

Université de Montréal

**La dynamique spatio-temporelle des flux d'oxyde nitreux
(N₂O) des lacs, rivières, et étangs boréaux**

par
Cynthia Soued

Département des sciences biologiques
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des arts et des sciences
en vue de l'obtention du grade de maîtrise
en sciences biologiques

Décembre, 2013

© Cynthia Soued, 2013

Résumé

L'oxyde nitreux (N₂O), un puissant gaz à effet de serre (GES) ayant plus de 300 fois le potentiel de réchauffement du dioxyde de carbone (CO₂), est produit par des processus microbiens du cycle de l'azote (N). Bien que les eaux de surface continentales soient reconnues comme des sites actifs de transformations de l'azote, leur intégration dans les budgets globaux de N₂O comporte de nombreuses incertitudes, dont l'absence des lacs dans ces modèles. Le biome boréal est caractérisé par une des plus grandes densités d'eaux douces au monde, pourtant aucune évaluation exhaustive des émissions aquatiques de N₂O n'a à date été conduite dans cette région. Dans la présente étude, nous avons mesuré les concentrations de N₂O à travers une large gamme de lacs, rivières, et étangs, dans quatre régions boréales du Québec (Canada), et nous avons calculé les flux eau-air résultants. Les flux nets fluctuent entre -23.1 et 177.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{J}^{-1}$, avec une grande variabilité inter-système, inter-régionale, et saisonnière. Étonnamment, 40% des systèmes échantillonnés agissaient en tant que puits de N₂O durant l'été, et le réseau d'eaux de surfaces d'une des régions était un net consommateur de N₂O. Les concentrations maximales de N₂O ont été mesurées en hiver dû à l'accumulation de ce gaz sous la glace. Nous avons estimé que l'émission qui en résulte lors de la fonte des glaces représente 20% des émissions annuelles des eaux douces. Parmi les types d'eaux douces échantillonnées, les lacs sont les principaux responsables du flux aquatique net (jusqu'à 90%), et doivent donc être intégrés dans les budgets globaux de N₂O. En se basant sur les données empiriques de la littérature, nous avons estimé l'émission globale de N₂O des eaux douces à 0.78 Tg N (N₂O) an⁻¹. Ce chiffre est influencé par les émissions des régions de

hautes latitudes (tel que le biome boréal) dont les flux nets varient de positif à négatif constituant -9 à 27 % du total.

Mots-clés : Oxyde nitreux, eaux douces, flux, boréal, gaz à effet de serre, cycle de l'azote.

Table des matières

Résumé.....	i
Table des matières.....	iii
Liste des sigles et abréviations.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures	viii
Remerciements.....	x
Chapitre 1: Introduction générale	1
1.1 Contexte	1
1.2 La production de N ₂ O en eau douce	2
1.2.1 La nitrification	2
1.2.2 La dénitrification.....	4
1.3 Les flux de N ₂ O des eaux douces	7
1.3.1 Les patrons spatiaux.....	7
1.3.2 Les patrons temporels	9
1.4 Les budgets globaux de N ₂ O.....	11
1.5 Le biome boréal	12
1.6 Les objectifs de l'étude	13
1.7 Figures et tableaux	15
Chapter 2: Patterns in nitrous oxide fluxes across boreal aquatic networks: a challenge to global emission models.....	20
2.1 Abstract.....	21
2.2 Introduction.....	22
2.3 Results and discussion	23
2.3.1 General variability of fluxes	23
2.3.2 System type differences	24
2.3.3 The case of Côte-Nord region.....	25
2.3.4 Inter-regional differences.....	25
2.3.5 N ₂ O uptake.....	26

2.3.6	Seasonal dynamic.....	27
2.3.7	Regional budget	28
2.3.8	Global budget.....	28
2.4	Methods.....	30
2.4.1	Sampling sites	30
2.4.2	Gas sampling and flux calculation	31
2.4.3	Chemical analysis	32
2.4.4	Geographical analysis	33
2.4.5	Regional budget	34
2.4.6	Global budget.....	35
2.5	Acknowledgments.....	35
2.6	Figures and tables	37
2.7	Supplementary information	43
	Chapitres 3: Conclusions et perspectives.....	53
	Bibliographie.....	56

Liste des sigles et abréviations

ΔN_2O	Excès d'oxyde nitreux dans l'eau / <i>Excess of nitrous oxide in the water</i>
C	Carbone / <i>Carbon</i>
CH ₄	Méthane / <i>Methane</i>
Chl- <i>a</i>	Chlorophylle <i>a</i> / <i>Chlorophyll a</i>
CO ₂	Dioxyde de carbone / <i>Carbon dioxide</i>
COD / DOC	Carbone organique dissous / <i>Dissolved organic carbon</i>
GES / GHG	Gaz à effet de serre / <i>Greenhouse gas</i>
GIEC / IPCC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat / <i>Intergovernmental panel on climate change</i>
<i>k</i>	Constante de vitesse d'échange gazeux / <i>Gas exchange coefficient</i>
N	Azote / <i>Nitrogen</i>
N ₂ O	Oxyde nitreux / <i>Nitrous oxide</i>
NH ₄ ⁺	Ammonium
NID / DIN	Azote inorganique dissous / <i>Dissolved inorganic nitrogen</i>
NO ₂ ⁻	Nitrite
NO ₃ ⁻	Nitrate
NT / TN	Azote total / <i>Total nitrogen</i>
O ₂	Dioxygène / <i>Dioxygen</i>
PT / TP	Phosphore total / <i>Total phosphorus</i>
Sch	Nombre de Schmidt / <i>Schmidt number</i>
Q10	Coefficient de température
UAO / AOU	Utilisation apparente d'oxygène / <i>Apparent oxygen</i>

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Résumé des flux de N ₂ O mesurés à travers les systèmes lentiques dans la littérature.....	16
Tableau 1.2. Résumé des flux de N ₂ O mesurés à travers les systèmes lotiques dans la littérature.....	18
Table 2.1. Mean summer flux rates from sampled systems sorted based on the direction of the flux: net uptake (sinks) and net emission (sources). Regional summer fluxes are calculated by scaling the mean flux rates according to the proportion of sinks versus sources of systems sampled, and according to the surface area of each ecosystem types in the different landscapes.....	40
Table 2.2. Summer and annual N ₂ O flux (all units are in mol N ₂ O km ⁻² of landscape) by freshwater type and by region.....	41
Table 2.3. Freshwater N ₂ O average areal flux rate (in μmol m ⁻² d ⁻¹) and estimated annual flux (Ann. flux, in Tg N (N ₂ O) yr ⁻¹) by applying flux rate to the area of open water in different latitudes. Literature value flux rates represent average of previously reported flux measurements (Table 2.8 and 2.9). <i>n</i> and CV represent respectively the number of systems and the coefficient of variation.....	42
Table 2.4. Topography, climate, and landscape composition of sampled regions.	44
Table 2.5. Regional means (standard deviation) and range of physical and chemical factors measured for each type of system.....	45
Table 2.6. Seasonal means (standard deviation) and range of physical and chemical factors measured in Saguenay.....	46
Table 2.7. P-value results of simple linear regression of N ₂ O flux as a function of environmental variables measured. Adjusted R ² are shown in brackets for regressions with p-values < 0.05. Directions of the correlation are also as + for positive and – for negative.....	48
Table 2.8. Published N ₂ O fluxes used for the global upscaling of lake and reservoirs emissions. Aggregated averages of N ₂ O flux are given if available for studies on multiple systems.....	49

Table 2.9. Published N₂O fluxes used for the global upscaling of rivers and streams emissions.
Aggregated averages of N₂O flux are given if available for studies on multiple systems.51

Liste des figures

Figure 1.1. Cycle de l'azote montrant la production microbienne de N ₂ O par la nitrification, la dénitrification, et la dénitrification des organismes nitrifiants. Les boites rouges et vertes indiquent les variables qui influencent les taux et/ou les rendements de la nitrification et de la dénitrification respectivement.	15
Figure 2.1. Boxplots showing regional N ₂ O daily flux rates for sampled lakes, rivers, and ponds from in the four study regions: Saguenay (Sag), Chibougamau (Chib), Côte-Nord (C-N), and Schefferville (Sch). Boxes and are bounded by the 25 th and 75 th percentiles. Solid black lines inside the boxes represent the medians. Whiskers show 10 th and 90 th percentiles. Dots are outliers between the 5 th and the 95 th percentiles.	37
Figure 2.2. Principal component analysis (PCA) biplot displaying the orientation of environmental variables during the summer in the four study regions among sampled lakes. Percentage of variance represented by each axis is indicated in brackets.	38
Figure 2.3. Estimated amounts of N ₂ O emitted by unit of aquatic surface, overall and by ecosystem type, during each season of the ice free period in Saguenay region. Error bars are standard errors. Estimations are based on average flux rates. Seasonal emission for the integrated freshwater network takes into account the relative surface covered by each type of ecosystem in the Saguenay landscape.	39
Figure 2.4. Map of the Saguenay (A), Chibougamau (B), Côte-Nord (C), and Schefferville (D) regions in Quebec, Canada. Sampled lakes (circles), rivers (triangles), and ponds (diamond) are shown.....	43
Figure 2.5. Boxplot showing the distribution of N ₂ O flux by (A) lakes size in km ⁻² and (B) by river strahler order from all sampled systems. Regional means are represented as circles (Saguenay), triangles (Chibougamau), squares (Schefferville), and crosses (Côte-Nord).	47

*À Serge et Lina Soued,
pour avoir toujours considéré mon éducation comme une priorité.
Merci d'être des parents extraordinaires.*

Remerciements

Ce projet est le fruit d'un effort collectif qui n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide d'une multitude de personnes. Tout d'abord, j'aimerais remercier ma directrice de recherche, Roxane Maranger, pour m'avoir accordé sa confiance, et soutenue avec un enthousiasme continu tout au long de mon cheminement dans son laboratoire. Je remercie également mon co-directeur, Paul del Giorgio, avec qui j'ai beaucoup apprécié travailler tant au niveau personnel que scientifique, et qui a toujours été une source d'inspiration pour mes travaux de recherche. Durant ma maîtrise, j'ai eu la chance de travailler aux côtés de collègues exceptionnels. Mes deux sœurs scientifiques, Marie-Pier Hébert et Stéphanie Massé, ont partagé les meilleurs et les pires moments que j'ai vécu durant ces deux dernières années; où que je travaille, elles me manqueront certainement. Merci Dan Nguyen de t'être toujours soucieux de mon bien être et de m'avoir fait sourire au quotidien même dans les circonstances difficiles. Merci à Laure Tall, mon formidable mentor en termes de N₂O. Merci Richard LaBrie pour le soutien moral sans faille, et les discussions scientifiques enrichissantes. Merci Jean-Olivier d'être une personne tellement agréable avec qui travailler. Merci Morgan Botrel et Marie-Ève Monchamp pour m'avoir guidé lors de mes premiers pas en recherche. Merci Philippe Galipeau pour ton aide et ton efficacité surhumaine face aux tâches de laboratoire. Je remercie aussi Dominic Belanger pour son expertise et sa patience lors des analyses de nitrate et d'ammonium. Lors de ma maîtrise, j'ai beaucoup travaillé avec l'équipe de la Chaire de recherche BiCÉAB (Biogéochimie du Carbone des Écosystèmes Aquatiques Boréaux), dont je remercie chaleureusement chacun des membres. Annick St-Pierre et Alice Parkes ont fait un excellent travail de coordination de l'échantillonnage de terrain et des analyses en laboratoires

respectivement. Jean-François Lapierre, Matthew Bogard, Juan Pablo Nino, Audrey Campeau, et Dominic Vachon ont été d'excellent conseil tant au niveau scientifique que personnel tout au long de ma maîtrise; je me considère très chanceuse d'avoir eu l'occasion de travailler avec ces personnes. Marilyne Robidoux, Lennie Boutet, et Nicolas St-Gelais, ont été durant deux ans des sources de joie de vivre tant sur le terrain qu'en laboratoire, et ont toujours pris le temps de discuter de mon projet lorsque j'en avais besoin. Je suis très reconnaissante envers Yves Prairie et Dominic Vachon d'avoir systématiquement répondu à mes très nombreuses questions. Ryan Hutchins et Adam Heathcote ont été d'une aide précieuse et indispensable quant aux analyses géographiques. Enfin je tiens à remercier ma colocataire et amie Nelly Diversy pour son écoute et son soutien au quotidien.

Chapitre 1: Introduction générale

1.1 Contexte

Le N₂O est un gaz trace présent dans l'atmosphère où il possède deux propriétés : l'une en tant qu'agent destructeur de la couche d'ozone (Ravishankara et al. 2009), et l'autre en tant que GES ayant un potentiel de réchauffement 310 fois supérieur à celui du CO₂ (Trogler 1999). Une fois dans l'atmosphère, le N₂O y persiste environ 120 ans avant d'être dégradé par photolyse (Houghton 1998). Les émissions de N₂O proviennent essentiellement de transformations de l'azote par des microorganismes naturellement actifs dans la majorité des écosystèmes terrestres et aquatiques.

La concentration atmosphérique et l'émission annuelle de N₂O (respectivement 0.275 ppm, et 11Tg N an⁻¹) sont restées relativement stables durant dix milles ans avant l'ère industrielle (Kroeze et al. 1999, Trogler 1999). Depuis ce temps, la concentration atmosphérique moyenne augmente exponentiellement de 0.25-0.31% par année (Khalil and Rasmussen 1983, Bouwman et al. 1995). Cette augmentation est attribuée à l'ajout, principalement à des fins agricoles, d'azote bio-disponible dans l'environnement, ce qui stimule la production et l'émission de N₂O (Mosier et al. 1998). Étant donné le potentiel de réchauffement de ce gaz et sa tendance actuelle, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) considère le N₂O comme l'un des trois principaux gaz responsables du réchauffement climatique. De ce fait, déterminer les sources, puits, et facteurs

qui modulent la dynamique spatiale et temporelle de ce gaz s'avère important dans une perspective de changements climatiques.

Les eaux douces occupent moins de 1% de la surface de la terre (Downing et al. 2006, Downing et al. 2012). Elles drainent les composés contenus dans les sols (matière organique, nutriments, gaz dissous, etc.) jusqu'aux côtes océaniques. Vu leur aire de surface restreinte, les eaux douces ont longtemps été exclues des bilans biogéochimiques globaux, et considérées comme des transporteurs passifs de la matière. Cette vision a changé suite à plusieurs recherches montrant l'influence significative des eaux douces sur les cycles du carbone (C) et de l'azote à l'échelle planétaire (Seitzinger et al. 2006, Cole et al. 2007, Harrison et al. 2008, Tranvik et al. 2009). On estime que 59 Tg de N transitent annuellement par le réseau hydrique, et qu'environ 20% ne parvient pas aux océans (Boyer et al. 2006). Durant son parcours dans les eaux douces, l'azote subit de nombreuses transformations (Figure 1.1), dont la production de N_2O .

1.2 La production de N_2O en eau douce

1.2.1 La nitrification

La nitrification aérobie est l'oxydation de l'ammonium (NH_4^+) en nitrate (NO_3^-). La première étape de cette réaction, l'oxydation du NH_4^+ en nitrite (NO_2^-), génère du N_2O en tant que sous-produit par l'intermédiaire de l'hydroxylamine (NH_2OH) (Figure 1.1). Ce processus est réalisé par des bactéries autotrophes et mixotrophes, et par des archées, qui utilisent l'énergie de la réaction d'oxydation pour fixer le CO_2 (Ward 2008). Les microorganismes nitrifiants sont très diversifiés et adaptés à un large spectre de conditions environnementales,

leur permettant de coloniser une grande variété d'environnements (Kowalchuk and Stephen 2001). Par conséquent, la nitrification est un mécanisme actif dans pratiquement tous les écosystèmes sur terre (Ward et al. 2011).

La nitrification aérobie est favorisée par la disponibilité du NH_4^+ , la présence d'un minimum d'oxygène (O_2), et l'absence de lumière (Vanzella et al. 1990, Ward 2008). Dans les environnements aquatiques, le phytoplancton, dont la forme préférentielle d'azote est le NH_4^+ , est un compétiteur des organismes nitrifiants pour l'acquisition de cette ressource. Les taux de nitrification tendent donc à être faibles dans la zone euphotique, d'une part due à la compétition pour le NH_4^+ et d'autre part à cause de la lumière qui inhibe le processus (Horrigan et al. 1981, Vanzella et al. 1990, Suntharalingam and Sarmiento 2000). La nitrification est un processus qui requiert de l' O_2 , mais a une grande tolérance aux conditions hypoxiques (Goreau et al. 1980), lui permettant d'être actif autant dans la colonne d'eau que dans les sédiments de surface. Les plus hauts taux de nitrification se trouvent dans les eaux profondes, souvent à l'interface oxiq-anoxiq, offrant des conditions idéales de NH_4^+ , de lumière, et d' O_2 (Ward 2008).

La production de N_2O par la nitrification dépend du taux de la réaction mais aussi de son rendement, c'est-à-dire du ratio molaire de N_2O produit par unité d'azote transformé ($\text{N}_2\text{O} : \text{N}$). Des expériences en laboratoire réalisées sur des échantillons océaniques situent ce rendement entre 0.004 et 0.4% (Bange 2008), pouvant atteindre 10% à de faibles concentrations d' O_2 (Goreau et al. 1980, de Bie et al. 2002). En eaux douces, la gamme et les facteurs contrôlant le rendement de la nitrification sont largement inexplorés.

1.2.2 La dénitrification

1.2.2.1 La dénitrification classique

La dénitrification est un type de respiration bactérienne répandu qui consiste à transformer le NO_3^- en N_2O puis en N_2 à travers une cascade de réductions successives (Knowles 1982) (Figure 1.1). Dans le cas d'une dénitrification incomplète, le N_2O peut être relâché en tant que produit final de la réaction. La dénitrification est un processus effectué par des bactéries hétérotrophes et mixotrophes qui utilisent le NO_3^- en tant qu'accepteur d'électrons pour oxyder les composés organiques (Devol 2008).

