwind plumes. *Environmental Science and Technology*, 33, 21, p. 3755-3760.

Chen, L., S. Hoff, L. Cai, J. Koziel et B. Zelle. (2009). Evaluation of wood chip-based biofilters to reduce odor, hydrogen sulfide, and ammonia from swine barn ventilation air. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 59, p. 520-530.

Cho, K.-S., M. Hirai et M. Shoda. (1992). Degradation of Hydrogen Sulfide by *Xanthomonas* sp. Strain DY44 Isolated from Peat. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 4, p. 1183-1189.

Cooper, C. D. et F. C. Alley (2002). *Air Pollution Control - A Design Approach*. Long Grove, Illinois, Waveland Press, Inc. p.

Czepiel, P., B. Mosher, P. Crill et R. Harriss. (1996). Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. *Journal of Geophysical Research*, 101, 11, p. 16721-16729.

Davoli, E., M. L. Gangai, L. Morselli et D. Tonelli. (2003). Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51, 5, p. 357-368.

De Visscher, A., I. De Poureq et J. Chanton. (2004). Isotope fractionation effects by diffusion and methane oxidation in landfill cover soils. *Journal of Geophysical Research*, 109, D18, p. 8 pp.

De Visscher, A., D. Thomas, P. Boeckx et O. Van Cleemput. (1999). Methane oxidation in simulated landfill cover soil environments. *Environmental Science and Technology*, 33, 1, p. 1854-1859.

Delhomenie, M.-C. et M. Heitz. (2005). Biofiltration of air: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 1-2, p. 53-72.

Devinny, J. S., M. A. Deshusses et T. S. Webster (1999). *Biofiltration for Air Pollution Control*. Boca Raton, Florida, USA, CRC Lewis Publishers p.

Ducom, G., D. Radu-Tirnovanu, C. Pascual, B. Benadda et P. Germain. (2009). Biogas - Municipal solid waste incinerator bottom ash interactions: Sulphur compounds removal. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 2-3, p. 1102-1108.

Einola, J.-K. M., R. H. Kettunen et J. A. Rintala. (2007). Responses of methane oxidation to temperature and water content in cover soil of a boreal landfill. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, p. 1156-1164.

Einola, J.-K. M., Sormunen, K. M. and Rintala, J. A., (2003). Seasonal Variation of Methane, Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Emissions and Methane-Oxidizing Activity at a Northern Landfill. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*, p.

El-Fadel, M., A. N. Findikakis et J. O. Leckie. (1997). Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. *Journal of Environmental Management*, 50, 1, p. 1-1.

Ergas, S. J., E. D. Schroeder, D. P. Y. Chang et R. L. Morton. (1995). Control of volatile organic compound emissions using a compost biofilter. *Water Environment Research*, 67, 5, p. 816-821.

Feddes, J. et G. Clark (2004). Odour and air quality. Department of Agricultural, Food and Nutritional Science University of Alberta.

Filipy, J., B. Rumburg, G. Mount, H. Westberg et B. Lamb. (2006). Identification and quantification of volatile organic compounds from a dairy. *Atmospheric Environment*, 40, 8, p. 1480-1494.

Gebert, J. et A. Groengroeft. (2006). Performance of a passively vented field-scale biofilter for the microbial oxidation of landfill methane. *Waste Management*, 26, 4, p. 399-407.

Gebert, J., I. U. Rower, H. Scharff, C. D. L. Roncato et A. R. Cabral. (2011a). Can soil gas profiles be used to assess microbial CH₄ oxidation in landfill covers? *Waste Management*, 31, 5, p. 987-994.

Gebert, J., Singh, B. K., Pan, Y., Bodrossy, L. . (2009). Activity and structure of methanotrophic communities in landfill cover soils. *Environmental Microbiology Reports*, 1, 5, p. 414-423.

