

Université de Montréal

**L'influence de l'utilisation du territoire et des structures  
géomorphologiques sur la rétention d'azote, de phosphore  
et de carbone des ruisseaux**

par Charles Charrier Tremblay

Département des sciences biologiques

Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)  
en sciences biologiques

Août 2019

© Charles Charrier Tremblay, 2019

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

L'influence de l'utilisation du territoire et des structures géomorphologiques sur la rétention  
d'azote, de phosphore et de carbone des ruisseaux

Présenté par  
Charles Charrier Tremblay

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pierre-Luc Chagnon, président-rapporteur  
Roxane Maranger, directrice de recherche  
Jean-François Lapierre, co-directeur de recherche  
Stéphane Campeau, membre du jury

## Résumé

Les ruisseaux sont d'importants sites de transformations chimiques dû au taux de contact élevé entre l'eau du chenal et leurs sédiments biogéochimiquement réactifs. L'urbanisation entraîne généralement une charge en nutriments et en carbone plus élevée vers les ruisseaux à partir du bassin versant et la modification des formes du chenal se traduisant par une augmentation du débit et réduisant ainsi les transformations biogéochimiques intra-sédiments et contribuant à l'augmentation des exports vers l'aval. Toutefois, il y a peu d'information disponible sur l'influence d'une pression d'urbanisation modérée sur le traitement de l'azote, du phosphore et du carbone dans les ruisseaux ainsi que sur l'importance relative des changements des caractéristiques du bassin versant et du chenal sur le flux de ces éléments. Dans cette étude, nous avons effectué des bilans de masse sur différentes espèces de carbone (C), d'azote (N) et de phosphore (P) dans plusieurs tronçons de ruisseaux ayant différentes utilisations du territoire et caractéristiques géomorphologiques (composition en mouilles, seuils ou courses) afin d'élucider comment ces traits influencent les flux d'éléments au sein d'un ruisseau vierge et d'un ruisseau modérément urbanisé. L'azote s'est avéré être l'élément le plus sensible, avec des concentrations de nitrates 3.5 fois plus élevées dans le ruisseau péri-urbain. Les concentrations de carbone organique dissous étaient légèrement plus élevées dans les sites péri-urbains alors que les niveaux de P total ne différaient pas significativement entre les deux ruisseaux. En termes de flux, les nitrates étaient la forme chimique la plus réactive résultant en une rétention nette dans la majorité des tronçons en contexte vierge alors qu'un export net fût observé dans tous les tronçons en contexte péri-urbain. Nous avons observé une baisse en concentrations de nitrates avec une

augmentation d'excès de deutérium de l'eau du chenal, indiquant ainsi une capacité de rétention de l'eau notable au sein du bassin versant favorisant l'élimination d'azote. Au sein des ruisseaux, la présence de mouilles et d'une pente de chenal peu prononcée, traits contribuant aussi à l'augmentation du temps de résidence, ont également favorisés la perte d'azote. Globalement, les nitrates furent les formes chimiques les plus réactives à de faibles pressions d'urbanisation, ce qui suggère que les efforts de restauration visant à augmenter le temps de résidence de l'eau afin de favoriser les pertes par la dénitrification devraient être implémentés autant au sein du bassin versant qu'au sein du chenal des ruisseaux.

**Mots-clés :** Ruisseaux, azote, phosphore, carbone, rétention, utilisation du territoire, urbanisation, structures géomorphologiques.

## **Abstract**

Streams are important sites of elemental transformations due to the relatively high contact rates between flowing water and biogeochemically reactive sediments. Increased urbanization typically results in higher nutrient and carbon (C) inputs to streams from their watersheds and increased flow rates due to modification in channel form, reducing within stream net retention and increasing downstream exports. However, less is known on how moderate urbanization might influence the joint processing of C, nitrogen (N), and phosphorus (P) in streams or the relative influence of changes in watershed and stream features on their fluxes. In this study, we performed mass-balances of different C, N, and P species in multiple reaches with contrasting land use land cover and geomorphic features (pools, riffles, runs) to determine the effects of geomorphology versus human