Les facteurs contrôlant les taux de dénitrification (Figure 1.1) ont été testés en laboratoire et sur le terrain, surtout dans les environnements terrestres et océaniques. La dénitrification se déroule essentiellement sous trois conditions : la disponibilité du carbone organique (van Kessel 1977, Taylor and Townsend 2010), la disponibilité du NO_3^- (Cornwell et al. 1999, Garcia-Ruiz et al. 1999, Kemp and Dodds 2002, Liikanen et al. 2003, Seitzinger et al. 2006, McCrackin and Elser 2010, Beaulieu et al. 2011), et une concentration faible, préférablement nulle en O_2 (Cornwell et al. 1999, Devol 2008). Le NO_3^- peut être fourni soit par des apports externes du bassin versant, soit par production *in situ* via la nitrification. Dans les systèmes aquatiques, les conditions hypoxiques à anoxiques sont les plus fréquentes à l'interface eau-sédiments et dans les sédiments. Un couplage entre la nitrification et la dénitrification est donc souvent observé à cette interface, la première réaction (la nitrification) produisant le substrat de la seconde (la dénitrification). Les taux de dénitrification varient aussi selon d'autres gradients environnementaux que le NO_3^- et l' O_2 . En effet, la dénitrification présente une dépendance à la température, avec un coefficient de température (Q_{10}) très variable (allant de moins de 1 à 50) étant donné la diversité des enzymes et des

organismes liés à la réaction (Bouletreau et al. 2012). Plusieurs études ont montré une diminution significative des taux de dénitrification dans les sols à pH acide par rapport à ceux à pH neutre (Firestone et al. 1980, Šimek and Cooper 2002, Cuhel et al. 2010).

Le rendement de la dénitrification est le ratio $N_2O : N_2$ des produits finaux de la réaction. Ce facteur dépend de la balance entre deux étapes de la dénitrification : la réduction du NO_3^- en N_2O et la réduction de ce dernier en N_2 . Si la seconde étape est freinée par rapport à la première, le N_2O s'accumule en tant que produit final, augmentant le ratio $N_2O : N_2$. La présence d'accepteurs d'électrons comme l' O_2 inhibe les deux étapes, mais celui-ci a un effet plus prononcé sur la seconde car l'enzyme N_2O réductase est plus sensible à l' O_2 que la NO_3^- réductase. Le NO_3^- est un meilleur accepteur d'électrons que le N_2O , sa présence inhibe donc la consommation de N_2O tout en stimulant sa production par réduction du NO_3^- . L' O_2 et le NO_3^- ont donc pour effet d'augmenter le ratio $N_2O : N_2$ de la dénitrification. Le rendement mesuré varie entre 0 et 100% dans les sols, comparé aux systèmes aquatiques où il est généralement inférieur et plus stable (entre 0.04 et 5.6%) (Beaulieu et al. 2011). Cette différence pourrait être due au fait que l' O_2 pénétrerait plus facilement dans les sols que dans les sédiments aquatiques. On observe une relation positive entre la concentration en NO_3^- et le ratio $N_2O : N_2$ dans les sols et sédiments estuariens (Firestone et al. 1980, Seitzinger and Kroeze 1998). Par contre, cette relation n'a pas été validée en eaux douces malgré une étude à large échelle sur le sujet (Beaulieu et al. 2011). Plusieurs études en milieu terrestre ont montré une augmentation du ratio $N_2O : N_2$ de la dénitrification suite à une diminution du pH, et de façon plus prononcée à des concentrations élevées de NO_3^- (Šimek and Cooper 2002, Cuhel et

al. 2010, Van den Heuvel et al. 2011), mais cette tendance reste encore à prouver en milieu aquatique.

1.2.2.2 La dénitrification par les organismes nitrifiants

Les organismes nitrifiants autotrophes sont capables de réaliser une forme de dénitrification, par la réduction du NO_2^- en N_2O et éventuellement en N_2 (Figure 1.1). Ce processus est vraisemblablement effectué par les mêmes enzymes que la dénitrification classique, mais avec une plus grande tolérance à l' O_2 et à la faible disponibilité de la matière organique (Wrage et al. 2001, Ward et al. 2011). La contribution de ce phénomène à la production totale de N_2O reste très incertaine, allant de 0 à 30% selon les études (Robertson and Tiedje 1987, Webster and Hopkins 1996, Kool et al. 2010). Ayant été étudiée exclusivement en milieu terrestre, l'ampleur et l'importance écologique de la dénitrification par les organismes nitrifiants sont inconnues en milieu aquatique.

1.2.2.3 La chemodénitrification

La chemodénitrification est une réaction abiotique des intermédiaires de la nitrification (HNO_2 and NO_2^-) avec la matière inorganique (Fe^{2+} or Cu^{2+}) ou organique (Wrage et al. 2001). Le produit final de la réaction est généralement le NO mais peut aussi être le N_2O (van Cleemput 1998). L'importance relative de la chemodénitrification par rapport à la dénitrification biologique est sujet à débat.

1.3 Les flux de N₂O des eaux douces

La diffusion du N₂O de l'eau vers l'atmosphère se calcule selon la formule de Cole and Caraco (1998) ci-dessous :

$$\text{Flux} = k (C_{eau} - C_{eq})$$

Où k est le coefficient d'échange gazeux entre l'eau et l'air, C_{eau} la concentration de N₂O à la surface de l'eau, et C_{eq} la concentration de N₂O attendue à l'équilibre entre l'eau et l'air. L'excès de N₂O dans l'eau ($\Delta N_2O = C_{eau} - C_{eq}$) dépend de la production *in situ* de ce gaz et des apports externes du bassin versant et des eaux souterraines. La concentration en surface (qui détermine le flux) varie selon la distribution verticale du N₂O dans l'eau, influencée, par exemple, par la stratification. Le facteur k détermine la vitesse à laquelle la concentration d'un élément s'équilibre à l'interface entre deux couches, l'air et l'eau dans le cas présent. Ce coefficient dépend principalement de la température, de la vitesse des vents, et de la turbulence à l'interface air-eau (Jähne et al. 1987, Wanninkhof 1992).

Les mesures de flux de N₂O des eaux douces fluctuent entre -125 à plus de 30 000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{J}^{-1}$ dans la littérature (Tableau 1.1 et Tableau 1.2), indiquant une très grande variabilité, autant spatiale que temporelle, et un potentiel d'émission, mais aussi d'absorption du N₂O.

1.3.1 Les patrons spatiaux

Le flux de N₂O peut être spatialement hétérogène à l'intérieur d'un même système. Dans le cas des lacs, plusieurs études ont montré que la zone littorale émettait plus de N₂O que la zone pélagique (Huttunen 2003b, Wang et al. 2006, Liu et al. 2011). Donc, en se basant uniquement sur le flux de la zone pélagique on sous-estime probablement le flux total du

système. Dans le cas d'une rivière, on observe aussi une variabilité intrinsèque avec des flux de N_2O changeant le long du système selon les apports externes en NO_3^- et N_2O (Clough et al. 2006, Beaulieu et al. 2010).

Le flux de N_2O varie grandement d'un système à un autre. Une comparaison des flux mesurés dans la littérature suggère que la quantité de N_2O émise par les rivières et ruisseaux est influencée par l'utilisation de leurs bassins versants, avec des différences notables entre un territoire à l'état naturel versus agricole ou urbain (Tableau 1.2). Le facteur considéré comme sous-jacent à ce patron est l'exportation d'azote du bassin versant vers le système (Seitzinger and Kroeze 1998). Tester cette hypothèse, comme toute autre liée à la variabilité inter-systèmes, requière l'étude des flux à l'échelle du paysage. L'étude de la dynamique du N_2O dans dix ruisseaux par Baulch et al. (2011) a mis en évidence une relation positive entre les flux de N_2O et la concentration en NO_3^- , ce qui n'est pas surprenant vu que le NO_3^- est lié à la fois à la nitrification et à la dénitrification (Figure 1.1). Cette relation a aussi été observé par Beaulieu et al. (2011) à travers 72 ruisseaux en zone tempérée. Cependant, dans cette dernière étude, la corrélation n'était pas significative à des concentrations de NO_3^- inférieures à $95 \mu g L^{-1}$, suggérant que, dans les eaux pauvres en azote, les flux de N_2O varieraient selon d'autres facteurs. Concernant les systèmes lenticques, une étude sur 32 lacs en Norvège a observé une relation positive entre la production de N_2O par dénitrification et la concentration en NO_3^- , mais n'a pas vérifié si la relation était aussi valable pour les flux de N_2O vers l'atmosphère (McCrackin and Elser 2010). Cette étude a aussi montré l'influence des dépôts atmosphériques d'azote sur la production de N_2O dans les lacs, ce phénomène étant aussi observé dans les sols (Aerts 1997, Horváth et al. 2006). Étant donné que les dépôts atmosphériques touchent des environnements éloignés des sources de pollution d'azote

(Holtgrieve et al. 2011), elles auraient le potentiel de stimuler la production lacustre de N_2O à grande échelle. L'utilisation apparente d'oxygène (UAO) a aussi été identifiée comme un facteur de contrôle, étant positivement corrélé à la concentration en N_2O de surface lors d'une étude sur 15 lacs alpins (Mengis et al. 1997). L'UAO est le principal prédicteur de la production et du flux de N_2O océaniques (Law and Owens 1990, Nevison et al. 1995, Suntharalingam and Sarmiento 2000). Aucune des relations précédemment mentionnées n'a été trouvée par Whitfield et al. (2011), qui ont étudié 121 lacs oligotrophes de tête en Irlande. Ils ont plutôt observé une influence du bassin versant et du contenu en C, avec une plus grande saturation en N_2O dans les lacs pauvres en C et ayant un court temps de résidence de l'eau.

Les études à l'échelle du paysage présentent des résultats divergents quant aux facteurs qui régulent la variabilité inter-système des flux de N_2O . Toutefois, le NO_3^- semble influencer l'amplitude du flux lorsque l'on considère une large gamme de concentrations de NO_3^- , du moins dans les ruisseaux. Les systèmes naturels sont généralement peu concentrés en NO_3^- , ce qui expliquerait le fait que ce facteur ne soit pas un bon prédicteur de la variabilité naturelle des flux de N_2O des eaux douces.

1.3.2 Les patrons temporels

Les eaux douces sont des systèmes temporellement dynamiques au niveau physique, chimique, et biologique. La production et le flux de N_2O varient dans le temps à l'échelle journalière, annuelle, et interannuelle.

A l'échelle journalière, les eaux douces sont caractérisées par une diminution de la température, du pH et de l' O_2 durant la nuit (Forget et al. 2009, Nimick et al. 2011). En

conséquence, les taux de nitrification tendent à être moins élevés durant la nuit que durant le jour; cette tendance a été observée dans les ruisseaux (Laursen and Seitzinger 2004, Harrison et al. 2005, Baulch et al. 2012). Une diminution de la nitrification entraînerait une baisse des taux de dénitrification, cette dernière réaction n'étant plus alimentée en NO_3^- par la première. On s'attendrait donc théoriquement à de plus faibles émissions de N_2O nocturnes que diurnes. Certaines études sur le sujet ont confirmé cette hypothèse (Laursen and Seitzinger 2004, Rosamond et al. 2011), tandis que d'autres ont plutôt constaté des pics diurnes (Harrison et al. 2005, Clough et al. 2007).

Les flux de N_2O des eaux douces varient d'une saison à l'autre suivant un patron encore mal connu, étant donné que la majorité des études limnologiques sont réalisées en été. La température est un facteur central des changements saisonniers. Le métabolisme des organismes nitrifiants et dénitrifiants est susceptible d'être ralenti suite à une baisse de la température (Zhu and Chen 2002, Bouletreau et al. 2012), ce qui diminuerait la production et l'émission de N_2O . Cette influence a été confirmée par Beaulieu et al. (2010) lors d'une étude dans laquelle, à l'échelle d'une rivière, les patrons saisonniers d'émission de N_2O étaient largement expliqués par la température. D'ailleurs, sur un cycle annuel, les plus hauts taux d'émission ont été généralement observés en été (Cole and Caraco 2001, Beaulieu et al. 2010, Rosamond et al. 2012). Dans le cas des lacs, la température a potentiellement un effet indirect sur les flux de N_2O , à travers son influence sur la stratification. Étant donné que la nitrification et la dénitrification ont généralement lieu en dessous de l'épilimnion, le N_2O tend à s'accumuler en profondeur. Lors du brassage saisonnier, ce gaz est ramené en surface; on pourrait donc s'attendre à un pic d'émission à cette période (Mengis et al. 1996). La dynamique du N_2O en hiver dépend de la présence d'un couvert glacier. Dans ce cas, le N_2O

produit s'accumule sous la glace et est relâché lors de la fonte, créant un pic d'émission printanier (Huttunen et al. 2004, Baulch et al. 2011). Cependant, l'ampleur de ce pic par rapport aux émissions annuelles n'a jusqu'à présent pas été évaluée.

L'hydrologie a potentiellement un rôle à jouer dans la régulation de la variation interannuelle des flux de N_2O . À cette échelle temporelle, certaines études ont associé des flux plus importants à une année sèche, tandis que d'autres ont noté l'inverse (Cole and Caraco 2001, Huttunen et al. 2003). Une meilleure compréhension des patrons et facteurs régulant les variations interannuelles des flux de N_2O en eaux douces nécessiterait un suivi à long termes.

1.4 Les budgets globaux de N_2O

À l'échelle mondiale, les budgets de N_2O actuels prédisent que 0.25% de l'azote inorganique dissout (NID) voyageant des sols jusqu'aux estuaires est émis vers l'atmosphère sous forme de N_2O par le réseau de transport riverain (Seitzinger et al. 2000, Intergovernmental Panel on Climate 2006, Syakila and Kroeze 2011). Il en résulte que 0.6 à 1.1 Tg N (N_2O) seraient émis globalement par le réseau hydrique. L'approche utilisée comporte une grande incertitude, notamment par rapport aux taux et rendements des réactions de nitrification et dénitrification, ces réactions étant relativement peu étudiées en eaux douces (Ivens et al. 2011). Le modèle se base sur une augmentation linéaire des flux de N_2O selon l'apport en NID. Cependant, cette relation est peu appuyée par la littérature, surtout à grande échelle, et a été récemment critiquée par Rosamond et al. (2012) qui a montré une régulation plus complexe des flux riverains de N_2O . Bien que plus de 80% de la surface des eaux douces est sous forme lenticque (Downing et al. 2006, Downing et al. 2012), les budgets globaux de

N₂O n'intègrent pas explicitement les émissions de ces systèmes. À date, le rôle relatif des différentes composantes du réseau hydrique en termes d'émission de N₂O est très peu connu, et se base uniquement sur deux études. Baron et al. (2013) ont modélisé les flux de N₂O à l'échelle nationale des États-Unis en se basant sur la quantité d'azote reçue et retenue par les eaux douces, et ont conclu une contribution majeure des zones humides par rapport aux lacs et aux rivières. Alors que d'après les mesures de Outram and Hiscock (2012) à l'échelle régionale, les ruisseaux de drainage agricoles seraient les plus grands émetteurs de N₂O parmi les eaux de surface continentales. Bien qu'essentielle, l'intégration des eaux douces dans les budgets globaux d'émission de N₂O représente actuellement un défi, vu que la précision des estimations est grandement limitée par une connaissance très fragmentée des patrons à grande échelle.

1.5 Le biome boréal

La taïga, ou forêt boréale, constitue le plus vaste biome terrestre, couvrant environ 16 millions de kilomètres carrés, soit 15% de la surface continentale (McCull 2005). La majorité du réseau hydrique de cette région a été formé lors du retrait des glaciers suite à l'érosion des sols lors de la dernière glaciation (il y a environ 10 000 ans). Il en résulte que le biome boréal est le plus dense en termes d'eau de surface, contenant possiblement jusqu'à 80% de l'eau douce liquide de la planète (Schindler 1998). Malgré son immensité et sa richesse en eau douce, la zone boréale, étant peu habitée, reste un environnement où les études limnologiques sont relativement peu nombreuses. En effet, très peu d'études traitent de la dynamique du N₂O en eau douce boréale. Les recherches sur le sujet sont surtout réalisées en région tempérée. Ce

milieu est par ailleurs plus atteint par les perturbations anthropiques, ce qui oriente les recherches vers des systèmes enrichis en azote. Notre connaissance actuelle des flux aquatiques de ce gaz est donc biaisée puisqu'une grande partie des eaux douces sont largement sous-représentées.

1.6 Les objectifs de l'étude

Le but de la présente étude est d'explorer les patrons temporels et spatiaux des flux de N_2O des eaux de surface boréales à l'échelle du paysage. À travers cet objectif, on cherche à acquérir une meilleure connaissance de la dynamique de ce gaz en eaux douces, ainsi que du rôle que jouent ces écosystèmes dans les budgets régionaux et globaux de N_2O .

Le premier objectif est d'examiner les flux de N_2O selon les différentes composantes du réseau d'eaux de surface, soit les lacs, les rivières, et les étangs (étendues d'eau stagnante plus petite que 0.5 km^2 et d'une profondeur entre 1 et 2 m). À date, une seule étude empirique a abordé le sujet de façon conjointe dans différents types d'eaux douces. De ce fait, on a peu de connaissances sur les différences entre le flux de N_2O d'un régime hydrique à un autre, et sur la contribution relative de chacun de ces types de systèmes aux émissions régionales de N_2O . Ceci se reflète particulièrement dans les budgets globaux de N_2O qui, en termes d'eaux douces, considèrent uniquement les rivières, à cause d'un manque de données sur la contribution des autres systèmes.

Le second objectif de l'étude consiste à mesurer et évaluer, pour la première fois, la variabilité inter-régionale des flux aquatiques de N_2O durant l'été. Le paysage boréal étant hétérogène au niveau géologique, topographique, et climatique, on cherche à savoir si le taux

de flux de N₂O des eaux douces est spécifique aux régions ou s'il est plutôt homogène à travers le biome boréal.

Le dernier objectif est de déterminer les patrons saisonniers des flux de N₂O des eaux douces de surfaces. Ce volet a rarement été exploré en région boréale, où la dynamique saisonnière est susceptible d'être différente de celle des régions tempérées et tropicales due aux grandes variations de températures et au gel de l'eau de surface en hiver. Le suivi saisonnier des flux permettra le calcul d'un budget annuel régional d'émission de N₂O des eaux douces, ce qui est une contribution originale à la littérature existante sur le sujet.