Gebert, J., C. Streblow, C. Knoblauch et E.-M. Pfeiffer (2011b). Effect of gas transport on fractionation of carbon stable isotopes related to the microbial oxidation of methane in landfill cover soils. *XIII International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula - Cagliari, Sardinia, Italy.

González, C. R.-N., E. Björklund, R. Forteza et V. Cerdà. (2013). Volatile organic compounds in landfill odorant emissions on the island of Mallorca. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93, 4, p. 434-449.

He, R., F.-F. Xia, J. Wang, C.-L. Pan et C.-R. Fang. (2011). Characterization of adsorption removal of hydrogen sulfide by waste biocover soil, an alternative landfill cover. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1, p. 773-778.

Hilger, H. et M. Humer. (2003). Biotic Landfill Cover Treatments for Mitigating Methane Emissions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 84, p. 71-84.

Hilger, H. A., A. G. Wollum et M. A. Barlaz. (2000). Landfill methane oxidation response to vegetation, fertilization, and liming. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1, p. 324-334.

Hobbs, P. J., T. H. Misselbrook et B. F. Pain. (1995). Assessment of odours from livestock wastes by a photoionization detector, an electronic nose, olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry *Journal of Eng. Res.*, 60, p. 137-144.

Huber-Humer, M., J. Gebert et H. Hilger. (2008). Biotic systems to mitigate landfill methane emissions. *Waste Management & Research*, 26, 1, p. 33-46.

Huber-Humer, M. et P. Lechner (2003). Effect of methane oxidation on the water balance of the landfill cover and the vegetation layer. *Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

Humer, M. et P. Lechner. (1999a). Alternative approach to the elimination of greenhouse gases from old landfills. *Waste Management Research*, 17, p. 443-452.

Humer, M. et P. Lechner (1999b). Methane oxidation in compost cover layers in landfills. *7th International Waste Management and Landfill Symposium*, Sta Margarita di Pula, Italy.

Humer, M. et P. Lechner (2000). Methane oxidation in optimized landfill cover layers under different seasonal conditions. *Proceedings of 1st Intercontinental Landfill Research Symposia*, Lulea, Sweden.

Humer, M. et P. Lechner (2001a). Design of a landfill cover layer to enhance methane oxidation - results of a two year field investigation. *Eight International Waste Management and Landfill Symposium*, Sta Margarita di Pula, Italy, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre.

Humer, M. et P. Lechner. (2001b). Microbial Methane Oxidation for the Reduction of Landfill Gas Emissions. *Journal of Solid Waste Technology and Management*, Vol. 27, p. 146-151.

Hurst, C., P. Longhurst, S. Pollard, R. Smith, B. Jefferson et J. Gronow. (2005). Assessment of municipal waste compost as a daily cover material for odour control at landfill sites. *Environmental Pollution*, 135, 1, p. 171-177.

Iowa (2004). The Science of Smell. Iowa State University of Science and Technology. Ames. <http://www.extension.iastate.edu/airquality>.

IPCC (2007). *Climate change 2007: Mitigation. Contr. Working Group III to the 4th Assess Report of the IPCC*. <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg3.htm>.

Iranpour, R., H. H. J. Cox, M. A. Deshusses et E. D. Schroeder. (2005). Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Environmental Progress*, 24, 3, p. 254-267.

Johnson, T. (2011). Personal Communication: Average methane loading considered for landfill covers in U.S. A. Cabral.

Jones, H. A. et D. B. Nedwell. (1993). Methane emission and methane oxidation in landfill cover soil. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 102, p. 185-195.

Jugnia, L.-B., S. Ait-Benichou, N. Fortin, A. R. Cabral et C. W. Greer. (2009). Diversity and dynamics of methanotrophs within an experimental landfill cover soil. *Soil Science Society of America Journal*, 73, 5, p. 1479-1487.

Jugnia, L.-B., A. R. Cabral et C. W. Greer. (2008). Biotic methane oxidation within an instrumented experimental landfill cover. *Ecological Engineering*, 33, 2, p. 102-109.