influence on elemental fluxes in a pristine and a semi-urban stream. N was the most responsive of all elements, where nitrate concentrations were 3.5-fold higher in the peri-urban stream. Dissolved organic carbon was only slightly higher in the peri-urban site whereas total P not significantly different between streams. In terms of fluxes, nitrate behaved differently between the streams with net retention occurring in the majority of the reaches of the pristine site, whereas net export was observed in all of the reaches of the semi-urban one. We found a decrease in nitrate concentrations with an increase in excess deuterium of the water (*d*-excess), an indicator of how overall water retention capacity of the watershed favored N loss. Within the stream, the presence of pools, and reduced channel slope, which also increase water retention time, again favored N loss. Overall, nitrate was the most sensitive nutrient to slight urbanization, where higher export to stream was influenced by land use, but where geomorphic features were more important in driving retention capacity.

**Keywords:** Streams, nitrogen, phosphorus, carbon, retention, land use, urbanization, geomorphic structures



# Table des matières

Résumé.....	3
Abstract.....	4
Table des matières.....	7
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures.....	9
Liste des sigles et des abréviations.....	I
Dédicace.....	II
Remerciements.....	III
Chapitre 1 : Introduction générale.....	1
1.1 Les ruisseaux : définition et fonction au sein du bassin versant.....	1
1.2 Le cycle de l'eau.....	2
1.1.1 Le bassin versant, types d'écoulements, zone hyporhéique.....	2
1.1.2 Les structures géomorphologiques et le mouvement de l'eau au sein des ruisseaux.....	5
1.3 Azote, phosphore et carbone au sein des ruisseaux.....	6
1.1.3 Importance globale des ruisseaux pour le cycle des éléments NPC.....	6
1.1.4 Processus biogéochimiques en ruisseaux.....	7
1.1.4.1 La rétention des éléments.....	8
1.1.4.2 La spirale de nutriments.....	8
1.1.5 Les cycles des éléments.....	9
1.1.5.1 Le cycle de l'azote.....	9
1.1.5.2 Le cycle du phosphore.....	12
1.1.5.3 Le cycle du carbone.....	12
1.4 L'urbanisation.....	13
1.1.6 Impacts de l'urbanisation.....	13
1.5 Objectifs de l'étude.....	15
Chapitre 2 : Relative influence of watershed and geomorphic features on nutrient and carbon fluxes in a pristine and moderately urbanized stream.....	16
Abstract.....	17
Introduction.....	18

Methods.....	22
Study site.....	22
Stream sampling.....	25
Hydrological analyses.....	25
Watershed and land use characteristics.....	29
Mass balance calculations.....	30
Statistical analyses.....	31
Results.....	31
Discussion.....	38
Conclusion.....	43
Acknowledgments.....	44
Conclusion finale.....	45
Bibliographie.....	50
Annexe.....	57



## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Caractéristiques hydrologiques, géomorphologiques et biogéochimiques des structures géomorphologiques des ruisseaux étudiées. ....	6
Table 2.1: Average and range the sub-watershed LULC, reach geomorphology, and sampling site hydrological features as well as chemical concentrations for the pristine and peri-urban streams. Stars indicate the statistical significance of Wilcoxon rank-sum test between the two streams (* $p < 0.05$ ; ** $p < 0.01$ ). ....	33
Table A: Mean absolute exports of the two studied streams, Wilcoxon rank-sum test p-value and Levene test p-value. Significant average value difference between the two groups are identified by stars (* $p < 0.05$ ; ** $p < 0.01$ ). ....	58

## Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma conceptuel d'un bassin versant et de ses différentes composantes. Le mouvement de l'eau est représenté par les flèches noires. ....	3
Figure 1.2 : Schéma simplifié du cycle de l'azote en ruisseau (Vue longitudinale). ....	10
Figure 2.1: Map of sampling sites located on a) Pristine (Cromwell) and b) Peri-urban (Connelly) watersheds. The two sampling events are depicted. ....	24
Figure 2.2: Principal component analyses (PCA) of A) the sub-watersheds LULC and reach geomorphology and of B) site chemistry, type 2 scaling. Correlation between variables is inversely proportional to the angle between arrows. ....	34
Figure 2.3: Box and whisker diagrams representing the different chemical forms absolute aerial fluxes for A) Nitrogen, B) Phosphorus and C) Carbon. Median fluxes are represented by the solid horizontal black line within boxes, with extents representing 25 <sup>th</sup> and 75 <sup>th</sup> percentiles and whiskers showing 10 <sup>th</sup> and 90 <sup>th</sup> percentiles. Significant statistical differences between the two groups are noted with “**”. ....	36
Figure 2.4 : Simple regression analysis of relationship between <sup>2</sup> H excess and stream NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentrations. ....	37
Figure 2.5 : Partial Least Square Regression of LULC and geomorphological variables explaining NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> fluxes. A) Correlation biplot between NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> fluxes and sub-watershed	

LULC or reach geomorphic variables. B) Partial correlations between  $\text{NO}_3^-$  fluxes and sub-watershed LULC or reach geomorphology. Positive values indicate that a driver tended to favor net export. Negative values indicate that a driver favors net retention.

..... 38

Figure A: Pearson correlation plot of absolute exports, LULC and geomorphologic variables. Numbers in blue represent positive correlation whereas red indicate negative correlation. Non-significant correlation were removed (0.5 threshold).....57

## Liste des sigles et des abréviations

N: Azote

P: Phosphore

C: Carbone

NT : Azote total

NOD : Azote organique dissous

NID : Azote inorganique dissous

N<sub>2</sub> : Diazote

N<sub>2</sub>O : Oxyde nitreux

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> : Nitrites

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Nitrates

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : Ammonium

NT : Azote total

NTD : Azote total dissous

PPT: Phosphore particulaire total

PT : Phosphore total

COD : Carbone organique dissous

CH<sub>4</sub> : Méthane

NH<sub>3</sub> : Ammoniac

# Dédicace

*À ma mère, qui a cru en moi dès le début et qui m'a toujours amené à me dépasser*

# Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier ma directrice de recherche, Roxane Maranger, qui m'a pris sous sa tutelle et m'a fait progresser en tant que scientifique, mais aussi au niveau personnel. Je la remercie d'avoir partagé sa vision du monde avec moi, et de m'avoir offert des opportunités en or au fil de ma formation.

Je remercie ensuite mon codirecteur Jean-François Lapierre, qui par sa patience, son empathie et son sens analytique m'a permis de surmonter maintes épreuves au fil de ma maîtrise. Je le remercie d'avoir dégagé le meilleur de chaque situation qui s'est dressée devant nous, sans lui, j'aurais probablement jeté l'éponge avant de déposer ce mémoire.

Je décerne mes plus grands remerciements à Morgan Botrel, qui m'a transmis une quantité phénoménale d'information et de méthodes qui m'ont facilité la vie en recherche. Son sens critique et son excellente capacité d'intégration m'ont guidé tout au long de mon projet. Malgré les hauts et les bas, elle m'a toujours offert le meilleur de son temps sans rien espérer en retour, je ne peux qu'être éternellement reconnaissant envers elle.

Je dois aussi remercier Jan Franssen, professeur d'hydrologie avec qui nous avons collaboré à travers un projet avec la municipalité de Saint-Hippolyte. Ses conseils ont permis de pousser mes connaissances plus loin et de concrétiser le cœur de mon projet de maîtrise. Je remercie également tous les membres de son laboratoire, avec qui nous avons passés plusieurs heures sur le terrain à travailler d'arrache-pied et qui auront répondu à mes multiples questions.