1.7 Figures et tableaux

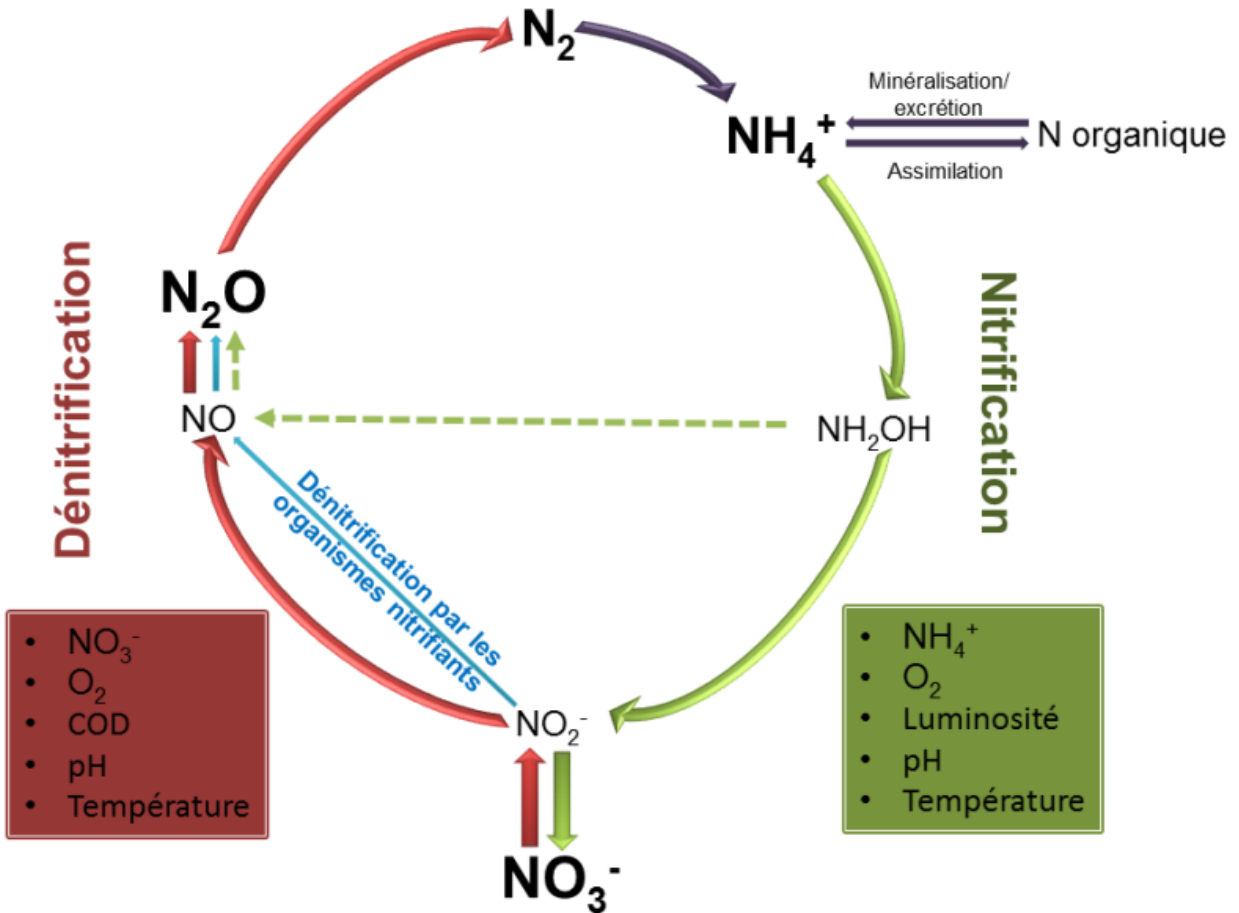


Figure 1.1. Cycle de l'azote montrant la production microbienne de N_2O par la nitrification, la dénitrification, et la dénitrification des organismes nitrifiants. Les boîtes rouges et vertes indiquent les variables qui influencent les taux et/ou les rendements de la nitrification et de la dénitrification respectivement.

Tableau 1.1. Résumé des flux de N₂O mesurés à travers les systèmes lentiques dans la littérature.

Région	Système	Moment d'échantillonnage	Flux de N ₂ O (μmol m ⁻² J ⁻¹)		Utilisation du territoire	Référence
			Moyenne	Étendue		
Réservoirs et étangs						
Brésil	Tucuruí	Décembre 2003 (saison sèche)	125			Guerin et al. (2008)
Brésil	Samuel	Décembre 2003 (saison sèche)	157			Guerin et al. (2008)
Brésil	Serra de Mesa	Mai 2003 (saison humide)	3			Guerin et al. (2008)
Brésil	Manso	Mai 2003 (saison humide)	3			Guerin et al. (2008)
États-Unis	Eagle Creek	2005 à 2008	46		Agriculture (52%)	Jacinthe et al. (2012)
Finlande	Réservoir Lokka	Été (1994)	0.26		Naturel	Huttunen (2003a)
Finlande	Réservoir Lokka	Été (1995)	2.1		Naturel	Huttunen (2003a)
Finlande	Réservoir Porttipahta	Été (1995)	2.6		Naturel	Huttunen (2003a)
Finlande	Jankalaisenlampi (étang)	Été (1994)	0.34		Naturel	Huttunen (2003a)
Finlande	Kotsamolampi (étang)	Été (1995)	-0.14		Naturel	Huttunen (2003a)
Guyane française	Réservoir Petit Saut	Mai 2003 (saison humide)	103	-135 to 209		Guerin et al. (2008)
Guyane française	Réservoir Petit Saut	Décembre 2003 (saison sèche)	84	18 to 162		Guerin et al. (2008)
Ontario	Réservoirs boréaux	Annuel		-0.080 to -0.023	Naturel	Hendzel et al. (2005)
Panama	Fortuna	Décembre 2003 (saison sèche)	7	-18 to 22		Guerin et al. (2008)
Suisse	Réservoirs alpins	Septembre 2003 à août 2006		0 à 1.6		Diem et al. (2012)
Lacs						
Antarctique	Lac Mochou (littoral)	Été 2007/2008	1.69	-2.26 to 14.5		Liu et al. (2011)
Antarctique	Lac Tuanjie (littoral)	Été 2007/2008	1.36	-2.56 to 3.98		Liu et al. (2011)
Antarctique	Lac Daming (littoral)	Été 2008/2009	3.93	1.09 to 9.49		Liu et al. (2011)
Asie centrale	Lac Huahu (littoral)	Été 2006/2007	44	-38 to 191		Chen et al. (2011)
Canada	Grands lacs	Été		-8 to 8		Lemon and Lemon (1981)
Chine	Lac Taihu zone eulittorale	Annuel	234		Agricultural (48%)	Wang et al. (2006)

Chine	Lac Taihu zone supralittorale	Annuel	76		Agricultural (48%)	Wang et al. (2006)
Chine	Lac Taihu zone infralittorale	Annuel	54		Agricultural (48%)	Wang et al. (2006)
Chine	Lac Taihu zone pélagique	Annuel	9		Agricultural (48%)	Wang et al. (2006)
Finlande	Lac Postilampi	Été (1996)	-0.11		Agriculture (31%)	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Postilampi	Été (1997)	0.48		Agriculture (31%)	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Postilampi	Été (1998)	7.00		Agriculture (31%)	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Heinalampi	Été (1996)	-1.80		Agriculture (23%)	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Vehmasjarvi	Été (1997)	-0.13		Naturel	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Vehmasjarvi	Été (1998)	5.90		Naturel	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Makijarvi	Été (1997)	-0.24		Naturel	Huttunen (2003a)2
Finlande	Lac Makijarvi	Été (1998)	2.10		Naturel	Huttunen (2003a)2
Irlande	121 petits lacs oligotrophes	Mai	1.3	-3.8 to 6.9	Naturel	Whitfield et al. (2011)
Nouvelle-Zélande	Lac Okaro		0.6			Downes (1991) Outram and Hiscock (2012)
Royaume Uni	Hicking Broad	Printemps 2007	36		Agriculture	
Suisse	Lac Baldegg	Annuel		8 to 16		Mengis et al. (1996)

Tableau 1.2. Résumé des flux de N₂O mesurés à travers les systèmes lotiques dans la littérature.

Région	Système	Flux de N ₂ O (μmol m ⁻² J ⁻¹)		Utilisation du territoire	Référence
		Moyenne	Étendue		
Canaux de drainage					
Japon	Système hydrique de Saitama	4057	131 à 30853	Urbain	Hasegawa et al. (2000)
Mexique	Canaux de drainage de la vallée Yaqui	90	27 à 1336	Agriculture	Harrison (2003)
Mexique	Canal Two, vallée Yaqui	328		Agriculture	Harrison et al. (2005)
Royaume Uni	Bush Estate		55 à 545	Agriculture	Reay et al. (2003)
Royaume Uni	Canaux de drainage à Norfolk et Suffolk	286		Agriculture	Outram and Hiscock (2012)
Ruisseaux					
États-Unis	Ruisseaux agricoles	11	-8 à 78	Agriculture	Beaulieu et al. (2011)
États-Unis	Ruisseaux urbains	7	-3 à 22	Urbain	Beaulieu et al. (2011)
États-Unis	Ruisseaux naturels	-3	-14 à 26	Naturel	Beaulieu et al. (2011)
Nouvelle-Zélande	Whangamair, Whakapipi et Toenepi		24 à 2400	Agriculture	Wilcock and Sorrell (2008)
Toronto	Petits ruisseaux		-3.2 à 776	Agriculture	Baulch et al. (2011)
Toronto	Petits ruisseaux	78		Agriculture	Baulch et al. (2012)
Rivières					
Chine	Rivières adjacentes au lac Taihu		29 à 142		Wang et al. (2009) Laursen and Seitzinger (2004)
New Jersey	Rivières Millestone, Iroquois, et Sugar Creek		4.8 à 720	Urbain/Agriculture	
Ohio	Rivière Ohio (en amont de l'usine de traitement des eaux)	7.6		Agriculture/Urbain	Beaulieu et al. (2010)
Ohio	Rivière Ohio (en aval de l'usine de traitement des eaux)	193		Agriculture/Urbain	Beaulieu et al. (2010)
Royaume Uni	Rivière Thurne	71		Agriculture	Outram and Hiscock (2012)
Grande rivières					
Brésil	Rivière Amazon	6.2			Richey et al. (1988)
Brésil	Rivière Amazon (lit majeur)	-0.2			Richey et al. (1988)
Canada	Grand River		-35 à 4200	Agriculture	Rosamond et al. (2012)
Caroline du Nord	Rivière Neuse	7.0	-5.0 à 35.4	Agriculture/Urbain/forêt	Stow et al. (2005)
Chine	Rivière Changjiang		0.02 à 4.4	-	Yan et al. (2004)

Colorado	Rivière South Platte	34	2 à 740	Urbain/Industriel 67% forêt, 27% agriculture	McMahon and Dennehy (1999)
New York	Rivière Hudson	5.5			Cole and Caraco (2001)
Royaume Uni	Rivière Tamar	10	7 à 37		Law et al. (1992)
Royaume Uni	Rivière Colne	31	Jusqu'à 1339		Robinson et al. (1998)
Royaume Uni	Rivière Humber	43			Barnes and Owens (1998)
Washington	Rivière Potomac	62		Urbain	Kaplan et al. (1978)

Chapter 2: Patterns in nitrous oxide fluxes across boreal aquatic networks: a challenge to global emission models

Auteurs: Cynthia Soued, Paul del Gioglio, Roxane Maranger

Article en préparation pour publication dans le journal *Nature Geosciences*

2.1 Abstract

Nitrous oxide (N₂O), a potent greenhouse gas with over 300 times the global warming potential of carbon dioxide (CO₂), is produced during microbial nitrogen (N) cycling (Trogler 1999). Inland waters, known as active sites of N processing (Seitzinger et al. 2006., Harrison et al. 2008), are nevertheless poorly characterized in recent global N₂O budgets (Nevison 2000, Intergovernmental Panel on Climate 2006), especially considering the absence of an estimate for lakes emissions. Although the boreal biome holds the highest density of freshwater on earth (Lehner and Döll 2004), no comprehensive evaluation of N₂O emissions from boreal aquatic systems has ever been conducted. In this study, we measured N₂O concentrations across a wide range of rivers, lakes, and ponds in four distinct boreal regions of Québec (Canada), and derived water surface-atmosphere N₂O fluxes. Net fluxes ranged from -23.1 to 177.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, with a large degree of variability across sampled systems, regions, and seasons. Over 40% of the 322 systems sampled acted as N₂O sinks during the summer, with one region's aquatic network being an overall net atmospheric N₂O consumer. Seasonally, maximum N₂O concentrations were measured during winter due to gas accumulation under the ice, resulting in an outgassing at ice thaw that accounts for approximately 20% of annual flux. Lakes were major drivers of the net freshwater regional flux (up to 90%), and must therefore be integrated in global aquatic N₂O budgets. Based on empirical literature data, we estimated global freshwater N₂O emissions to be 0.78 Tg N (N₂O) yr⁻¹. This number is substantially influenced by fluxes from high latitude regions (including the boreal biome) which, being extremely variable, may contribute from -9 to 27 % of the total.

2.2 Introduction

Inland waters are considered significant components of the global N₂O budget, primarily because they are sites of intense input and active processing of anthropogenic N (Boyer et al. 2006). Our current understanding of freshwater N₂O fluxes however relies primarily on fragmented information, with limited knowledge on the relative role of lentic (standing) versus lotic (flowing) waters, and a bias toward temperate regions and N rich rivers and streams. A wide range in N₂O fluxes has been reported for streams, rivers, and lakes (Table 2.8 and 2.9), but no clear large-scale patterns in N₂O fluxes have been identified. While N₂O efflux tends to increase with N inputs (Stow et al. 2005, Beaulieu et al. 2010, Baulch et al. 2011, Clough et al. 2011, Baulch et al. 2012), this trend is often weak or non-existent particularly across systems and at narrow N gradients (Beaulieu et al. 2011, Whitfield et al. 2011). Indeed, current global estimates of freshwater N₂O fluxes are highly uncertain because they are based on the assumption of a linear relationship between N₂O emissions and dissolved inorganic nitrogen (DIN) loading to rivers (Intergovernmental Panel on Climate 2006, Ivens et al. 2011). Model uncertainty arises, among other factors, from the application of a fixed N₂O yield (unit of N₂O produced per N processed), whereas measured yields span two orders of magnitude (0.0002 to 0.0716 (Beaulieu et al. 2011, McCrackin and Elser 2011)). This range in yield highlights the complexity of the microbial processes regulating aquatic N₂O production and consumption. Thus, in order to improve our global estimates of freshwater N₂O emissions, it is necessary to understand how N₂O dynamics vary among aquatic ecosystems and landscape types, especially in water-rich areas such as the boreal biome. In this study we present the first patterns of aquatic N₂O flux across multiple boreal freshwater types, regions, and seasons. We report N₂O concentrations and fluxes for 322

lakes, ponds and rivers in four distinct boreal regions (Saguenay, Chibougamau, Labrador, and Côte-Nord) during the summer. We also monitored the flux seasonally over an annual cycle on a subset of systems in the Saguenay region. In order to put our results in a global context, we calculated the first estimate of global freshwater N₂O emission based on empirical data, and upscaled our average fluxes to high latitude regions.

2.3 Results and discussion

2.3.1 General variability of fluxes

The study regions are located across a latitudinal gradient leading to regional temperature differences (Figure 2.4 and Table 2.4). These regions are all characterized by a largely forested coverage dominated by coniferous, and a vast freshwater surface, covering from 9 to 14% of the landscape (Figure 2.4 and Table 2.4). Ecosystems sampled were mostly oligotrophic, with total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) summer concentrations below 10 µg L⁻¹ and 0.25 mg L⁻¹ respectively in over 70% of lakes (Table 2.5). NO₃⁻ concentrations were consistently low across systems and regions, rarely exceeding 20 µg L⁻¹. The size of sampled lentic systems ranged from < 0.001 to > 1 000 km², and sampled lotic waters ranged from Strahler order 1 to 8, covering the entire spectrum of the regional waterscape. Measured ΔN₂O at water surface (deviation from equilibrium with air) varied between -1.7 and 8.7 nmol L⁻¹ (Table 2.5 and 2.6), and derived fluxes averaged 4.7 µmol m⁻² d⁻¹, within the same order of magnitude previously reported for boreal lakes (Huttunen 2003a). N₂O emissions were uncorrelated either to lake area or to river order (Figure 2.5), as opposed to what has been reported for both CO₂ and methane (CH₄) fluxes (Campeau and del Giorgio 2013, Lapierre et al. 2013). No overall relationship between N₂O and any of the N forms was observed (Table

2.7). The relatively strong link between N₂O fluxes and DIN reported elsewhere (Stow et al. 2005, Baulch et al. 2011, Clough et al. 2011, Baulch et al. 2012) and which underlies the assumptions of the IPCC guidelines for modeling N₂O flux (Intergovernmental Panel on Climate 2006), does not seem to apply to these boreal aquatic networks.

2.3.2 System type differences

In three of the four regions (Saguenay, Chibougamau, and Schefferville), N₂O concentrations and fluxes were higher in lakes compared to rivers and ponds, even though previous findings had emphasized rivers as key sites of N₂O emission, especially during the summer (Cole and Caraco 2001, Beaulieu et al. 2010, Outram and Hiscock 2012, Rosamond et al. 2012). Δ N₂O depends on the balance between production and consumption of N₂O by nitrification and denitrification. Nitrification, the reduction of NH₄⁺ to NO₃⁻, releases N₂O as a by-product, whereas denitrification (NO₃⁻ reduction) can either produce N₂O as an end product or transform it to N₂ in a subsequent reaction favored in highly reduced conditions (Knowles 1982, Senga et al. 2002). Low DIN concentration may limit N₂O production while stimulating its consumption by denitrification as an alternative electron acceptor. Whereas DIN concentrations were generally low in all types of systems sampled (Table 2.5), N₂O under-saturation was more frequent in rivers and ponds than in lakes. In fact, in the three regions mentioned above, only 12% of lakes acted as N₂O sinks, compared to 45 and 66% for rivers and ponds respectively (Table 2.1). The latter systems are characterized by high concentrations of dissolved organic carbon (DOC) (Table 2.5) which, by stimulating respiration, leads to highly reduced conditions favorable for N₂O consumption, particularly in N poor systems. Furthermore shallower systems such as rivers and ponds would also favour net N₂O consumption given the greater relative contact to anoxic sediments (Blicher-

Mathiesen and Hoffmann , Seitzinger 1988, Mengis et al. 1997). Lake surface water are typically more isolated from sediments, and the net N₂O balance is likely to be more affected by water column processes such as N₂O production by nitrification, as observed in oceans (Freing et al. 2012). Although still hypothetical, the relative role of nitrification and denitrification in N₂O production and consumption likely explains differences in net flux among freshwater types.