Kanagawa, T. et E. Mikami. (1989). Removal of Methanethiol, Dimethyl Sulfide, Dimethyl Disulfide, and Hydrogen Sulfide from Contaminated Air by *Thiobacillus thioparus* TK-m. *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 3, p. 555-558.

Kennes, C. et F. Thalasso. (1998). Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 4, p. 303-319.

Kim, K.-H. (2006). Emissions of reduced sulfur compounds (RSC) as a landfill gas (LFG): A comparative study of young and old landfill facilities. *Atmospheric Environment*, 40, 34, p. 6567-6578.

Kim, K.-H., Y. Choi, E. Jeon et Y. Sunwoo. (2005). Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. *Atmospheric Environment*, 39, 6, p. 1103-1112.

Kleeberg, K. K., Y. Liu, M. Jans, M. Schlegelmilch, J. Streese et R. Stegmann. (2005). Development of a simple and sensitive method for the characterization of odorous waste gas emissions by means of solid-phase microextraction (SPME) and GC-MS/olfactometry. *Waste Management*, 25, 9, p. 872-879.

Kraakman, N. J. R. B. (2003). Robustness of a full-scale biological system treating industrial CS₂ emissions. *Environmental Progress*, 22, 2, p. 79-85.

Lee, S., Q. Xu, M. Booth, T. G. Townsend, P. Chadik et G. Bitton. (2006). Reduced sulfur compounds in gas from construction and demolition debris landfills. *Waste Management*, 26, 5, p. 526-533.

Liptay, K., J. Chanton, P. Czepiel et B. Mosher. (1998). Use of stable isotopes to determine methane oxidation in landfill cover soils. *Journal of Geophysical Research*, 103, D7, p. 8243-50.

Lisboa, H. d. M. (1996). Contribution à la mise en oeuvre et à la validation de modèles de dispersion atmosphérique applicables aux composés odorants. Génie de l'Environnement Industriel. Alès, Université de Pau et des pays de l'Adour. Ph.D.: 197.

Littarru, P. (2007). Environmental odours assessment from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers "electronic noses". *Waste Management*, 27, 2, p. 302-309.

Lombardi, L., E. Carnevale et A. Corti. (2006). Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill. *Energy*, 31, 15, p. 3208-3219.

Luo, J. et S. Lindsey. (2006). The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. *Bioresource Technology*, 97, 13, p. 1461-1469.

Manfredi, S., A. Niskanen et T. H. Christensen. (2009). Environmental assessment of gas management options at the Old Ämmässuo landfill (Finland) by means of LCA-modeling (EASEWASTE). *Waste Management*, 29, 5, p. 1588-1594.

Mann, D. D., J. DeBruyn et Q. Zhang. (2002). Design and evaluation of an open biofilter for treatment of odour from swine barns during sub-zero ambient temperatures. *Canadian Biosystems Engineering*, 44, p. 21-26.

MDDEP (2006). Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (c. Q-2, r. 19), Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.

MDDEP (2013). Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2010 et leur évolution depuis 1990. Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère.

Micone, P. G. et C. Guy. (2007). Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 120, 2, p. 628-637.

Nagendran, R., A. Selvam, K. Joseph et C. Chiemchaisri. (2006). Phytoremediation and rehabilitation of municipal solid waste landfills and dumpsites: A brief review. *Waste Management*, 26, 12, p. 1357-1369.

Nicell, J. A. (2009). Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment*, 43, 1, p. 196-206.

Nicolai, R., K. Janni et D. Schmidt (2008). Biofiltration-Mitigation Odor and Gas Emissions from Animal Operations. *Mitigating Air Emissions from Animal Feeding Operations Conference*.

Nielsen, A. T. et S. Jonsson (2002). Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction, Elsevier.