Je remercie également tous les membres des laboratoires Maranger et Lapierre qui m'ont accompagné à travers cette folle aventure et m'ont permis de rester sain d'esprit. Je remercie particulièrement Stéphanie Shousha, Lisa Galantini, Richard LaBrie, Marie-Christine Lafrenière, Jean-Olivier Goyette, Philippe Maisonneuve ainsi que Caroline Fink-Mercier, qui m'ont accompagné à un moment ou un autre lors des campagnes d'échantillonnage, à travers le froid, le vent, la pluie, et le soleil (et les gentils résidents des Laurentides). Merci au personnel de la Station de biologie des Laurentides, qui m'ont toujours accueilli chaleureusement lors des campagnes d'échantillonnage et nourri copieusement. Je remercie particulièrement Gabriel Lanthier, qui travaille d'arrache-pied afin de subvenir aux besoins de

tout le monde et ce en gardant un calme exemplaire. Merci également à Dominic Bélanger pour son aide précieuse lors des analyses en laboratoire ainsi qu'à Dan Nguyen pour sa bonne humeur et son support moral.

# Chapitre 1 : Introduction générale

## 1.1 Les ruisseaux : définition et fonction au sein du bassin versant.

Les ruisseaux sont des petits cours d'eau peu profonds au débit alimenté par des courants de surface et souterrains. Les ruisseaux sont les cours d'eau les plus abondants sur Terre, représentant 96% des écosystèmes lotiques (e.g. rivières, fleuves). Ils se distinguent par leurs dimensions et débits plus modestes ainsi que par une surface de contact plus élevée entre les sédiments et la colonne d'eau du chenal. Les ruisseaux sont hautement connectés aux autres écosystèmes environnants. Ils reçoivent et alimentent l'eau des rivières, des lacs, des milieux humides et des aquifères (e.g. eau souterraine, nappe phréatique) dans le continuum terre-mer et échangent de l'eau et de la matière avec les écosystèmes terrestres environnants (Ward, 1989). Les ruisseaux sont dynamiques dans l'espace et le temps : la forme de leur chenal change de l'amont vers l'aval et évoluera à travers les années sous l'action érosive du ruissellement de surface (Ward, 1989; Stanford and Ward, 1993). L'érosion du chenal entraîne la formation de sédiments qui seront emportés par le courant et se redéposeront dans des sections à débits de faible vitesse. Le chenal et les sédiments des ruisseaux servent de refuge à une grande biodiversité. La grande majorité du biote qu'on y retrouve est constituée de microorganismes, généralement des bactéries, qui sont capables de transformer et d'immobiliser l'azote (N), le phosphore (P) et le carbone (C), des éléments essentiels à la base des réseaux trophiques.

La nature réactive des sédiments des ruisseaux leur permet d'effectuer le contrôle biogéochimique de la nature et de l'abondance des éléments chimiques contenus dans l'eau de leur chenal. Cette faculté, combinée à la capacité de collecter et de transporter l'eau et les

éléments du bassin versant vers l'aval, permet aux ruisseaux d'agir autant comme des conduits que des réacteurs (Casas-Ruiz et al., 2017). Ce rôle double leur confère un rôle central dans le maintien des fonctions écosystémiques au sein des bassins versants. Les ruisseaux agissent comme des conduits lorsqu'ils accentuent ou n'influencent pas le flux d'éléments et comme des réacteurs lorsqu'ils le transforment et l'atténuent. Les ruisseaux agissant comme des conduits permettent de relayer l'eau des précipitations et les éléments essentiels aux autres écosystèmes qui leur sont connectés. Les centaines de ruisseaux retrouvés à travers un bassin versant permettent de relier les parcelles de forêts les plus isolées aux grandes rivières et ultimement, à l'océan. Des ruisseaux agissant en tant que réacteurs filtrent le contenu de l'eau et réduisent ainsi les exports vers les masses d'eau réceptrices. Cette capacité est d'une importance capitale puisqu'elle permet de limiter l'abondance de nutriments limitants dans les écosystèmes en aval et donc limite directement la prolifération incontrôlée d'algues menant vers l'eutrophisation (Ryther and Dunstan, 1971).