2.3.3 The case of Côte-Nord region

The Côte-Nord was the only region where rivers emitted more N₂O than lakes, while the latter acted primarily as sinks (Figure 2.1) despite having the highest average DIN concentration among regions (Table 2.5). Lakes in the Côte Nord region clearly differed from those in other regions based on their marked acidity (Figure 2.2) that is due to the low alkalinity of their bedrock combined with the presence of organic acids (Dupont 1992). Hence, pH in the latter lakes averaged 6.0 as compared to between 6.8 and 7.3 in the other regions (Table 2.5). Lakes in Côte-Nord are also distinguished by higher regional NH₄⁺ concentrations combined with higher NH₄⁺ : NO₃⁻ ratios. This is likely indicative of a decrease in nitrification rates known to occur at low pH (Beman et al. 2011), thus also reducing the NO₃⁻ supply for denitrification. Hence low pH would limit N₂O production by both reactions and enhance its consumption, which likely explains the widespread N₂O under-saturation observed in lakes of the Côte-Nord region.

2.3.4 Inter-regional differences

Mean summer N₂O flux rates were usually lower in the Schefferville region (Figure 2.1). Being the highest latitude region, it is characterized by lower temperatures, which are

significantly positively correlated to N₂O fluxes explaining however only 9% of their overall variability (Table 2.7). Precipitation is substantially lower in Schefferville as well (Table 2.4), and could be a cause of spatial heterogeneity of N₂O fluxes. From an inter-annual point of view, high N₂O emissions have been previously reported for both wet and dry years (Cole and Caraco 2001, Huttunen 2003b), however reduced flow as a function of less precipitation could likely favor lower emissions (Whitfield et al. 2011, Tall 2012). Lower nutrient and DOC concentrations in Schefferville could also contribute to lower N₂O fluxes even though they are not significantly correlated in a linear regression (Table 2.7). The difficulty in clearly identifying factors controlling measured N₂O fluxes highlights the challenge facing N₂O models when it comes to efficiently predicting the dynamic of this gas in freshwaters at regional and global scales.

2.3.5 N₂O uptake

During the summer, 40% of sampled systems acted as net sinks of atmospheric N₂O (Table 2.1). Previous reports of net N₂O uptake by aquatic systems have been associated to conditions of low DIN and O₂ concentrations (Stow et al. 2005, Baulch et al. 2011, Jacinthe et al. 2012, Tall 2012). Indeed, Baulch et al. (2011) identified that the decrease of NO₃⁻ concentration under 37 µg L⁻¹ triggered the shift of a stream from being a net source to a net sink of N₂O. Over 80% of the boreal aquatic systems we sampled had a summer DIN concentration under the latter threshold, consistent with N₂O uptake. However the magnitude of net N₂O uptake was very different among regions. We calculated that, during the summer season, the total N₂O uptake equalled less than 1% of total emissions in the Saguenay and Chibougamau landscapes. In contrast, the estimated offset reaches more than 50% in Schefferville, and thus had a major influence on the net freshwater flux at a regional scale. In

the case of Côte-Nord, the surface water network acted as an overall net N₂O sink. Although the role of soils as N₂O sinks has been suggested to be relevant in correcting global budgets (Chapuis-Lardy et al. 2007, Syakila et al. 2010), the net uptake of N₂O by continental waters has never been considered. Our results suggest that this process is rather widespread in aquatic systems and can be significant at regional scales.

2.3.6 Seasonal dynamic

Δ N₂O concentration exhibited a marked seasonal variability in the Saguenay region in the three freshwater ecosystem types (Table 2.6). Highest Δ N₂O was measured during winter, suggesting that N₂O production continues and gas accumulates under the ice. Ammonium and nitrate concentrations were also highest during winter (Table 2.6), most likely due to lower DIN uptake by phytoplankton, as well as ammonification and subsequent nitrification. Not surprisingly, chlorophyll *a* concentration was 70% lower in winter relative to summer as a function of low light conditions. As a result of decreasing phytoplankton activity, NH₄⁺ from decomposition may become more available for nitrifiers and NO₃⁻ for denitrifiers, resulting in N₂O production. Furthermore, nitrification, a process inhibited by light (Ward 2008), has been shown to be active in winter (Knowles and Lean 1987). Based on temporal monitoring of 3 lakes and 7 rivers, we estimated that the gas trapped under ice would correspond to a total evasion of 0.67 and 0.01 mmol of N₂O per m⁻² respectively at ice thaw. This early spring out-flux of winter-derived N₂O corresponds to approximately 20% of annual freshwater emissions in the Saguenay. Overall, the spring, summer, and fall contributed equally to annual N₂O aquatic emissions (Figure 2.3), showing a relatively constant activity of microorganisms producing N₂O throughout the year. In this sense boreal inland waters seem to follow a different seasonal cycle in terms of N₂O fluxes compared to temperate freshwaters, where

fluxes are systematically higher in the summer (Cole and Caraco 2001, Beaulieu et al. 2010, Rosamond et al. 2012).

2.3.7 Regional budget

On an annual basis, we calculated that lakes were responsible for over 90% of the estimated total aquatic N₂O emissions in the Saguenay (Table 2.2). In the other regions studied, which we monitored only in summer, lakes also had a major influence on the net freshwater N₂O flux. This is coherent with the fact that the inland waterscape is largely dominated by lakes (Downing et al. 2006, Downing et al. 2012), with lentic water bodies covering on average 11% of the boreal landscapes visited in this study, compared to 0.8% for lotic systems. Rivers contributed less than 10% to annual emissions, and ponds acted as neutral features in terms of N₂O gas exchange, being systematically very close to equilibrium with the atmosphere. Although boreal rivers and ponds are modest contributors to freshwater N₂O emissions, they play a large role in aquatic CO₂ and CH₄ emissions (Campeau and del Giorgio 2013) suggesting that greenhouse gas fluxes are decoupled in those systems. This integrated regional N₂O flux budget greatly diverges from the commonly accepted idea of rivers as major players in aquatic N₂O flux. It also highlights the significant bias that may be introduced by the exclusion of lakes from regional aquatic N₂O budgets, especially in boreal, lake-rich landscapes.

2.3.8 Global budget

In order to evaluate the role of the boreal biome in global N₂O emissions from inland waters, we estimated global freshwater emissions across a latitudinal gradient using average literature values of measured N₂O fluxes scaled to aquatic surface area. Using this approach,

we estimate that the total amount of N₂O emitted from inland waters globally is 0.78 Tg N (N₂O) yr⁻¹ (Table 2.3). In this comparison, based on literature values, high latitude systems (>54°), which contain 46% of global surface water, contributed less than 4% to total freshwater emissions (Table 2.3). However if we apply our average flux estimates from the Saguenay and Chibougamau regions as an upper limit, the contribution of high latitude systems to emissions may be between 17 and 27%. In contrast, using the Côte Nord as a lower bound, they could act as important sinks absorbing up to 9% of freshwater emissions from lower latitudes. Our average estimate for high latitude systems, which is derived from over 300 systems across four different regions, is twofold higher than current literature based estimate and would account for 8% of flux (Table 2.3). The great variability of flux estimates from high latitude inland waters highlights the dynamic nature of those systems even over a rather limited gradient in N concentrations. Moreover, our estimates emphasize the influence of those systems on N₂O flux, in either positive or negative direction, at a global scale.

Other interesting latitudinal patterns emerged from this comparison. First, tropical regions may be the most important sites of inland water N₂O emissions, representing 80 % of the total (Table 2.3). However, it is important to note that the estimate of tropical average flux is derived from a limited number of direct measures. Our conclusion on the overwhelming role of tropical systems diverges from the only other latitudinal comparison, based on modeled estimates, in which temperate regions accounted for most of inland water emissions (Seitzinger et al. 2000). In contrast to what we observed in the boreal region, rivers appear to contribute more than lakes to N₂O emissions in temperate regions, accounting for 62% of the total for those latitudes, despite covering only 4% of the total aquatic surface. However, this could be the result of a bias of studies toward streams and rivers heavily impacted by urban

pollution or by agricultural run-off. Our overall estimate of 0.78 Tg N (N₂O) yr⁻¹ falls between the 1.1 Tg N (N₂O) yr⁻¹ estimated by Seitzinger et al. (2000) and the IPCC estimate of 0.6 Tg N (N₂O) yr⁻¹ for anthropogenic aquatic emissions (Ciais et al. 2013). It is clear from the extent of unexplained flux variability that N₂O emissions from inland waters are difficult to evaluate and predict. In the absence of a clear way to model this variability effectively, we recommend that more direct measures be made to provide more accurate global estimates and improve models.

2.4 Methods

2.4.1 Sampling sites

Regions sampled are located between the southern limit of the boreal region (Saguenay) and the subarctic zone (Schefferville) of Quebec (Canada), within the latitudes 40°N and 60°N (Figure 2.4) and represent a total area of approximately 700 000 km². The regions are distinct in terms of topography, vegetation cover, climate, and in the configuration of the aquatic network (Table 2.4). In order to cover the broad diversity of the boreal waterscape, we sampled systems spanning wide gradients in shape and size. Lakes ranged from 0.01 to greater than 100 km², and were from 0.5 to more than 70 m deep. Ponds were defined as small and shallow standing waters (generally smaller than 0.01 km² and between 1 and 2 m deep), and were usually flooded lands resulting from beaver dams construction. Streams and rivers ranged from Strahler order 1 to 8. The systems were sampled during several field campaigns spanning 2011 to 2013. Lakes were sampled in their deepest point, streams and ponds were sampled from the shore. All of the systems were sampled at least once during

mid-summer (July-August), and in the case of the Saguenay region, subsets of the sites were also visited in spring, fall, and winter (Table 2.6). During winter, samples were taken from water under the ice. All samples were taken between 8h and 17h.

2.4.2 Gas sampling and flux calculation

Surface water partial pressures of N₂O (p_{N_2O}) were measured using the headspace method. A glass serum bottle of 1.12 L was filled with water collected at wrist depth. A headspace of atmospheric air of 0.12 L was created inside the sealed bottle. Water was equilibrated with air inside the bottle by vigorously shaking the bottle for two minutes. Air was then extracted from the bottle with an airtight plastic syringe and injected in previously evacuated 9 ml glass vial capped with an air tight butyl seal. Three analytical replicates were taken at each site as well as a local sample of atmospheric air. Collected gas samples were analysed by gas chromatography using a Shimadzu GC-2040, with a Poropaq Q column to separate gases. N₂O concentration was determined by an ECD detector. Gas flux (f_{N_2O}) was calculated using the following equation:

$$f_{N_2O} = k_{N_2O} (C_{water} - C_{eq})$$

With k_{N_2O} the gas exchange coefficient of N₂O, C_{water} the water concentration of N₂O, and C_{eq} the expected concentration in water at equilibrium. C_{water} and C_{eq} are corrected for local temperature and atmospheric pressure. k_{N_2O} was derived from the k_{CO_2} , which was measured for all samples at the time of sampling. k_{CO_2} was measured using a round, 16L floating chamber (0.09 m²), equipped with an internal thermometer to correct for internal temperature changes during deployment (Campeau and del Giorgio 2013). The ambient p_{CO_2} in the chamber was recorded every minute for 10 minutes with an Environmental Gas Analyser

(EGM-4) connected to the chamber via an enclosed re-circulating system. CO₂ fluxes, $f\text{CO}_2$, (mmol m⁻² d⁻¹) were calculated as:

$$f\text{CO}_2 = \left(\frac{s V}{mV S} \right) t$$

Where s is the accumulation rate of gas in the chamber in $\mu\text{atm min}^{-1}$; V is the volume of the chamber in L; S is the surface area of the chamber in m²; mV (in L mol⁻¹) is the molar volume of CO₂ at the current atmospheric pressure; and t is a conversion factor from minutes to day. To calculate the CO₂ diffusive gas transfer velocity (k_{CO_2}), we inverted the equation for Fick's law of gas diffusion:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{f\text{CO}_2}{kH (p\text{CO}_{2\text{water}} - p\text{CO}_{2\text{air}})}$$

Where k_{CO_2} is expressed in m d⁻¹; $f\text{CO}_2$ is the measured CO₂ flux between the surface water and the atmosphere in the floating chamber, kH is Henry's constant adjusted for salinity and temperature and $p\text{CO}_{2\text{water}}$ and $p\text{CO}_{2\text{air}}$ are the CO₂ partial pressure in the surface water and atmosphere respectively (in μatm). We then calculated $k_{\text{N}_2\text{O}}$ on the basis of k_{CO_2} using the Schmidt number of both N₂O and CO₂ ($Sc_{\text{N}_2\text{O}}$ and Sc_{CO_2}) as follows (Cole and Caraco 1998):

$$k_{\text{N}_2\text{O}} = \left(\frac{Sc_{\text{N}_2\text{O}}}{Sc_{\text{CO}_2}} \right)^{0.67} k_{\text{CO}_2}$$

2.4.3 Chemical analysis

Ambient temperature (°C) and pH were measured with an environmental probe (YSI, Model 600XLM). TP was measured by spectrophotometry using the standard molybdenum blue method after persulfate digestion (Cattaneo and Prairie 1995). TN analysis was performed by alkaline persulfate digestion to NO₃⁻, subsequently measured on an Alpkem

Flow Solution IV autoanalyzer. To determine NH_4^+ and NO_3^- concentrations, water was filtered at $0.22\ \mu\text{m}$ and analysed according to the Lachat autoanalyser methods 10-107-06-1-J and 10-107-04-1-C respectively. The method for NH_4^+ analysis is based on a reaction of ammonia with alkaline phenol and sodium hypochlorite to form indophenol blue subsequently measured by spectrophotometry. NO_3^- concentration was also measured by spectrophotometry after reduction to NO_2^- by a copper coated cadmium column. Water filtered at $0.45\ \mu\text{m}$ was used for DOC analysis with a Total Organic Carbon analyzer 1010-OI following sodium persulfate digestion (OI Analytical, College Station, TX, USA). Chlorophyll *a* was analysed through spectrophotometry following filtration on Whatman (GF/F) filters and extraction by hot ethanol (90%) (Nusch 1980).

2.4.4 Geographical analysis

All spatial analyses were performed on ArcMap GIS 10.0 using the National Hydro Network data (<http://www.geobase.ca/>) with a resolution of 1: 50 000. Limits of the regions were defined to contain drainage areas in which sites sampled are located. In order to calculate regional area of lakes and ponds, we separated these two types of systems based on a size criterion of 0.01km^2 , as this threshold applies well to our set of sampled lentic systems. Regional lake and pond areas were calculated as the sum of lentic water bodies larger or smaller than 0.01km^2 respectively. Streams and rivers are digitized as segments in the National Hydro Network map. Thus, in order to determine regional lotic area, we first calculated Strahler stream order (Strahler 1957) for all rivers in the aquatic network, based on a digital elevation model interpolation using ArcMap GIS 10.0 Strahler order tool. We then calculated total lengths for each river order and multiplied it by a specific width. The latter widths were determined for each river order as the average of width measured from sampled

sites of the corresponding order in each region. When river width was not available for a given river order in a region, we used the formula in Downing et al. (2012) to derive it based on modeled global constants.

2.4.5 Regional budget

In order to calculate annual aquatic N₂O emissions for the Saguenay region, we compiled mean seasonal flux rates for each type of system. We considered gas exchange with the atmosphere to be zero during the ice-covered season (Macdonald et al. 1991). We divided the ice free period in three components: spring (from ice-out to June 20th), summer (from June 21st to September 20th), and fall (from September 21st to the 1st of January). Mean spring emission was calculated as the sum of: 1) the estimated outgassing of winter derived N₂O accumulated under-ice, 2) the mean fluxes measured in April applied to the period of ice-out (April 16th to April 30th), 3) mean fluxes measured in June and applied to the rest of the spring period. The N₂O winter accumulation under the ice was estimated assuming a linear buildup of this gas throughout the winter, based on the observed increase of N₂O between the end of the fall, and the mid-winter under-ice N₂O concentration. We assumed that all the N₂O in excess accumulated under the ice throughout the winter was emitted to the atmosphere at ice-thaw. The resulting estimates of annual N₂O fluxes per unit of aquatic surface of lakes, ponds and rivers were then multiplied by their total surface area in each region, calculated as described above, to derive a regional estimate of total aquatic N₂O flux.

We estimated freshwater annual emissions for the three regions sampled only during summer by assuming their N₂O fluxes followed a seasonal dynamic similar to what we observed in Saguenay region. For each type of system, we calculated the relative contribution

of summer to annual emissions, and applied the same proportions to derive annual flux from rivers, lakes, and ponds in Schefferville, Chibougamau, and Côte-Nord.

2.4.6 Global budget

To calculate global emissions of N₂O from lakes, reservoirs, rivers, and streams, we used literature values of surface water-atmosphere fluxes derived from field studies (Table 2.8 and 2.9). We compiled mean flux rate for each system sampled. When a system was sampled at several sites or at several times, we used an average of the reported fluxes to derive a single value that incorporates as much as possible the intrinsic flux variability of the system. We reported aggregated averages of fluxes for studies on a large number of systems or when individual values were not available. When only a range of fluxes was available, we considered average flux as the mean of the range. Data were sorted according to three latitudinal ranges corresponding to boreal and polar (higher than 54°), temperate (between 24 and 54°), and tropical (lower than 24°) regions. Based on values reported in Table 2.8 and 2.9, averages were calculated for lentic (lakes and reservoirs) and lotic (streams and rivers) systems for each section of the globe (by taking into account the number of systems). To estimate global annual emissions, latitudinal averages were upscaled to the corresponding lentic and lotic surface areas reported in Bastviken et al. (2011).