Odotech (2008). *ODILE : Olfactomètre à dilution dynamique*. <http://www.odotech.com>.

Powelson, D. K., J. Chanton, T. Abichou et J. Morales. (2006). Methane oxidation in water-spreading and compost biofilters. *Waste Management and Research*, 24, 6, p. 528-536.

Powelson, D. K., J. P. Chanton et T. Abichou. (2007). Methane oxidation in biofilters measured by mass-balance and stable isotope methods. *Environmental Science and Technology*, 41, 2, p. 620-625.

Rannaud, D., A. Cabral et S. E. Allaire. (2009). Modeling methane migration and oxidation in landfill cover materials with TOUGH2-LGM. *Water, Air, and Soil Pollution*, 198, 1-4, p. 253-267.

Réseau-Environnement (2010). Guide de gestion des odeurs. Réseau Environnement. Montreal. <http://www.extension.iastate.edu/airquality>.

Romain, A.-C., J. Delva et J. Nicolas. (2008). Complementary approaches to measure environmental odours emitted by landfill areas. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 131, 1, p. 18-23.

Roncato, C. D. L. et A. R. Cabral. (2012). Evaluation of methane oxidation efficiency of two biocovers: field and laboratory results. *J. Env. Eng.*, 138, 2, p. 164-173.

Sarkar, U. et S. E. Hobbs. (2002). Odour from municipal solid waste (MSW) landfills: A study on the analysis of perception. *Environment International*, 27, 8, p. 655-662.

Schafer, H., N. Myronova et R. Boden. (2010). Microbial degradation of dimethylsulphide and related C1-sulphur compounds: organisms and pathways controlling fluxes of sulphur in the biosphere. *Journal of Experimental Botany*, 61, 2, p. 315-334.

Scheutz, C., J. Bogner, J. P. Chanton, D. Blake, M. Morcet, C. Aran et P. Kjeldsen. (2008). Atmospheric emissions and attenuation of non-methane organic compounds in cover soils at a French landfill. *Waste Management*, 28, 10, p. 1892-1908.

Scheutz, C., P. Kjeldsen, J. E. Bogner, A. De Visscher, J. Gebert, H. A. Hilger, M. Huber-Humer et K. Spokas. (2009). Microbial methane oxidation processes and technologies for mitigation of landfill gas emissions. *Waste Management and Research*, 27, 5, p. 409-455.

Schmidt, D., K. Janni et R. Nicolai (2004). Biofilter Design Information. Department of Biosystems and Agricultural Engineering, University of Minnesota.

Sironi, S., L. Capelli, P. Centola, R. Del Rosso et M. Il Grande. (2005). Odour emission factors for assessment and prediction of Italian MSW landfills odour impact. *Atmospheric Environment*, 39, 29, p. 5387-5394.

Sironi, S., L. Capelli, P. Centola, R. Del Rosso et M. Il Grande. (2007). Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. *Waste Management*, 27, 3, p. 389-397.

Sohn, J. H., R. Smith, E. Yoong, J. Leis et G. Galvin. (2003). Quantification of Odours from Piggery Effluent Ponds using an Electronic Nose and an Artificial Neural Network. *Biosystems Engineering*, 86, 4, p. 399-410.

Solan, P. J., V. A. Dodd et T. P. Curran. (2010). Evaluation of the odour reduction potential of alternative cover materials at a commercial landfill. *Bioresource Technology*, 101, 4, p. 1115-1119.

Sorokin, D. Y., G. A. H. De Jong, L. A. Robertson et G. J. Kuenen. (1998). Purification and characterization of sulfide dehydrogenase from alkaliphilic chemolithoautotrophic sulfur-oxidizing bacteria. *FEBS Letters*, 427, 1, p. 11-14.

Spokas, K., J. Bogner, J. P. Chanton, M. Morcet, C. Aran, C. Graff, Y. M.-L. Golvan et I. Hebe. (2006). Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems? *Waste Mgmt*, 26, 5, p. 516-525.