## **1.2 Le cycle de l'eau**

### *1.1.1 Le bassin versant, types d'écoulements, zone hyporhéique*

Un bassin versant se définit comme étant la limite d'écoulements des eaux de surface et souterrains s'écoulant dans une masse d'eau par-rapport à un point donné (Figure 1.1). Un bassin versant se délimite par la ligne de partage des eaux qui passe par le point le plus élevée et dicte ainsi la directionnalité des écoulements d'eau. Cette unité de gestion est couramment utilisée puisqu'elle permet de prendre en compte l'entièreté des mouvements de l'eau d'un territoire et permet donc d'établir des mesures de gestion de la qualité de l'eau, de conservation et de restauration (Bormann and Likens, 1979).



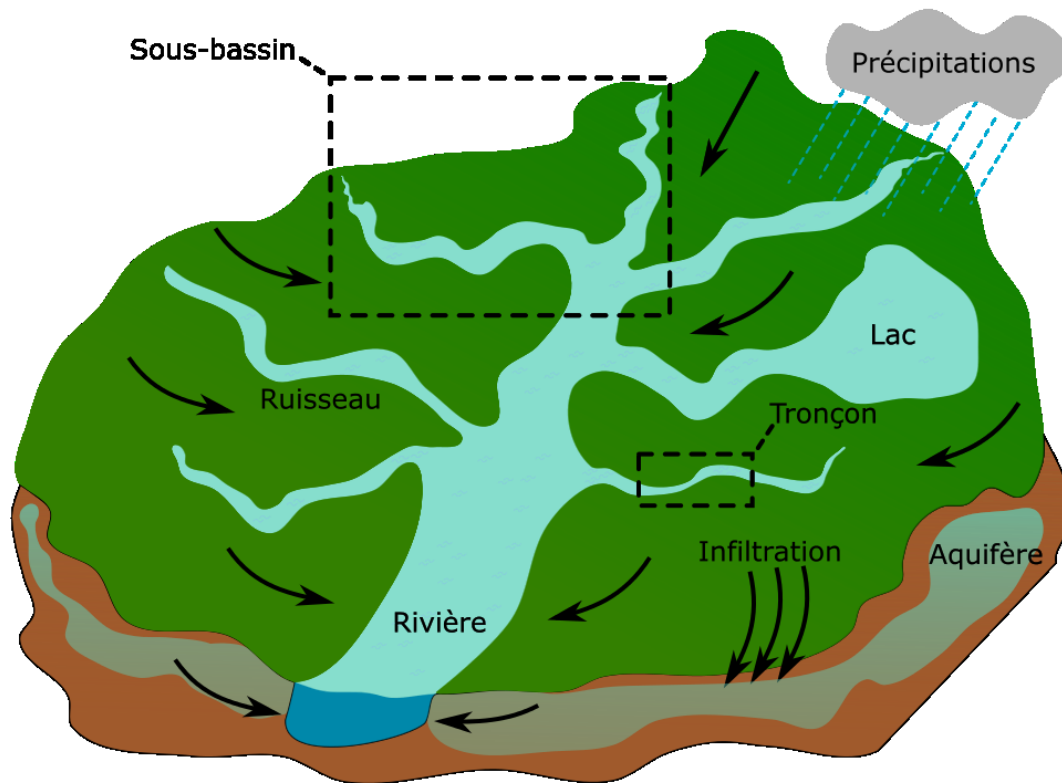


Figure 1.1 : Schéma conceptuel d'un bassin versant et de ses différentes composantes. Le mouvement de l'eau est représenté par les flèches noires.

L'écoulement de l'eau dans les bassins versants prend plusieurs formes et a de multiples origines. L'eau des précipitations est généralement la source d'écoulements primaires sur la surface terrestre. Une partie de ces écoulements est interceptée par la végétation présente dans le bassin, ou toute autre structure présente pouvant physiquement intercepter une portion de l'eau. Si la totalité de l'eau des précipitations ne peut être interceptée par le paysage et que le sol ne peut drainer suffisamment pour capturer l'excédent d'eau, une masse d'eau prend forme à la surface du sol et se déplace selon le gradient