2.5 Acknowledgments

This study was funded by Natural Sciences and Engineering council of Canada (NSERC) Discovery grants to RM and PdG, and by Hydro-Québec, and is part of the research program of the NSERC/HQ Industrial Research Chair in Carbon Biogeochemistry in Boreal

Aquatic Systems (CarBBAS) to PdG. We wish to thank field assistants and students from the CarBBAS chair and RM research team for providing generous help and valuable scientific insights on the project. We thank Annick St.Pierre and Alice Parkes for coordinating respectively field sampling and laboratory analysis. We also thank Ryan Hutchins and Adam Heathcote who performed part of the spatial analysis. This is a contribution to the *Groupe de Recherche Interuniversitaire en Limnologie et en Environnement Aquatique*.

2.6 Figures and tables

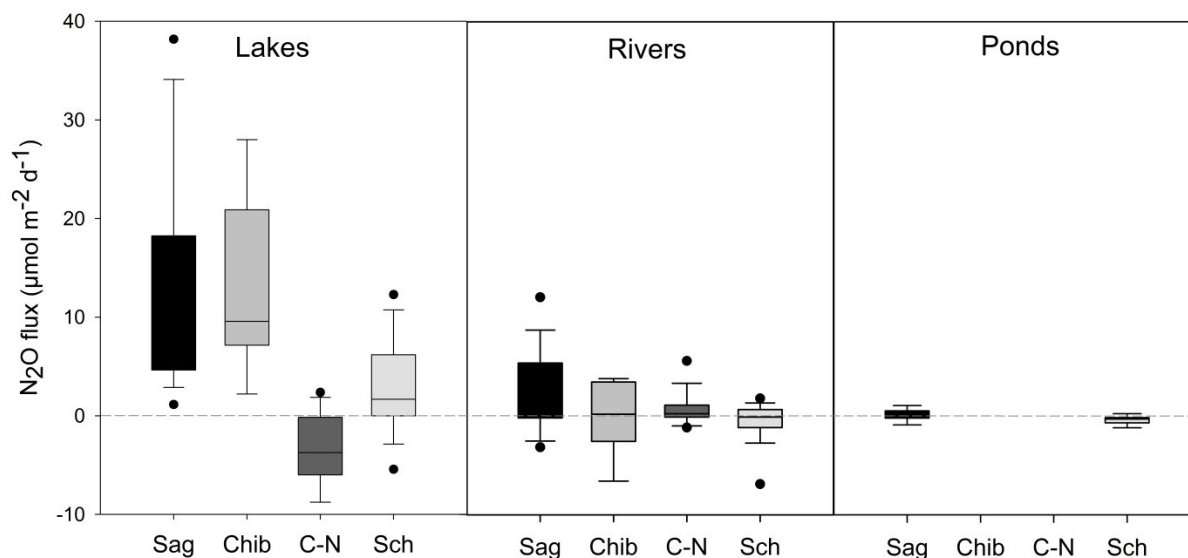


Figure 2.1. Boxplots showing regional N₂O daily flux rates for sampled lakes, rivers, and ponds from in the four study regions: Saguenay (Sag), Chibougamau (Chib), Côte-Nord (C-N), and Schefferville (Sch). Boxes and are bounded by the 25th and 75th percentiles. Solid black lines inside the boxes represent the medians. Whiskers show 10th and 90th percentiles. Dots are outliers between the 5th and the 95th percentiles.

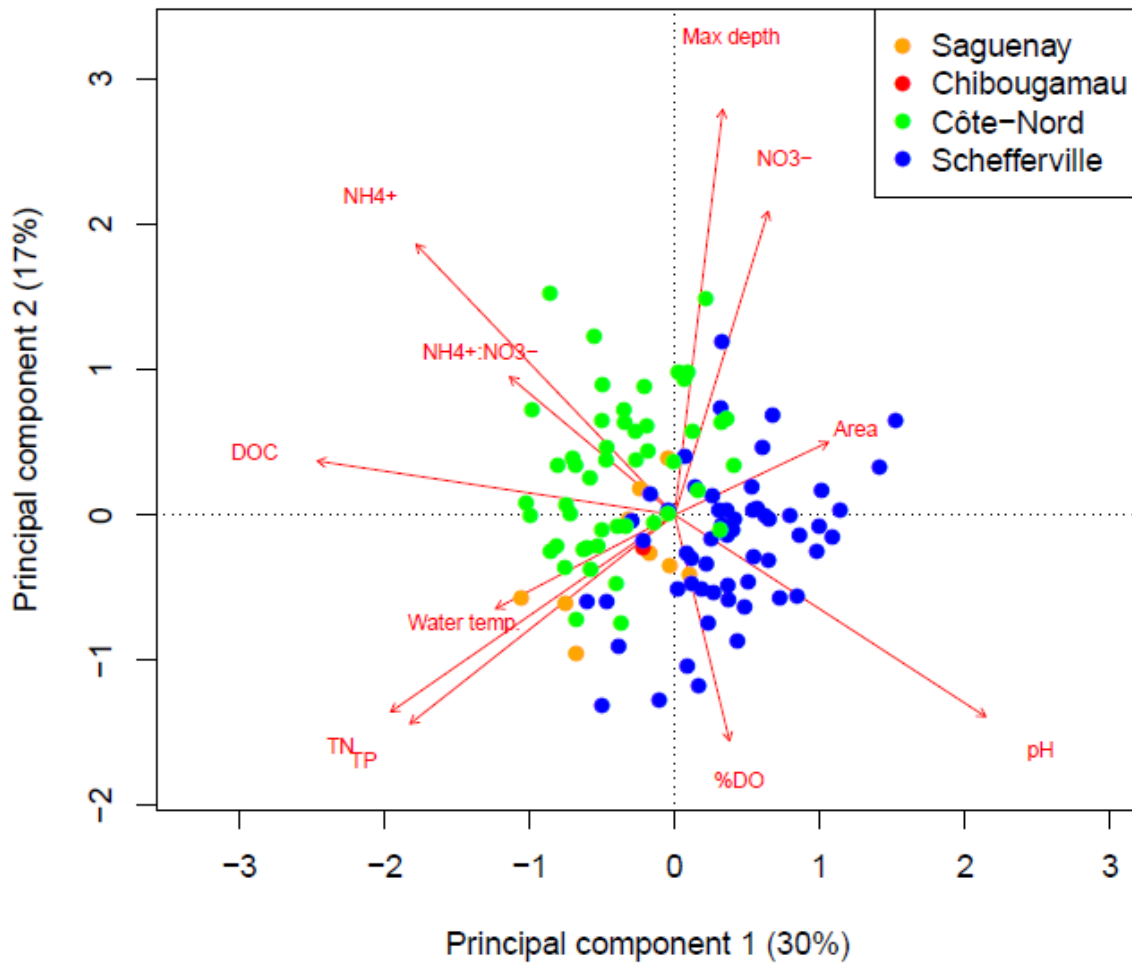


Figure 2.2. Principal component analysis (PCA) biplot displaying the orientation of environmental variables during the summer in the four study regions among sampled lakes. Percentage of variance represented by each axis is indicated in brackets.

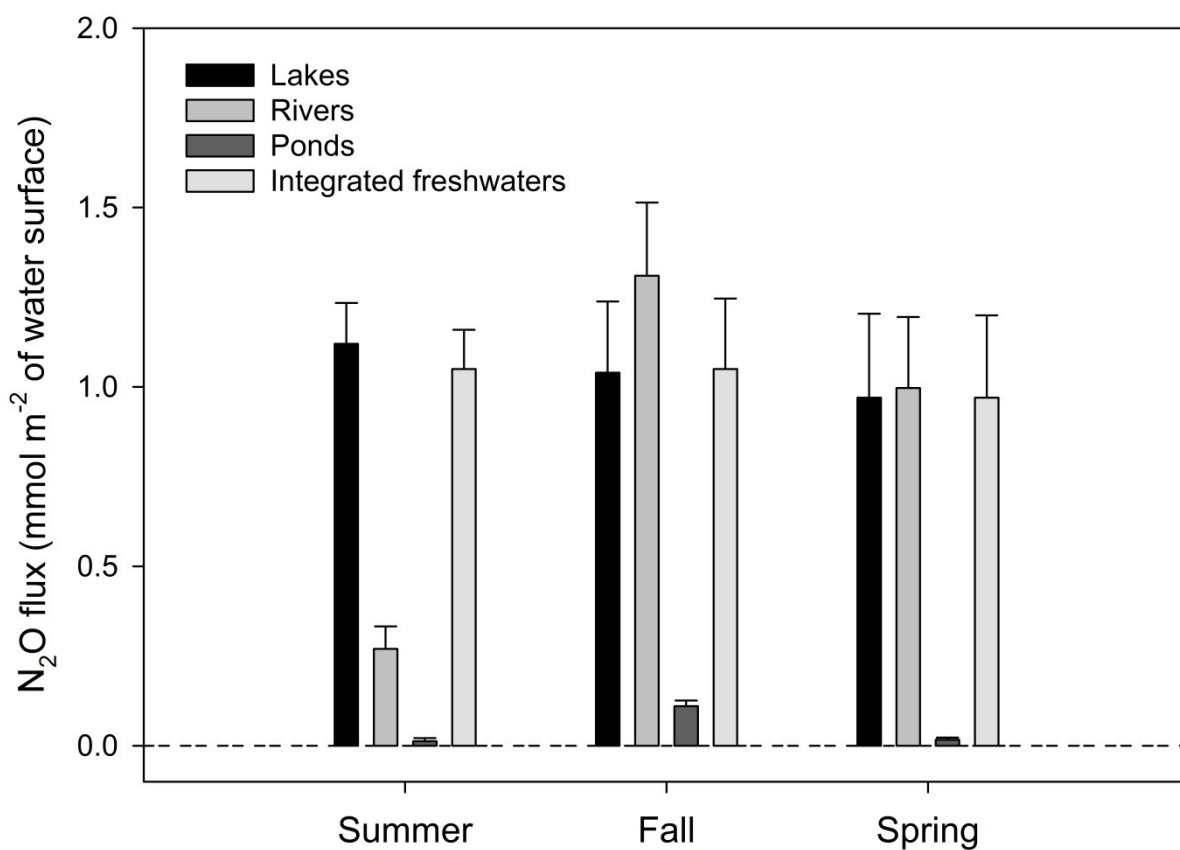


Figure 2.3. Estimated amounts of N₂O emitted by unit of aquatic surface, overall and by ecosystem type, during each season of the ice free period in Saguenay region. Error bars are standard errors. Estimations are based on average flux rates. Seasonal emission for the integrated freshwater network takes into account the relative surface covered by each type of ecosystem in the Saguenay landscape.

Table 2.1. Mean summer flux rates from sampled systems sorted based on the direction of the flux: net uptake (sinks) and net emission (sources). Regional summer fluxes are calculated by scaling the mean flux rates according to the proportion of sinks versus sources of systems sampled, and according to the surface area of each ecosystem types in the different landscapes.

	Sinks			Sources		
	Mean flux rate $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	n	Regional flux mol km^{-2}	Mean flux rate $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	n	Regional flux mmol km^{-2}
Saguenay						
Lakes	0.0	0	0.0	12.4	28	115.0
Rivers	-3.0	9	-0.8	5.9	18	3.0
Ponds	-0.5	7	-0.2	0.6	10	0.3
Sum of freshwaters		16	-0.9		56	118.2
Chibougamau						
Lakes	0.0	0	0.0	11.8	11	135.8
Rivers	-3.9	4	-1.2	2.2	8	1.4
Ponds	-	-	-	-	-	0.0
Sum of freshwaters		4	-1.2		19	137.2
Schefferville						
Lakes	-3.4	12	-7.2	4.9	47	41.2
Rivers	-2.4	30	-0.7	1.3	27	0.4
Ponds	-0.5	14	-0.4	0.8	1	0.0
Sum of freshwaters		56	-8.3		75	41.6
Côte-Nord						
Lakes	-5.1	35	-28.7	2.0	11	3.6
Rivers	-0.7	18	-0.2	1.8	31	0.9
Ponds	-	-	-	-	-	-
Sum of freshwaters		53	-28.9		42	4.5

Table 2.2. Summer and annual N₂O flux (all units are in mol N₂O km⁻² of landscape) by freshwater type and by region.

	Saguenay		Chibougamau		Schefferville		Côte-Nord	
	Summer	Annual	Summer	Annual	Summer	Annual	Summer	Annual
Lakes	115	321	136	379*	33	91*	-25	?
Rivers	1.8	18	0.3	3*	-0.4	?	0.9	9*
Ponds	0.01	0.13	-	-	-0.2	?	-	-
Sum of freshwaters	117	338	136	382	32	91	-24	?

*Estimated value assuming the proportion of summer to annual flux in Saguenay is conserved in other regions.

? Represents annual fluxes that could not be estimated due to negative value in the summer.

Table 2.3. Freshwater N₂O average areal flux rate (in $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and annual flux (Ann. flux, in Tg N (N₂O) yr⁻¹) estimated by applying flux rate to the area of open water in different latitudes. Literature value flux rates represent average of previously reported flux measurements (Table 2.8 and 2.9). *n* and CV represent respectively the number of systems and the coefficient of variation.

Latitude	Lakes and reservoirs					Rivers and streams					Sum of open water		
	Flux rate	<i>n</i>	CV	Ann. flux	Area (10 ³ km ²)	Flux rate	<i>n</i>	CV	Ann. flux	Area (10 ³ km ²)	<i>n</i>	Ann. flux	Area (10 ³ km ²)
<i>This study</i>													
Considered >54*													
Saguenay	7.0	32	132	0.141*		7.0	32	121	0.009*		64	0.150*	
Chibougamau	13.8	18	113	0.280*		2.6	9	148	0.003*		27	0.283*	
Schefferville	3.2	59	184	0.065*		-0.6	57	676	-0.001*		116	0.065*	
Côte-Nord	-3.4	46	126	-0.069*		0.9	49	292	0.001*		95	-0.067*	
Average	3.3	155	292	0.066*		1.7	147	335	0.002*		302	0.068*	
<i>Literature values</i>													
>54	1.1	14	149	0.022	1983	1.7**	0		0.002**	119	14	0.024	2102
25-54	3.4	137	1101	0.050	1447	129.0	133	676	0.082	62	270	0.132	1509
<24	64.7	6	117	0.510	772	60.8	15	149	0.110	177	21	0.620	949
Global		157		0.583	4202		148		0.194	358	305	0.776	4560

*For comparison purposes we estimated annual flux using data from this study by considering it applies to latitudes >54. However, note that our data are derived from regions located in latitudes 47 to 58.

**Since no published empirical data of fluxes from boreal river or streams exist to our knowledge, we considered it equal to our measured mean in boreal rivers for the purpose of building an exhaustive global estimate.

2.7 Supplementary information

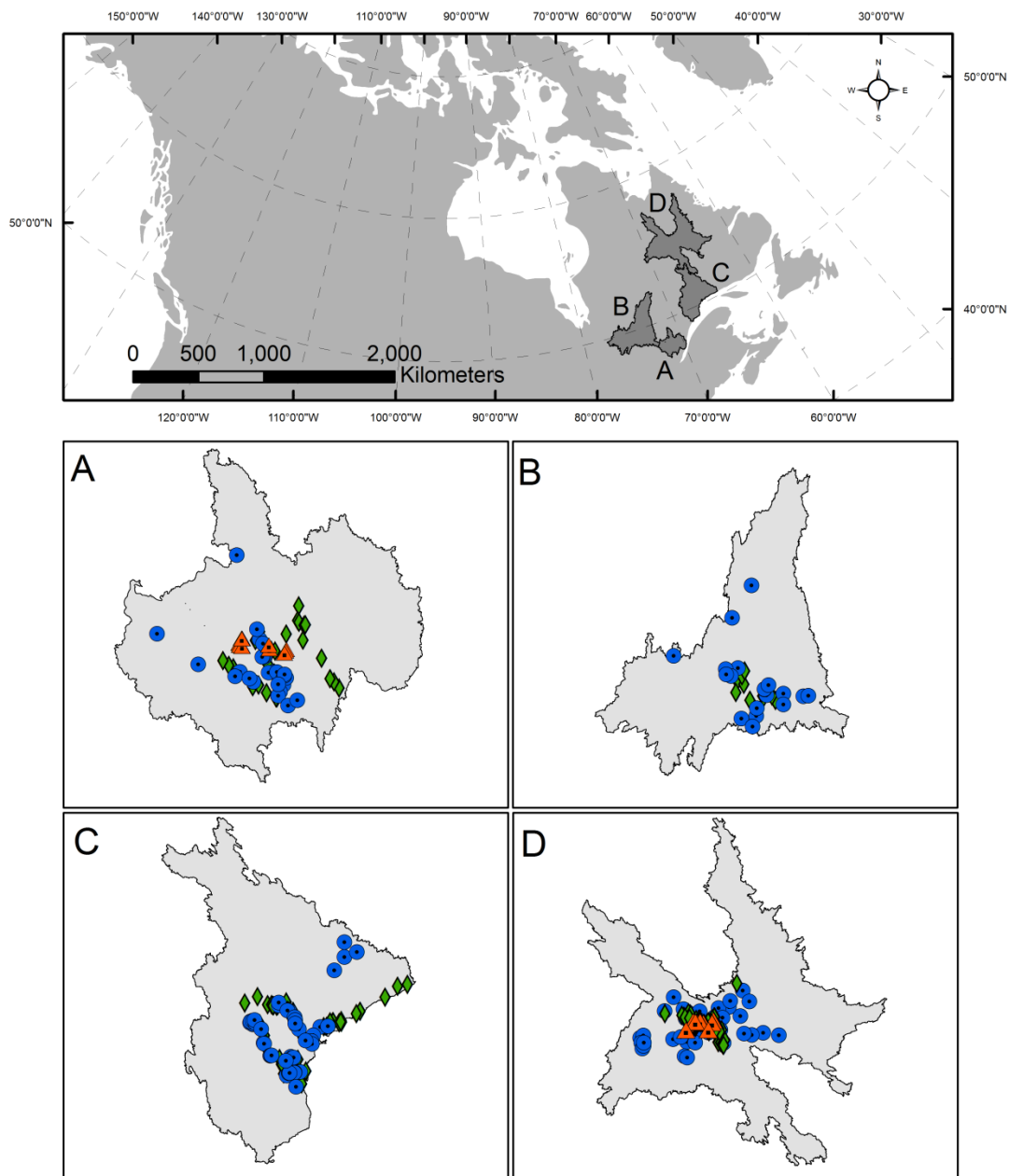


Figure 2.4. Map of the Saguenay (A), Chibougamau (B), Côte-Nord (C), and Schefferville (D) regions in Quebec, Canada. Sampled lakes (circles), rivers (triangles), and ponds (diamond) are shown.