St. Croix Sensory Inc., S. (2005). A review of the science and technology of odor measurement. Air Quality Bureau of the Iowa Department of Natural Resources. Lake Elmo. http://guidedesodeurs.reseau-environnement.com/Ndf_StCroix.pdf.

St. Croix Sensory Inc., S. (2012). *Nasal Ranger Field Olfactometer*. <http://www.nasalranger.com/media/Nasal%20Ranger%20Brochure.PDF>.

Stern, J. C., J. Chanton, T. Abichou, D. Powelson, L. Yuan, S. Escoriza et J. Bogner. (2007). Use of a biologically active cover to reduce landfill methane emissions and enhance methane oxidation. *Waste Management*, 27, 9, p. 1248-1258.

Streese, J. et R. Stegmann. (2003). Microbial oxidation of methane from old landfills in biofilters. *Waste Management*, 23, 7, p. 573-580.

Sun, Y., C. J. Clanton, K. A. Janni et G. L. Malzer. (2000). Sulfur and nitrogen balances in biofilters for odorours gas emission control. *American Society of Agricultural Engineers*, 43, 6, p. 1861-1875.

Treolar, R. et R. Treolar (2008). Significant odor reduction from a highly efficient micro-ecosystem based on biofiltration. *Mitigating air emissions from animal feeding operations conference*.

Truong, L. V. A. et N. Abatzoglou. (2005). A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*, 29, 2, p. 142-151.

Ubeda, Y., R. Neyrinck, S. Calvet, A. López et J. Nicolas. (2010). Odour evaluation of a dairy farm with anaerobic digestion. *Chemical Engineering Transactions*, 23, p. 255-260.

USEPA (2008). Frequently Asked Questions About Landfill Gas and How It Affects Public Health, Safety, and the Environment. United States Environmental Protection Agency.

USEPA (2011). Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 - 2009. U.S. Environmental Protection Agency. Washington.

USEPA (2013a). Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 - 2011. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html>.

USEPA (2013b). Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States: Facts and Figures for 2011. United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/msw99.htm>.

Vidyalakshmi, R., R. Paranthaman et R. Bhakayaraj. (2009). Sulphur Oxidizing Bacteria and Pulse Nutrition - A Review. *World Journal of Agricultural Sciences*, 5, 3, p. 8.

Wang, Y., W. Wu, Y. Ding, W. Liu, A. Perera, Y. Chen et M. Devare. (2008). Methane oxid. activity and bacterial community compos. in a simulated landfill cover soil is influenced by the growth of *Chenopodium album* L. *Soil Biol. and Bioch.*, 40, 9, p. 2452-2459.

Widory, D., E. Proust, G. Bellenfant et O. Bour. (2012). Assessing methane oxidation under landfill covers and its contribution to the above atmospheric CO₂ levels: The added value of the isotope (¹³C and ¹⁸O CO₂; ¹³C and ²D CH₄) approach. *Waste Management*, 0, p.

Wilshusen, J. H., J. P. A. Hettiaratchi, A. De Visscher et R. Saint-Fort. (2004a). Methane oxidation and formation of EPS in compost: Effect of oxygen concentration. *Environmental Pollution*, 129, 2, p. 305-314.

Wilshusen, J. H., J. P. A. Hettiaratchi et V. B. Stein. (2004b). Long-term behavior of passively aerated compost methanotrophic biofilter columns. *Waste Management*, 24, 7, p. 643-653.

Zhang, Z. et G. Li. (2010). A review of advances and new developments in the analysis of biological volatile organic compounds. *Microchemical Journal*, 95, 2, p. 127-139.

Zou, S. C., S. C. Lee, C. Y. Chan, K. F. Ho, X. M. Wang, L. Y. Chan et Z. X. Zhang. (2003). Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere*, 51, 9, p. 1015-1022.