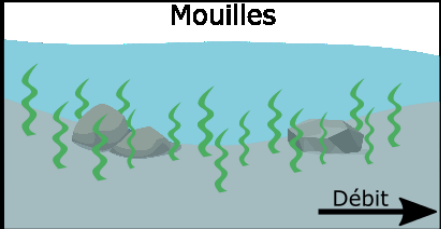
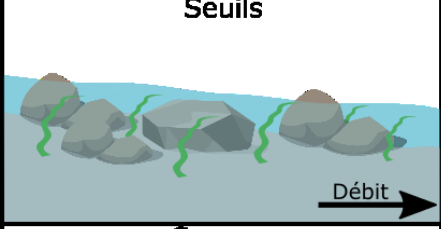
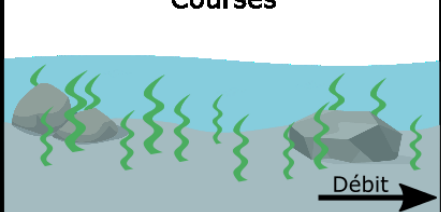
d'élévation de façon à perdre son énergie potentielle et ce jusqu'à atteindre le chenal d'un cours d'eau. Ces écoulements sont communément appelés écoulements terrestres, ou écoulements de surface lorsqu'ils atteignent un cours d'eau. Le dernier type d'écoulements, les écoulements sous le sol, représentent la portion d'eau drainée par le sol qui ne rejoint pas la table d'eau souterraine et atteint au final l'eau des cours d'eau par un mouvement latéral dicté encore une fois par la topographie. L'écoulement de base des ruisseaux est l'écoulement le plus lent de tous et prend naissance à partir de l'eau souterraine, qui s'écoule ensuite vers les ruisseaux, les rivières, les fleuves et puis l'océan. Le débit de base des ruisseaux est facilement observable à l'étiage (au Québec, en été) lorsqu'il n'y a peu ou pas eu de précipitations.

La zone hyporhéique est une des composantes les plus importantes des ruisseaux puisque c'est à cet endroit que la vitesse des réactions biogéochimiques est à son maximum (Findlay, 1995; Zarnetske et al., 2011) Cette zone marque le lien entre les courants souterrains et de surface en offrant un espace poreux dans lequel les eaux peuvent se mélanger, et s'étend même jusqu'à plusieurs mètres sous les berges, marquant ainsi une importante connexion avec les écosystèmes terrestres. L'eau de surface et l'eau souterraine sont généralement très différentes, la première étant souvent saturée d'oxygène mais pauvre en éléments dissous en comparaison à la deuxième, qui est peu oxygénée mais riche en éléments dissous (Brunke and Gonser, 1997; Boulton et al., 1998). Ce fort contraste au niveau des caractéristiques des deux masses d'eau se rejoignant dans les sédiments hyporhéiques, un gradient chimique s'y forme. Les procaryotes hétérotrophes occupant cette zone ont ainsi la faculté et les conditions idéales afin de rapidement convertir ou éliminer les apports de nutriments. La zone hyporhéique est ainsi un élément non-négligeable qui permet de renforcer le rôle de réacteurs des ruisseaux (Brunke and Gonser, 1997; Boulton et al., 1998).

### *1.1.2 Les structures géomorphologiques et le mouvement de l'eau au sein des ruisseaux*

L'hétérogénéité spatiale des ruisseaux est une des caractéristiques limitant notre compréhension des processus biogéochimiques qui y ont lieu. La morphologie d'un ruisseau évolue tout au long de son cours et modifie les patrons d'écoulements de l'eau au sein du chenal. De façon vulgarisée, les ruisseaux sont une succession de tronçons ayant des caractéristiques hydrologiques et géomorphologiques distinctes. Les hydrologistes emploient couramment le terme « structures géomorphologiques » afin de décrire des tronçons de cours d'eau ayant des caractéristiques hydrologiques et géomorphologiques très différentes. La caractérisation de ces structures repose sur les patrons d'écoulements d'eau et sur la topographie du chenal, et l'utilisation de ces structures permet de mieux comprendre l'hydrologie des cours à petite échelle spatiale. Des exemples de ces structures sont les mouilles, les seuils et les courses (Tableau 1.1). Les mouilles sont des structures caractérisées par un chenal profond en forme de bassin, une topographie relativement plane et des écoulements d'eau de faible vitesse et à long temps de résidence (Lefebvre et al., 2006). Les seuils sont des structures possédant une pente plus prononcée, un chenal peu profond, des courants de forte vitesse et un temps de résidence plus court (Lefebvre et al., 2006). Les écoulements qui y ont lieu sont turbulents et sont causés par la forte rugosité du chenal, turbulence due à la présence de sédiments grossiers. Les courses, quant à elles, sont un hybride entre les mouilles et les seuils, avec leur chenal modérément profond et uniforme et des courants de vitesse modérée.