Table 2.4. Topography, climate, and landscape composition of sampled regions.

	Saguenay	Chibougamau	Schefferville	Cote-Nord
Area (km ²)	24218	76220	116944	62620
Mean elevation (m)	430	414	528	486
Mean annual temperature (°C)	1.4	-0.7	-5	-1.8
Mean annual precipitation (mm)	1054	926	759	1021
Time sampled	spring 2011 to 2012	summer 2011	summer 2012	summer 2013
Freshwater coverage (%)				
<i>Lakes</i>	10.2	12.6	11.1	7.9
<i>Ponds</i>	0.1	0.1	0.5	0.2
<i>Rivers</i>	0.8	1.1	0.6	0.8
<i>Total</i>	11.2	13.8	12.2	9.0
Forested coverage (%)				
<i>Coniferous</i>	49	46.0	40	68
<i>Mixedwood</i>	29	14.0	0.05	4
<i>Broadleaf</i>	5	2	0.1	0.3
<i>Shrub</i>	9	20	25	5
<i>Bryoides</i>	0.03	0.1	15	2
<i>Total</i>	92	82	80	79

Table 2.5. Regional means (standard deviation) and range of physical and chemical factors measured for each type of system.

Regions	Lakes				Rivers				Ponds	
	Saguenay	Chibougamau	Schefferville	Côte Nord	Saguenay	Chibougamau	Schefferville	Côte Nord	Saguenay	Schefferville
<i>n</i>	28	11	59	46	27	12	57	49	17	15
ΔN_2O (nmol L ⁻¹)	2.8 (1.5) 0.3-6.1	2.4 (1.4) 0.3-4.7	1.4 (1.7) -1.7-7.1	-1.1 (1.4) -5.1-1.5	0.8 (1.4) -2.2-3.6	0.8 (1.4) -2.5-2.0	0.1 (1.7) -2.5-8.7	0.7 (1.6) -4.3-4.9	0.2 (1.7) -3.4-2.7	-1.7 (1.2) 3.4-1.2
k_{N_2O} (m.d ⁻¹)	3.9 (2.6) 0.7-13.5	5.9 (3.3) 2.1-11.2	3.3 (2.8) 0.0-15.6	3.6 (2.1) 0.5-9.3	2.4 (1.8) 0.0-7.6	2.8 (1.5) 0.5-6.1	1.8 (2.3) 0.1-12.7	1.4 (1.9) 0.0-9.3	0.4 (0.1) 0.2-0.4	0.3 (0.3) 0.0-0.9
N_2O flux ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	12.4 (11.5) 0.7-41.0	11.8 (8.5) 2.2-29.7	3.2 (5.9) -11.9-25.0	-3.4 (4.3) -10.0-10.0	2.3 (4.1) -3.4-13.9	0.2 (3.6) -7.7-3.8	-0.6 (4.3) -23.1-16.9	0.9 (2.6) -5.1-14.0	0.1 (0.7) -1.6-1.1	-0.4 (0.5) -1.6-0.8
NH_4^+ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17.5 (20.2) ^{*12} 6.3-79.5	-	7.5 (6.4) 1.9-42.0	22.2 (15.6) 8.4-100.2	17.0 (9.1) ^{*9} 7.6-33.3	-	6.2 (4.2) 0.5-24.1	37.6 (62.6) 5.3-331.3	23.5 (26.5) 4.3-115.8	11.2 (5.6) 4.0-21.7
NO_3^- ($\mu\text{g L}^{-1}$)	18.7 (35.7) ^{*15} 0.0-102.7	-	1.9 (2.9) 0.0-21.0	5.5 (11.2) 11.2-47.6	13.3 (13.7) ^{*8} 0.0-37.8	-	6.9 (10.4) 0.0-40.4	25.7 (27.8) 0.0-108.4	3.5 (11.9) 0.0-46.2	3.2 (2.8) 0.2-10.7
TN (mg L ⁻¹)	0.211 (0.075) 0.124-0.511	0.176 (0.037) 0.121-0.247	0.199 (0.133) 0.000-0.810	0.224 (0.060) 0.108-0.359	0.311 (0.147) 0.157-0.748	0.380 (0.108) 0.276-0.546	0.166 (0.108) 0.033-0.527	0.391 (0.295) 0.071-1.430	0.516 (0.227) 0.165-0.983	0.431 (0.187) 0.133-0.780
TP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	11.0 (4.4) 5.1-22.8	6.8 (2.2) 4.2-10.8	7.4 (3.7) 2.6-20.5	8.6 (3.2) 3.4-16.9	21.2 (10.0) 8.2-50.9	11.4 (2.2) 8.7-14.6	8.2 (6.5) 2.3-41.4	41.5 (63.0) 6.3-393.4	37.4 (20.8) 10.5-85.9	22.8 (13.6) 4.6-47.0
DOC (mg L ⁻¹)	7.5 (1.9) 3.9-11.8	7.2 (2.0) 4.1-9.7	3.8 (1.6) 1.1-7.7	8.4 (2.7) 3.2-13.1	11.5 (8.0) 2.7-38.4	18.3 (5.9) 9.3-28.9	4.2 (3.9) 0.4-21.7	10.2 (8.9) 1.8-50.1	12.2 (4.2) 8.1-20.1	6.9 (3.4) 1.9-13.5
pH (mg L ⁻¹)	6.82 (0.46) 6.06-7.78	7.32 (0.58) 6.43-8.14	7.19 (0.82) 4.04-9.15	6.02 (0.67) 4.8-7.04	6.80 (0.63) 5.11-7.84	6.74 (0.35) 6.09-7.2	6.78 (1.10) 3.23-7.97	6.32 (0.82) 4.47-7.88	6.73 (0.41) 5.50-7.25	6.11 (1.28) 4.04-9.6
Chl- <i>a</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.00 (0.69) 1.15-3.53	2.09 (1.33) 0.74-5.50	0.79 (0.54) 0.14-2.88	0.99 (0.34) 0.54-1.96	1.11 (0.81) 0.26-4.05	1.27 (1.69) 0.25-5.41	0.39 (0.31) 0.08-1.42	2.38 (8.30) 0.38-59.06	5.94 (4.60) 0.79-17.32	4.88 (6.74) 0.26-26.46

^{*n}, *n* different from the one mentioned at the top of the column

Table 2.6. Seasonal means (standard deviation) and range of physical and chemical factors measured in Saguenay.

	June 2011		July-Aug. 2011		Sep.-Oct. 2011		Nov. 2011	January 2012		April 2012	
	Lakes	Rivers	Lakes	Rivers	Lakes	Rivers	Rivers	Lakes	Rivers	Lakes	Rivers
<i>n</i>	17	21	28	27	10	21	21	3	7	2	8
$\Delta\text{N}_2\text{O}$ (nmol L^{-1})	-1.0 (0.9) -2.3-1.1	1.5 (1.5) -1.2-5.9	2.8 (1.5) 0.3-6.1	0.8 (1.4) -2.2-3.6	3.4 (2.9) 0.6-9.7	4.0 (3.7) -4.2-10.0	1.3 (1.2) -0.9- 3.2	13.5 (2.5) 12.0-16.4	14.4 (2.7) 11.1-18.5	13.5 (2.5) 11.9-16.4	9.6 (2.2) 7.2-14.4
$k_{\text{N}_2\text{O}}$ (m d^{-1})	2.9 (2.1) 0.3-9.4	3.4 (2.0) 0.1-7.5	3.9 (2.6) 0.7-13.5	2.4 (1.8) 0.0-7.6	5.0 (4.2) 0.8-14.2	3.0 (2.9) 0.0-11.5	1.6 (1.6) 0.1-4.8	n/a n/a	n/a n/a	5.4 (6.0) 1.1-9.7	2.1 (1.9) 0.2-6.2
N_2O flux rate ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	-2.8 (3.2) -13.3-14.4	3.6 (5.6) -0.5-23.7	12.4 (11.5) 0.7-41.0	2.3 (4.1) -3.4-13.9	10.3 (10.7) 1.0-32.4	13.0 (16.0) -9.6-69.8	3.0 (3.9) -3.7-9.0	n/a n/a	n/a n/a	26.7 (19.1) 13.2-27.0	56.3 (45.7) 5.6-127
NH_4^+ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.3 (3.7) ^{*9} 0.4-12.5	9.3 (2.2) ^{*11} 5.1-12.2	17.5 (20.2) ^{*13} 6.3-79.5	17.0 (9.1) ^{*9} 7.6-33.3	8.5 (4.2) ^{*7} 5.2-14.0	5.4 (2.4) ^{*8} 1.3-9.6	16.0 (14.7) 1.8-51.7	14.6 (6.8) 9.7-22.3	42.0 (25.2) 17.0-95.0	13.6 ^{*1} n/a	15.8 (5.5) 7.5-25.2
NO_3^- ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6.1 (14.1) ^{*11} 0.0-36.4	14.4 (14.8) ^{*9} 0.0-46.7	18.7 (35.7) ^{*16} 0.0-102.7	13.3 (13.7) 0.0-37.8	22.8 (15.5) ^{*8} 8.1-61.3	5.6 (8.8) ^{*9} 0.0-22.4	48.6 (27.9) 14.9-96.1	75.7 (45.7) 22.9-102.7	87.5 (51.3) 28.0-185.8	n/a n/a	34.1 (13.1) 13.9-60.1
TN (mg L^{-1})	0.22 (0.07) 0.15-0.40	0.27 (0.20) 0.12-1.08	0.21 (0.08) 0.12-0.51	0.31 (0.15) 0.16-0.75	0.25 (0.05) 0.18-0.34	0.26 (0.13) 0.12-0.66	0.30 (0.12) 0.16-0.56	0.34 (0.11) 0.27-0.47	0.32 (0.09) 0.22-0.44	0.23 ^{*1} n/a	0.25 (0.10) 0.15-0.48
TP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	15.0 (4.0) 10.5-23.4	22.6 (16.4) 10.2-87.4	11.0 (4.4) 5.1-22.8	21.2 (10.0) 8.2-50.9	11.5 (4.2) 7.0-21.0	16.4 (6.8) 7.6-33.0	14.7 (3.6) 10.4-23.5	10.9 (1.4) 9.4-12.1	18.8 (8.9) 12.4-39.7	10.7 (0.5) 10.1-10.9	15.3 (6.3) 7.9-26.8
DOC (mg L^{-1})	7.8 (2.2) 5.7-14.3	8.6 (4.5) 4.2-25.8	7.5 (1.9) 3.9-11.8	11.5 (8.0) 2.7-38.4	9.2 (2.0) 6.1-13.8	9.3 (5.9) 4.4-32.7	9.7 (6.1) 5.7-26.5	8.8 (2.7) 6.8-11.9	6.2 (1.3) 3.8-8.7	6.5 (1.2) 5.2-7.3	8.0 (2.4) 5.5-13.8
pH (mg L^{-1})	6.65 (0.50) 5.56-7.46	6.58 (0.40) 5.57-7.38	6.82 (0.46) 6.06-7.78	6.80 (0.63) 5.11-7.84	6.98 (0.54) 6.05-7.85	7.18 (0.29) 6.52-7.86	6.91 (0.28) 6.48-7.37	7.11 (0.16) 6.93-7.21	7.06 (0.42) 6.66-8.02	7.02 (0.40) 6.59-7.37	6.04 (0.38) 5.41-6.48
Chl- <i>a</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.12 (0.65) 1.13-3.45	1.34 (0.79) 0.31-3.57	2.00 (0.69) 1.15-3.53	1.11 (0.81) 0.26-4.05	1.90 (0.71) 0.88-3.36	1.25 (0.84) 0.31-3.11	1.19 (2.11) 0.08-7.13	0.68 (0.41) 0.40-1.15	0.20 (0.14) 0.00-0.48	0.58 (0.34) 0.19-0.84	0.50 (0.22) 0.20-0.92

^{*n}, *n* different from the one mentioned at the top of the column.

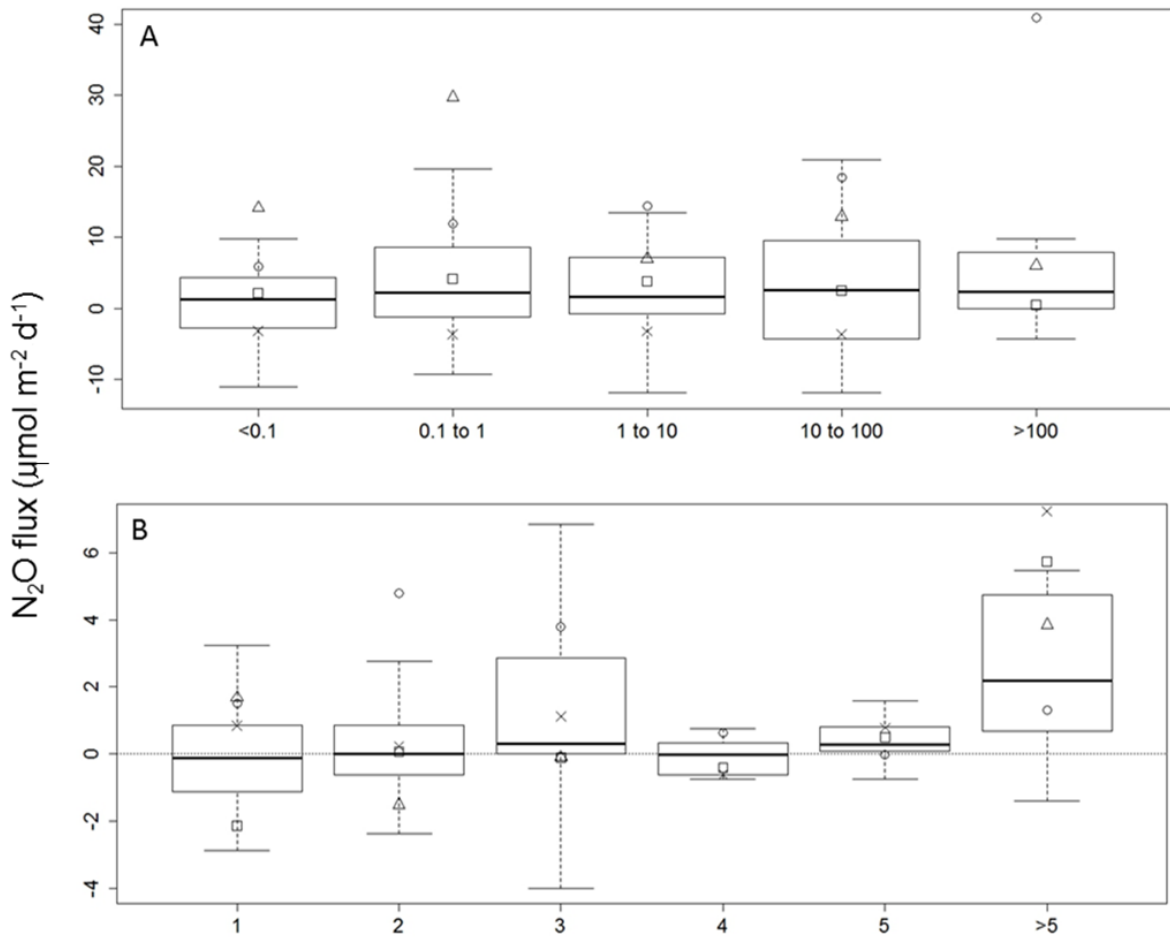


Figure 2.5. Boxplot showing the distribution of N_2O flux by (A) lakes size in km^2 and (B) by river strahler order from all sampled systems. Regional means are represented as circles (Saguenay), triangles (Chibougamau), squares (Schefferville), and crosses (Côte-Nord).

Table 2.7. P-value results of simple linear regression of N₂O flux as a function of environmental variables measured. Adjusted R² are shown in brackets for regressions with p-values < 0.05. Directions of the correlation are also as + for positive and – for negative.

Environmental variables	Lakes	Rivers	Ponds	All freshwaters
DOC	0.39	0.36	0.31	0.30
TP	0.81	0.09	0.18	0.17
TN	0.74	0.52	0.80	0.13
DO%	0.34	0.048 (R ² = 0.02)+	0.35	<0.001 (R ² = 0.04)+
Water temperature	<0.001 (R ² =0.13)+	0.03 (R ² =0.03)+	0.022 (R ² =0.13)+	<0.001 (R ² =0.09)+
NO ₃ ⁻	0.70	0.18	0.10	0.40
NH ₄ ⁺	0.014 (R ² =0.04)	0.11	0.66	0.48
pH	0.002 (R ² =0.06)	0.55	0.23	0.16

Statistical analysis

Variables were previously standardized to the best using log, square root, or square transformations. We also carried out multiple regression analysis with forward selection of the variables for each type of system separately and with all data combined. As a result, no combination of variable was found to significantly explain variability in N₂O fluxes at a threshold of p-value = 0.05. We conclude that none of the measured variable or combination of variable explains more than 13% of the variability in N₂O fluxes in a linear regression.

Table 2.8. Published N₂O fluxes used for the global upscaling of lake and reservoirs emissions. Aggregated averages of N₂O flux are given if available for studies on multiple systems.