Tableau 1.1 : Caractéristiques hydrologiques, géomorphologiques et biogéochimiques des structures géomorphologiques des ruisseaux étudiées.

<b>Les structures géomorphologiques des ruisseaux</b>	
<b>Structure</b>	<b>Caractéristiques</b>
<p><b>Mouilles</b></p> 	<p>Chenal peu pentu            Chenal profond et large            Courant de faible vitesse            Faible turbulence            Temps de résidence élevé            Activité microbienne élevée            Dénitrification élevée</p>
<p><b>Seuils</b></p> 	<p>Chenal pentu            Chenal peu profond et étroit            Courant de forte vitesse            Turbulence élevée            Court temps de résidence            Échange verticaux prononcés            Ammonification élevée</p>
<p><b>Courses</b></p> 	<p>Structure hybride entre les mouilles et les seuils</p>

### 1.3 Azote, phosphore et carbone au sein des ruisseaux

#### 1.1.3 Importance globale des ruisseaux pour le cycle des éléments NPC

Les cours d'eau sont reconnus comme étant d'importants acteurs au sein des cycles biogéochimiques du N, du P et du C (Bernhardt et al., 2003). Ces écosystèmes ont la capacité de réduire le flux de nutriments et de carbone vers les écosystèmes en aval et sont capables de transformer les nutriments sous formes biodisponibles en formes non disponibles, et vice-versa (Peterson et al., 2001; Cole et al., 2007; Withers and Jarvie, 2008). Les petits cours d'eau sont particulièrement efficaces à éliminer ou retenir le N (Alexander et al., 2000;

Peterson et al., 2001). 50% des apports de N vers les ruisseaux sont éliminés par dénitrification, l'autre moitié étant exportée vers les écosystèmes côtiers (Galloway et al., 2004). Les émissions annuelles globales de N<sub>2</sub>O des ruisseaux ont été estimées équivalentes à 10% des émissions liées aux activités agricoles (Beaulieu et al., 2011). Des études ont montré que 45% du C global est transféré des écosystèmes terrestres aux rivières et ruisseaux (Raymond et al., 2013). Les pertes les plus élevées seraient au sein des ruisseaux de tête, qui auraient le potentiel d'éliminer le C par dégazage (Raymond et al., 2013). La contribution des cours d'eau aux grands cycles biogéochimiques est donc non-négligeable et doit être prise en compte afin d'améliorer notre compréhension du destin des nutriments et du C au fil du continuum terre-mer.

#### *1.1.4 Processus biogéochimiques en ruisseaux*

L'intensité des réactions biogéochimiques est dictée par les caractéristiques hydrologiques, géomorphologiques, géologiques et biotiques du ruisseau dans lequel elles s'effectuent (Alexander et al., 2000; Kasahara and Wondzell, 2003; Grimm et al., 2005). La multitude d'interaction s'exerçant au sein de ces écosystèmes rend difficile l'interprétation et la prédiction de l'intensité des mécanismes de régulation des éléments. L'exposition de l'eau du chenal aux sédiments réactifs est un des principaux facteurs déterminant l'intensité des mécanismes biogéochimiques. Par-exemple, le temps de résidence de l'eau influence directement l'exposition des éléments chimiques aux sédiments réactifs, et est positivement corrélé à l'élimination de NPC de la colonne d'eau des ruisseaux (Perez et al., 2011; Zarnetske et al., 2011). La forme chimique des nutriments retrouvés dans l'eau influence leur biodisponibilité et donc le taux auquel ils seront pris en charge par les microorganismes. Les

caractéristiques des sédiments (e.g. granulométrie, nature chimique) déterminent à quel point ils seront perméables à l'eau, et donc à quel point l'eau du chenal entrera en contact avec les sédiments (Solomon et al., 2009).