Latitude	Region	System	n	N ₂ O flux (μmol m ⁻² d ⁻¹)		Reference
				Mean	Range	
<24	Brazil	Tucurui reservoir	1	125		(Guerin et al. 2008)
<24	Brazil	Samuel reservoir	1	157		(Guerin et al. 2008)
<24	Brazil	Serra de Mesa reservoir	1	3		(Guerin et al. 2008)
<24	Brazil	Manso reservoir	1	3		(Guerin et al. 2008)
<24	French Guiana	Petit Saut reservoir	1	93	-135 to 219	(Guerin et al. 2008)
<24	Panama	Fortuna reservoir	1	7	-18 to 22	(Guerin et al. 2008)
25-54	Canada	Great lakes	3	0	-8 to 8	(Lemon and Lemon 1981)
25-54	USA	Eagle Creek reservoir	1	46		(Jacinthe et al. 2012)
25-54	Ireland	121 small oligotrophic lakes	121	1.3	-3.8 to 6.9	(Whitfield et al. 2011)
25-54	UK	Hicking Broad lakes	3	36		(Outram and Hiscock 2012)
25-54	Switzerland	Alpine reservoirs	5	0.7	0 to 1.6	(Diem et al. 2012)
25-54	Switzerland	Baldegg lake	1	12	8 to 16	(Mengis et al. 1996)
25-54	Central Asia	Huahu lake (littoral)	1	44	-38 to 191	(Chen et al. 2011)
25-54	China	Taihu lake	1	93.25		(Du et al. 2006)
25-54	New Zealand	Okaro lake	1	0.6		(Downes 1991)
>54	Finland	Lokka reservoir	1	1.18		(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Porttipahta reservoir	1	2.6		(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Jankalaislampi pond	1	0.34		(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Kotsamolampi pond	1	-0.14		(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Postilampi lake	1	2.46		(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Heinalampi lake	1	-1.8		(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Vehmasjarvi lake	1	2.885	0.93	(Huttunen 2003a)
>54	Finland	Makijarvi lake	1	0.93		(Huttunen 2003a)

>54	Ontario	Boreal reservoirs	3	-0.02	-0.080 to -0.023	(Hendzel et al. 2005)
>54	Antarctica	Mochou lake (littoral)	1.00	1.69	-2.26 to 14.5	(Liu et al. 2011)
>54	Antarctica	Tuanjie lake (littoral)	1.00	1.36	-2.56 to 3.98	(Liu et al. 2011)
>54	Antarctica	Daming lake (littoral)	1.00	3.93	1.09 to 9.49	(Liu et al. 2011)

Table 2.9. Published N₂O fluxes used for the global upscaling of rivers and streams emissions. Aggregated averages of N₂O flux are given if available for studies on multiple systems.

Latitude	Country/Region	System	n	N ₂ O flux (μmol m ⁻² d ⁻¹)		Reference
				Mean	Range	
<24	Brazil	Amazon river	1	3		(Richey et al. 1988)
<24	French Guiana	Downstream of Petit Saut reservoir	1	134	51 to 281	(Guerin et al. 2008)
<24	New Zealand	Whangamair, Whakapipi and Toenepi streams	3	211.3	24 to 2400	(Wilcock and Sorrell 2008)
<24	Panama	Downstream of Fortuna reservoir	1	31	13 to 50	(Guerin et al. 2008)
<24	USA	Streams	9	12.3		(Beaulieu et al. 2011)
25-54	Canada	Grand River	1	16.5	-35 to 4200	(Rosamond et al. 2012)
25-54	Toronto	Streams	5	390	-3.2 to 776	(Baulch et al. 2011)
25-54	Toronto	Streams	10	78		(Baulch et al. 2012)
25-54	China	Rivers adjacent to lake Taihu	17	85.5	29 to 142	(Wang et al. 2009)
25-54	China	Yangtze River	1	4.55	4.0 to 5.1	(Yan et al. 2012)
25-54	Colorado	South Platte River	1	34	2 to 740	(McMahon and Dennehy 1999)
25-54	Japan	Saitima water system	1	4057	131 to 30853	(Hasegawa et al. 2000)
25-54	Mexico	Drainage ditches of the Yaqui valley	8	90	27 to 1336	(Harrison 2003)
25-54	New Jersey	Milestone, Iroquois, and Sugar Creek rivers	3	362	4.8 to 720	(Laursen and Seitzinger 2004)
25-54	New York	Hudson River	1	5.5		(Cole and Caraco 2001)
25-54	North Carolina	River Neuse	1	7	-5.0 to 35.4	(Stow et al. 2005)
25-54	Ohio	Ohio river (upstream of water treatment plant)	1	7.6		(Beaulieu et al. 2010)
25-54	Ohio	Ohio river (downstream of water treatment plant)	1	193		(Beaulieu et al. 2010)
25-54	UK	Bush Estate drainage ditch	1	300	55 to 545	(Reay et al. 2003)

25-54	UK	Norfolk and Suffolk drainage ditches	22	286		(Outram and Hiscock 2012)
25-54	UK	River Thurne	1	71		(Outram and Hiscock 2012)
25-54	UK	River Tamar	1	10	7 to 37	(Law et al. 1992)
25-54	UK	River Colne	1	31	up to 1339	(Robinson et al. 1998)
25-54	UK	River Humber	1	43		(Barnes and Owens 1998)
25-54	USA	Streams	63	0.5		(Beaulieu et al. 2011)
25-54	Washington, D.C.	Potomac River	1	62		(McElroy et al. 1978)

Chapitres 3: Conclusions et perspectives

La présente étude a permis d'enrichir notre connaissance concernant les flux de N_2O des eaux douces à travers plusieurs résultats novateurs. Elle fournit la première base de données empirique permettant de comparer les flux de N_2O entre les différents types d'eaux douces boréales. Nous avons démontré que les composantes du réseau hydrique ne suivent pas la même dynamique en termes de flux de N_2O ; les lacs ayant généralement un taux d'émission plus élevé que les rivières et les étangs. Ceci reflète l'influence du régime hydrologique sur le cycle de l'azote en eaux douces. Ce facteur est pourtant rarement analysé étant donné que la majorité des études limnologiques se concentrent sur un type de système à la fois. Une comparaison plus poussée entre les différents régimes hydrologiques est susceptible d'apporter une meilleure compréhension du fonctionnement biogéochimique des écosystèmes aquatiques. Cela permettrait entre autres d'apporter des connaissances pertinentes à la gestion de territoires riches en eaux douces. Par exemple, les résultats de la présente étude suggèrent que l'exploitation des territoires boréaux notamment pour la construction de barrages hydroélectriques, engendrerait de plus grande émissions aquatiques de N_2O . Dans le cadre des flux de N_2O , il serait très pertinent de compléter notre étude en se penchant sur le rôle des zones humides, très nombreuses en zone boréale, mais qui n'a été que partiellement exploré par notre étude (à travers les étangs).

Nous avons montré que l'absorption de N_2O à la surface des eaux douces est un phénomène répandu et quantitativement important dans certaines régions. Ceci est l'un des résultats les plus inattendus de cette étude car l'ampleur de l'absorption de N_2O observée dans les eaux douces boréales est sans précédent dans la littérature. La consommation de N_2O est

associée à de faibles concentrations en nitrate dans l'eau. En ce sens, l'ajout d'azote dans les systèmes boréaux, entre autres à travers l'exploitation anthropique du territoire, aurait pour effet de compromettre leur capacité à tamponner une partie des émissions de N_2O . Nos résultats suggèrent que la balance entre production et consommation de N_2O est aussi influencée par des facteurs naturellement variables, notamment le pH de l'eau. Une exploration plus approfondie de cette hypothèse permettrait de mieux comprendre la dynamique du N_2O , et, de façon plus générale, le cycle de l'azote en eaux douces.

Nous avons mis en évidence de larges variations des flux de N_2O des eaux douces à l'échelle inter-régionale. Cependant, les facteurs à la base de cette variabilité n'ont pas pu être clairement identifiés, ce qui reflète la dynamique complexe du N_2O en eaux douces. Ceci pose une difficulté au niveau de la modélisation régionale et globale des flux de N_2O , surtout dans les régions boréales, où les patrons de flux ne dépendent pas des concentrations en azote. Notre manque de compréhension à ce sujet provient essentiellement de la précarité des données actuelle sur les taux de nitrification et dénitrification en eaux douces, et plus particulièrement en zone boréale. Donc, afin d'élucider les facteurs et interactions modulant les flux aquatiques de N_2O , il serait essentiel de solidifier notre connaissance du cycle de l'azote, surtout dans les régions nordiques riches en eaux douces.

Le suivi saisonnier de la concentration de N_2O nous a permis de découvrir que l'hiver joue un rôle plus important que prévu dans la production et l'émission de ce gaz en eaux douces. Ce résultat semble être spécifique aux systèmes boréaux, mais cela ne peut pas encore être confirmé puisque les données hivernales sont relativement rares dans la littérature. En ce sens, l'exploration de la dynamique saisonnière du N_2O en eaux douces à travers différents biomes s'avère être un axe de recherche prometteur. L'évolution des flux de ce gaz sur de

longues échelles temporelles (interannuelles) reste aussi un champ de recherche largement inexploré en eaux douces, ce qui limite la fiabilité des prédictions à long termes.

Les conclusions de la présente étude contrastent pour la plupart avec les prémisses adoptées par les modèles régionaux et globaux d'émission de N_2O (Seitzinger et al. 2000, Baron et al. 2013, Ciais et al. 2013). En effet, ces derniers sous-estimeraient le rôle primordial des lacs, l'efficacité des eaux douces en tant que puits de N_2O , et la variabilité des flux indépendante des concentrations en azote. Par conséquent, nous proposons le premier estimé global des flux de N_2O des eaux douces basé sur les données empiriques de la littérature. Cette approche est une manière d'obtenir un portrait global de la dynamique des flux de N_2O des eaux douces, tout en contournant les difficultés liées à la modélisation de ces flux à grande échelle. On en conclut que les flux des régions de hautes latitudes, tel que le biome boréal, ont un impact très variable mais toujours important sur les émissions globales. Aussi, les eaux douces équatoriales s'avèrent être les principales responsables du flux global estimé. Cependant, le budget calculé reste incertain dû à la rareté des données en régions polaires et équatorielles, et le biais potentiel des études plus orientée vers la saison estivale et les rivières riches en azote. Afin de pallier à ces incertitudes, il serait essentiel d'obtenir plus d'informations sur les systèmes jusque là peu étudiés, tout en ayant une compréhension plus complète de leur évolution temporelle.

Bibliographie

- Aerts, R. 1997. Atmospheric nitrogen deposition affects potential denitrification and N₂O emission from fea soils in the Netherlands. *Soil Biology & Biochemistry* **29**:1153-1156.
- Bange, H. W. 2008. Chapter 2 - Gaseous Nitrogen Compounds (NO, N₂O, N₂, NH₃) in the Ocean. Pages 51-94 *Nitrogen in the Marine Environment* (2nd Edition). Academic Press, San Diego.
- Barnes, J. and N. J. P. Owens. 1998. Denitrification and nitrous oxide concentrations in the Humber estuary, UK, and adjacent coastal zones. *Marine Pollution Bulletin* **37**:247-260.
- Baron, J. S., E. K. Hall, B. T. Nolan, J. C. Finlay, E. S. Bernhardt, J. A. Harrison, F. Chan, and E. W. Boyer. 2013. The interactive effects of excess reactive nitrogen and climate change on aquatic ecosystems and water resources of the United States. *Biogeochemistry* **114**:71-92.
- Bastviken, D., L. J. Tranvik, J. A. Downing, P. M. Crill, and A. Enrich-Prast. 2011. Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science* **331**:50.
- Baulch, H. M., P. J. Dillon, R. Maranger, J. J. Venkiteswaran, H. F. Wilson, and S. L. Schiff. 2012. Night and day: short-term variation in nitrogen chemistry and nitrous oxide emissions from streams. *Freshwater Biology* **57**:509-525.
- Baulch, H. M., S. L. Schiff, R. Maranger, and P. J. Dillon. 2011. Nitrogen enrichment and the emission of nitrous oxide from streams. *Global Biogeochemical Cycles* **25**.
- Beaulieu, J. J., W. D. Shuster, and J. A. Rebolz. 2010. Nitrous Oxide Emissions from a Large, Impounded River: The Ohio River. *Environmental Science & Technology* **44**:7527-7533.
- Beaulieu, J. J., J. L. Tank, S. K. Hamilton, W. M. Wollheim, R. O. Hall, Jr., P. J. Mulholland, B. J. Peterson, L. R. Ashkenas, L. W. Cooper, C. N. Dahm, W. K. Dodds, N. B. Grimm, S. L. Johnson, W. H. McDowell, G. C. Poole, H. M. Valett, C. P. Arango, M. J. Bernot, A. J. Burgin, C. L. Crenshaw, A. M. Helton, L. T. Johnson, J. M. O'Brien, J. D. Potter, R. W. Sheibley, D. J. Sobota, and S. M. Thomas. 2011. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks. *Proc Natl Acad Sci U S A* **108**:214-219.
- Beman, J. M., C.-E. Chow, A. L. King, Y. Feng, J. A. Fuhrman, A. Andersson, N. R. Bates, B. N. Popp, and D. A. Hutchins. 2011. Global declines in oceanic nitrification rates as a consequence of ocean acidification. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**:208-213.
- Blicher-Mathiesen, G. and C. C. Hoffmann. Denitrification as a sink for dissolved nitrous oxide in a freshwater riparian fen. *Journal Name: Journal of Environmental Quality* **28**:257-262.
- Bouletreau, S., E. Salvo, E. Lyautey, S. Mastrorillo, and F. Garabetian. 2012. Temperature dependence of denitrification in phototrophic river biofilms. *Science of the Total Environment* **416**:323-328.

- Bouwman, A. F., K. W. Vanderhoek, and J. G. J. Olivier. 1995. Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **100**:2785-2800.
- Boyer, E. W., R. W. Howarth, J. N. Galloway, F. J. Dentener, P. A. Green, and C. J. Vörösmarty. 2006. Riverine nitrogen export from the continents to the coasts. *Global Biogeochemical Cycles* **20**:GB1S91.
- Campeau, A. and P. A. del Giorgio. 2013. Patterns in CH₄ and CO₂ concentrations across boreal rivers: Major drivers and implications for fluvial greenhouse emissions under climate change scenarios. *Global Change Biology* **20**:1075-1088.
- Cattaneo, A. and Y. T. Prairie. 1995. Temporal variability in the chemical characteristics along the Rivière de l'Achigan: How many samples are necessary to describe stream chemistry? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **52**:828-835.
- Chapuis-Lardy, L., N. Wrage, A. Metay, J. L. Chotte, and M. Bernoux. 2007. Soils, a sink for N₂O? A review. *Global Change Biology* **13**:1-17.
- Chen, H., M. Wang, N. Wu, Y. Wang, D. Zhu, Y. Gao, and C. Peng. 2011. Nitrous oxide fluxes from the littoral zone of a lake on the Qinghai-Tibetan Plateau. *Environ Monit Assess* **182**:545-553.
- Ciais, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R. Myneni, S. Piao, and P. Thornton. 2013. Carbon and other biogeochemical cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Clough, T. J., K. Addy, D. Q. Kellogg, B. L. Nowicki, A. J. Gold, and P. M. Groffman. 2007. Dynamics of nitrous oxide in groundwater at the aquatic-terrestrial interface. *Global Change Biology* **13**:1528-1537.
- Clough, T. J., J. E. Bertram, R. R. Sherlock, R. L. Leonard, and B. L. Nowicki. 2006. Comparison of measured and EF_{5-r}-derived N₂O fluxes from a spring-fed river. *Global Change Biology* **12**:352-363.
- Clough, T. J., L. E. Buckthought, K. L. Casciotti, F. M. Kelliher, and P. K. Jones. 2011. Nitrous Oxide Dynamics in a Braided River System, New Zealand. *Journal of Environmental Quality* **40**:1532-1541.
- Cole, J., Y. Prairie, N. Caraco, W. McDowell, L. Tranvik, R. Striegl, C. Duarte, P. Kortelainen, J. Downing, J. Middelburg, and J. Melack. 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* **10**:172-185.
- Cole, J. J. and N. F. Caraco. 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnology and Oceanography* **43**:647-656.
- Cole, J. J. and N. F. Caraco. 2001. Emissions of nitrous oxide (N₂O) from a tidal, freshwater river, the Hudson River, New York. *Environmental Science & Technology* **35**:991-996.
- Cornwell, J. C., W. M. Kemp, and T. M. Kana. 1999. Denitrification in coastal ecosystems: methods, environmental controls, and ecosystem level controls, a review. *Aquatic Ecology* **33**:41-54.

- Cuhel, J., M. Simek, R. J. Laughlin, D. Bru, D. Cheneby, C. J. Watson, and L. Philippot. 2010. Insights into the Effect of Soil pH on N₂O and N₂ Emissions and Denitrifier Community Size and Activity. *Applied and Environmental Microbiology* **76**:1870-1878.
- de Bie, M. J. M., J. J. Middelburg, M. Starink, and H. J. Laanbroek. 2002. Factors controlling nitrous oxide at the microbial community and estuarine scale. *Marine Ecology-Progress Series* **240**:1-9.
- Devol, A. H. 2008. Denitrification Including Anammox. Pages 263-301 *Nitrogen in the Marine Environment (2nd Edition)*. Academic Press, San Diego.
- Diem, T., S. Koch, S. Schwarzenbach, B. Wehrli, and C. J. Schubert. 2012. Greenhouse gas emissions (CO₂, CH₄, and N₂O) from several perialpine and alpine hydropower reservoirs by diffusion and loss in turbines. *Aquatic Sciences* **74**:619-635.
- Downes, M. T. 1991. The production and consumption of nitrate in an eutrophic lake during early stratification. *Archiv Fur Hydrobiologie* **122**:257-274.
- Downing, J. A., J. J. Cole, C. M. Duarte, J. J. Middelburg, J. M. Melack, Y. T. Prairie, P. Kortelainen, R. G. Striegl, W. H. McDowell, and L. J. Tranvik. 2012. Global abundance and size distribution of streams and rivers. *Inland Waters* **2**:229-236.
- Downing, J. A., Y. T. Prairie, J. J. Cole, C. M. Duarte, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, W. H. McDowell, P. Kortelainen, N. F. Caraco, J. M. Melack, and J. J. Middelburg. 2006. The Global Abundance and Size Distribution of Lakes, Ponds, and Impoundments. *Limnology and Oceanography* **51**:2388-2397.
- Du, R., D. Lu, and G. Wang. 2006. Diurnal, seasonal, and inter-annual variations of N₂O fluxes from native semi-arid grassland soils of inner Mongolia. *Soil Biology and Biochemistry* **38**:3474-3482.
- Dupont, J. 1992. Québec Lake Survey: I. Statistical assessment of surface water quality. *Water, Air, and Soil Pollution* **61**:107-124.
- Firestone, M. K., R. B. Firestone, and J. M. Tiedje. 1980. Nitrous-oxide from soil denitrification - factors controlling its biological production. *Science* **208**:749-751.
- Forget, M.-H., R. Carignan, and C. Hudon. 2009. Influence of diel cycles of respiration, chlorophyll, and photosynthetic parameters on the summer metabolic balance of temperate lakes and rivers. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **66**:1048-1058.
- Freing, A., D. W. R. Wallace, and H. W. Bange. 2012. Global oceanic production of nitrous oxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **367**:1245-1255.
- Garcia-Ruiz, R., S. N. Pattinson, and B. A. Whitton. 1999. Nitrous oxide production in the river Swale-Ouse, North-East England. *Water Research* **33**:1231-1237.
- Goreau, T. J., W. A. Kaplan, S. C. Wofsy, M. B. McElroy, F. W. Valois, and S. W. Watson. 1980. Production of NO₂⁻ and N₂O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. *Applied and Environmental Microbiology* **40**:526-532.
- Guerin, F., G. Abril, A. Tremblay, and R. Delmas. 2008. Nitrous oxide emissions from tropical hydroelectric reservoirs. *Geophysical Research Letters* **35**.
- Harrison, J. 2003. Patterns and controls of nitrous oxide emissions from waters draining a subtropical agricultural valley. *Global Biogeochemical Cycles* **17**.

- Harrison, J. A., R. J. Maranger, R. B. Alexander, A. E. Giblin, P.-A. Jacinthe, E. Mayorga, S. P. Seitzinger, D. J. Sobota, and W. M. Wollheim. 2008. The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs. *Biogeochemistry* **93**:143-157.
- Harrison, J. A., P. A. Matson, and S. E. Fendorf. 2005. Effects of a diel oxygen cycle on nitrogen transformations and greenhouse gas emissions in a eutrophied subtropical stream. *Aquatic Sciences* **67**:308-315.
- Hasegawa, K., K. Hanaki, T. Matsuo, and S. Hidaka. 2000. Nitrous oxide from the agricultural water system contaminated with high nitrogen. *Chemosphere - Global Change Science* **2**:335-345.
- Hendzel, L. L., C. J. D. Matthews, J. J. Venkiteswaran, V. L. S. Louis, D. Burton, E. M. Joyce, and R. A. Bodaly. 2005. Nitrous oxide fluxes in three experimental boreal forest reservoirs. *Environmental Science & Technology* **39**:4353-4360.
- Holtgrieve, G. W., D. E. Schindler, W. O. Hobbs, P. R. Leavitt, E. J. Ward, L. Bunting, G. Chen, B. P. Finney, I. Gregory-Eaves, S. Holmgren, M. J. Lisac, P. J. Lisi, K. Nydick, L. A. Rogers, J. E. Saros, D. T. Selbie, M. D. Shapley, P. B. Walsh, and A. P. Wolfe. 2011. A Coherent Signature of Anthropogenic Nitrogen Deposition to Remote Watersheds of the Northern Hemisphere. *Science* **334**:1545-1548.
- Horrigan, S. G., A. F. Carlucci, and P. M. Williams. 1981. Light inhibition of nitrification in sea-surface films. *Journal of Marine Research* **39**:557-565.
- Horváth, L., E. Führer, and K. Lajtha. 2006. Nitric oxide and nitrous oxide emission from Hungarian forest soils; linked with atmospheric N-deposition. *Atmospheric Environment* **40**:7786-7795.
- Houghton, J. T. 1998. The science of climate change. Contribution of Working Group I to the second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Univ. Press, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Huttunen, J. 2003a. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere* **52**:609-621.
- Huttunen, J. T. 2003b. Nitrous oxide flux to the atmosphere from the littoral zone of a boreal lake. *Journal of Geophysical Research* **108**.
- Huttunen, J. T., J. Alm, A. Liikanen, S. Juutinen, T. Larmola, T. Hammar, J. Silvola, and P. J. Martikainen. 2003. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere* **52**:609-621.
- Huttunen, J. T., T. Hammar, P. Manninen, K. Servomaa, and P. J. Martikainen. 2004. Potential springtime greenhouse gas emissions from a small southern boreal lake (Keihasjarvi, Finland). *Boreal Environment Research* **9**:421-427.
- Intergovernmental Panel on Climate, C. 2006. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. IGES, Japan.
- Ivens, W., D. J. J. Tysmans, C. Kroeze, A. J. Lohr, and J. van Wijnen. 2011. Modeling global N₂O emissions from aquatic systems. *Current Opinion in Environmental Sustainability* **3**:350-358.

- Jacinthe, P. A., G. M. Filippelli, L. P. Tedesco, and R. Raftis. 2012. Carbon storage and greenhouse gases emission from a fluvial reservoir in an agricultural landscape. *Catena* **94**:53-63.
- Jähne, B., K. O. Münnich, R. B. A. Dutzi, W. Huber, and P. Libner. 1987. On the Parameters Influencing Air-Water Gas Exchange. *J. Geophys. Res.* **92**:1937-1949.
- Kaplan, W. A., J. W. Elkins, C. E. Kolb, M. B. McElroy, S. C. Wofsy, and A. P. Durán. 1978. Nitrous oxide in fresh water systems: An estimate for the yield of atmospheric N₂O associated with disposal of human waste. *Pure and Applied Geophysics* **116**:423-438.
- Kemp, M. J. and W. K. Dodds. 2002. The influence of ammonium, nitrate, and dissolved oxygen concentrations on uptake, nitrification, and denitrification rates associated with prairie stream substrata. *Limnology and Oceanography* **47**:1380-1393.
- Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen. 1983. Increase and seasonal cycles of nitrous-oxide in the earth atmosphere. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* **35**:161-169.
- Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiological Reviews* **46**:43-70.
- Knowles, R. and D. R. S. Lean. 1987. Nitrification - a significant cause of oxygen depletion under winter ice. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **44**:743-749.
- Kool, D. M., N. Wrage, S. Zechmeister-Boltenstern, M. Pfeffer, D. Brus, O. Oenema, and J. W. Van Groenigen. 2010. Nitrifier denitrification can be a source of N₂O from soil: a revised approach to the dual-isotope labelling method. *European Journal of Soil Science* **61**:759-772.
- Kowalchuk, G. A. and J. R. Stephen. 2001. Ammonia-oxidizing bacteria: A model for molecular microbial ecology. *Annual Review of Microbiology* **55**:485-529.
- Kroeze, C., A. Mosier, and L. Bouwman. 1999. Closing the global N₂O budget: A retrospective analysis 1500-1994. *Global Biogeochemical Cycles* **13**:1-8.
- Lapierre, J.-F., F. Guillemette, M. Berggren, and P. A. del Giorgio. 2013. Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO₂ emissions in boreal aquatic ecosystems. *Nat Commun* **4**.
- Laursen, A. E. and S. P. Seitzinger. 2004. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole-reach scale. *Freshwater Biology* **49**:1448-1458.
- Law, C. S. and N. J. P. Owens. 1990. Significant flux of atmospheric nitrous-oxide from the northwest indian-ocean. *Nature* **346**:826-828.
- Law, C. S., A. P. Rees, and N. J. P. Owens. 1992. Nitrous-oxide - estuarine sources and atmospheric flux. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **35**:301-314.
- Lehner, B. and P. Döll. 2004. Development and validation of a global database of lakes, reservoirs and wetlands. *Journal of Hydrology* **296**:1-22.
- Lemon, E. and D. Lemon. 1981. Nitrous-oxide in fresh-waters of the great-lakes basin. *Limnology and Oceanography* **26**:867-879.
- Liikanen, A., E. Ratilainen, S. Saarnio, J. Alm, P. J. Martikainen, and J. Silvola. 2003. Greenhouse gas dynamics in boreal, littoral sediments under raised CO₂ and nitrogen supply. *Freshwater Biology* **48**:500-511.
- Liu, Y., R. Zhu, D. Ma, H. Xu, Y. Luo, T. Huang, and L. Sun. 2011. Temporal and spatial variations of nitrous oxide fluxes from the littoral zones of three alga-rich lakes in coastal Antarctica. *Atmospheric Environment* **45**:1464-1475.
- Macdonald, G., E. Holley, and J. Goudey. 1991. Gas transfer measurements on an ice-covered river. Pages 347-361 *in* Air-Water Mass Transfer. ASCE.

- McColl, R. W. 2005. Encyclopedia of World Geography. Facts On File, Incorporated.
- McCrackin, M. L. and J. J. Elser. 2010. Atmospheric nitrogen deposition influences denitrification and nitrous oxide production in lakes. *Ecology* **91**:528-539.
- McCrackin, M. L. and J. J. Elser. 2011. Greenhouse gas dynamics in lakes receiving atmospheric nitrogen deposition. *Global Biogeochemical Cycles* **25**.
- McElroy, M., J. Elkins, S. Wofsy, C. Kolb, A. Duran, and W. Kaplan. 1978. Production and release of N₂O from the Potomac Estuary. *Limnol. Oceanogr* **23**:1168-1182.
- McMahon, P. B. and K. F. Dennehy. 1999. N₂O emissions from a nitrogen-enriched river. *Environmental Science & Technology* **33**:21-25.
- Mengis, M., R. Gachter, and B. Wehrli. 1996. Nitrous oxide emissions to the atmosphere from an artificially oxygenated lake. *Limnology and Oceanography* **41**:548-553.
- Mengis, M., R. Gachter, and B. Wehrli. 1997. Sources and sinks of nitrous oxide (N₂O) in deep lakes. *Biogeochemistry* **38**:281-301.
- Mosier, A., C. Kroeze, C. Nevison, O. Oenema, S. Seitzinger, and O. van Cleemput. 1998. Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle - OECD/IPCC/IEA phase II development of IPCC guidelines for national greenhouse gas inventory methodology. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **52**:225-248.
- Nevison, C. 2000. Review of the IPCC methodology for estimating nitrous oxide emissions associated with agricultural leaching and runoff. *Chemosphere - Global Change Science* **2**:493-500.
- Nevison, C. D., R. F. Weiss, and D. J. Erickson. 1995. Global oceanic emissions of nitrous-oxide. *Journal of Geophysical Research-Oceans* **100**:15809-15820.
- Nimick, D. A., C. H. Gammons, and S. R. Parker. 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review. *Chemical Geology* **283**:3-17.
- Nusch, E. 1980. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. *Arch. Hydrobiol. Beih* **14**:14-36.
- Outram, F. N. and K. M. Hiscock. 2012. Indirect Nitrous Oxide Emissions from Surface Water Bodies in a Lowland Arable Catchment: A Significant Contribution to Agricultural Greenhouse Gas Budgets? *Environmental Science & Technology* **46**:8156-8163.
- Ravishankara, A. R., J. S. Daniel, and R. W. Portmann. 2009. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* **326**:123-125.
- Reay, D. S., K. A. Smith, and A. C. Edwards. 2003. Nitrous oxide emission from agricultural drainage waters. *Global Change Biology* **9**:195-203.
- Richey, J. E., A. H. Devol, S. C. Wofsy, R. Victoria, and M. N. G. Riberio. 1988. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in amazon river and floodplain waters. *Limnology and Oceanography* **33**:551-561.
- Robertson, G. P. and J. M. Tiedje. 1987. Nitrous-oxide sources in aerobic soils - nitrification, denitrification and other biological processes. *Soil Biology & Biochemistry* **19**:187-193.
- Robinson, A. D., D. B. Nedwell, R. M. Harrison, and B. G. Ogilvie. 1998. Hypernutrified estuaries as sources of N₂O emission to the atmosphere: the estuary of the River Colne, Essex, UK. *Marine Ecology-Progress Series* **164**:59-71.

- Rosamond, M. S., S. J. Thuss, and S. L. Schiff. 2012. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels. *Nature Geoscience* **5**:715-718.
- Rosamond, M. S., S. J. Thuss, S. L. Schiff, and R. J. Elgood. 2011. Coupled Cycles of Dissolved Oxygen and Nitrous Oxide in Rivers along a Trophic Gradient in Southern Ontario, Canada. *Journal of Environmental Quality* **40**:256-270.
- Schindler, D. 1998. Sustaining Aquatic Ecosystems in Boreal Regions. Resilience Alliance.
- Seitzinger, S., J. A. Harrison, J. K. Bohlke, A. F. Bouwman, R. Lowrance, B. Peterson, C. Tobias, and G. Van Drecht. 2006. Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. *Ecological Applications* **16**:2064-2090.
- Seitzinger, S. P. 1988. Denitrification in Freshwater and Coastal Marine Ecosystems: Ecological and Geochemical Significance. *Limnology and Oceanography* **33**:702-724.
- Seitzinger, S. P. and C. Kroeze. 1998. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* **12**:93-113.
- Seitzinger, S. P., C. Kroeze, and R. V. Styles. 2000. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere - Global Change Science* **2**:267-279.
- Senga, Y., K. Mochida, N. Okamoto, R. Fukumori, and Y. Seike. 2002. Nitrous oxide in brackish Lake Nakaumi, Japan II: the role of nitrification and denitrification in N₂O accumulation. *Limnology* **3**:21-27.
- Šimek, M. and J. E. Cooper. 2002. The influence of soil pH on denitrification: progress towards the understanding of this interaction over the last 50 years. *European Journal of Soil Science* **53**:345-354.
- Stow, C. A., J. T. Walker, L. Cardoch, P. Spence, and C. Geron. 2005. N₂O Emissions from Streams in the Neuse River Watershed, North Carolina. *Environmental Science & Technology* **39**:6999-7004.
- Strahler, A. N. 1957. Quantitative analysis of watershed geomorphology. *Transactions of the American geophysical Union* **38**:913-920.
- Suntharalingam, P. and J. L. Sarmiento. 2000. Factors governing the oceanic nitrous oxide distribution: Simulations with an ocean general circulation model. *Global Biogeochem. Cycles* **14**:429-454.
- Syakila, A. and C. Kroeze. 2011. The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management* **1**:17-26.
- Syakila, A., C. Kroeze, and C. P. Slomp. 2010. Neglecting sinks for N₂O at the earth's surface: does it matter? *Journal of Integrative Environmental Sciences* **7**:79-87.
- Tall, L. 2012. Les transformations microbiennes de l'azote dans les grandes rivières. University of Montreal.
- Taylor, P. G. and A. R. Townsend. 2010. Stoichiometric control of organic carbon-nitrate relationships from soils to the sea. *Nature* **464**:1178-1181.
- Tranvik, L. J., J. A. Downing, J. B. Cotner, S. A. Loiselle, R. G. Striegl, T. J. Ballatore, P. Dillon, K. Finlay, K. Fortino, L. B. Knoll, P. L. Kortelainen, T. Kutser, S. Larsen, I. Laurion, D. M. Leech, S. L. McCallister, D. M. McKnight, J. M. Melack, E. Overholt, J. A. Porter, Y. Prairie, W. H. Renwick, F. Roland, B. S. Sherman, D. W. Schindler, S. Sobek, A. Tremblay, M. J. Vanni, A. M. Verschoor, E. von Wachenfeldt, and G. A. Weyhenmeyer. 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* **54**:2298-2314.

- Trogler, W. C. 1999. Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide. *Coordination Chemistry Reviews* **187**:303-327.
- van Cleemput, O. 1998. Subsoils: chemo- and biological denitrification, N₂O and N₂ emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **52**:187-194.
- Van den Heuvel, R. N., S. E. Bakker, M. S. M. Jetten, and M. M. Hefting. 2011. Decreased N₂O reduction by low soil pH causes high N₂O emissions in a riparian ecosystem. *Geobiology* **9**:294-300.
- van Kessel, J. F. 1977. Factors affecting the denitrification rate in two water-sediment systems. *Water Research* **11**:259-267.
- Vanzella, A., M. A. Guerrero, and R. D. Jones. 1990. Recovery of nitrification in marine-bacteria following exposure to carbon-monoxide or light. *Marine Ecology-Progress Series* **60**:91-95.
- Wang, H. J., W. D. Wang, C. Q. Yin, Y. C. Wang, and J. W. Lu. 2006. Littoral zones as the "hotspots" of nitrous oxide (N₂O) emission in a hyper-eutrophic lake in China. *Atmospheric Environment* **40**:5522-5527.
- Wang, S. L., C. Q. Liu, K. M. Yeager, G. J. Wan, J. Li, F. X. Tao, Y. C. Lue, F. Liu, and C. X. Fan. 2009. The spatial distribution and emission of nitrous oxide (N₂O) in a large eutrophic lake in eastern China: Anthropogenic effects. *Science of the Total Environment* **407**:3330-3337.
- Wanninkhof, R. 1992. Relationship between wind-speed and gas-exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research-Oceans* **97**:7373-7382.
- Ward, B. B. 2008. Chapter 5 - Nitrification in Marine Systems. Pages 199-261 *Nitrogen in the Marine Environment (2nd Edition)*. Academic Press, San Diego.
- Ward, B. B., D. J. Arp, and M. G. Klotz. 2011. Nitrification. *International Water Assn.*
- Webster, E. A. and D. W. Hopkins. 1996. Contributions from different microbial processes to N₂O emission from soil under different moisture regimes. *Biology and Fertility of Soils* **22**:331-335.
- Whitfield, C. J., J. Aherne, and H. M. Baulch. 2011. Controls on greenhouse gas concentrations in polymictic headwater lakes in Ireland. *Science of the Total Environment* **410**:217-225.
- Wilcock, R. and B. Sorrell. 2008. Emissions of Greenhouse Gases CH₄ and N₂O from Low-gradient Streams in Agriculturally Developed Catchments. *Water, Air, and Soil Pollution* **188**:155-170.
- Wrage, N., G. L. Velthof, M. L. van Beusichem, and O. Oenema. 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry* **33**:1723-1732.
- Yan, W. J., A. E. Laursen, F. Wang, P. Sun, and S. P. Seitzinger. 2004. Measurement of Denitrification in the Changjiang River. *Environmental Chemistry* **1**:95-98.
- Yan, W. J., L. B. Yang, F. Wang, J. N. Wang, and P. Ma. 2012. Riverine N₂O concentrations, exports to estuary and emissions to atmosphere from the Changjiang River in response to increasing nitrogen loads. *Global Biogeochemical Cycles* **26**.
- Zhu, S. M. and S. L. Chen. 2002. The impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering* **26**:221-237.