#### *1.1.4.1 La rétention des éléments*

Le flux élémentaire des ruisseaux peut être altéré par plusieurs mécanismes. Nous définissons la rétention comme étant une diminution du flux de N, P ou C de l'amont vers l'aval d'un tronçon d'un ruisseau de façon temporaire ou permanente. La rétention temporaire peut se faire par voies biotiques, chimique ou physique, et se conclue lorsque les éléments retournent dans la colonne d'eau, soit au moment de la mort de l'organisme ayant assimilé l'élément ou à la suite du changement des conditions environnementales. La rétention permanente désigne un mécanisme permettant de convertir les éléments sous une forme gazeuse, ces mécanismes se retrouvent donc seulement dans les cycles du N et du C. Le N est éliminé par la dénitrification, un mécanisme anaérobie hétérotrophe convertissant le  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2$  lorsque la réaction s'effectue complètement (Knowles, 1982). Le C est quant à lui éliminé par la respiration, un mécanisme aérobie qui convertit le C en  $\text{CO}_2$ , ou par la méthanogenèse, un processus anaérobie convertissant le C en méthane ( $\text{CH}_4$ ).

#### *1.1.4.2 La spirale de nutriments*

Le mouvement de l'eau dans les écosystèmes lotiques est fortement distinct de celui des écosystèmes lentiens (e.g. lacs, milieux humides). La directionnalité prononcée du courant entraîne les éléments dissous et suspendus dans un mouvement continu et résulte en un couplage intime des dimensions spatiales et temporelles du cycle des nutriments en ruisseaux (Ensign and Doyle, 2006). Ce mouvement est souvent décrit comme une « spirale de

nutriments », puisque les éléments seront successivement immobilisés puis relargué au fil de leur déplacement vers l'océan, mouvement rappelant vaguement celui d'une spirale (Newbold et al., 1981). Ce modèle conceptuel permet de mesurer la distance de renouvellement d'une molécule, c'est-à-dire la distance nécessaire pour qu'une molécule inorganique soit assimilée puis reminéralisée et retournée dans la colonne d'eau. Cette mesure permet de mesurer l'influence du courant sur les processus biogéochimiques et de déterminer la demande biologique des organismes benthiques en nutriments et en carbone. Avec seulement quelques mesures *in-situ*, le modèle permet aussi de calculer le flux d'éléments particuliers ou dissous. Une des utilités du modèle de la spirale des nutriments vient du fait qu'il est possible d'effectuer des comparaisons quantitatives des paramètres de la spirale de nutriments entre ruisseaux.

### *1.1.5 Les cycles des éléments*

#### *1.1.5.1 Le cycle de l'azote*

Le N est un élément limitant dans les écosystèmes aquatiques, où on le retrouve sous formes organiques ou inorganiques (Figure 1.2). Le N inorganique comprend des formes oxydées, soit les nitrites et les nitrates ( $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ , respectivement),  $\text{NO}_3^-$  est utilisé ici puisque cette forme est majoritairement présente. On retrouve aussi le N sous formes réduites, soit le  $\text{N}_2$ , un gaz dissous dans l'eau, principalement produit par la dénitrification, ou en tant qu'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et ammoniac, ( $\text{NH}_3$ ). Le N organique inclue les formes particulières (NP), forme retrouvée dans les organismes vivants et la matière organique, et les formes dissoutes (NOD), une catégorie de carbone organique dissous (COD) généralement formée de

protéines ou d'acides aminés. La plupart des réactions d'oxydation et de réduction chimiques du cycle du N sont en général effectuées par des procaryotes (Verstraete and Focht, 1977).

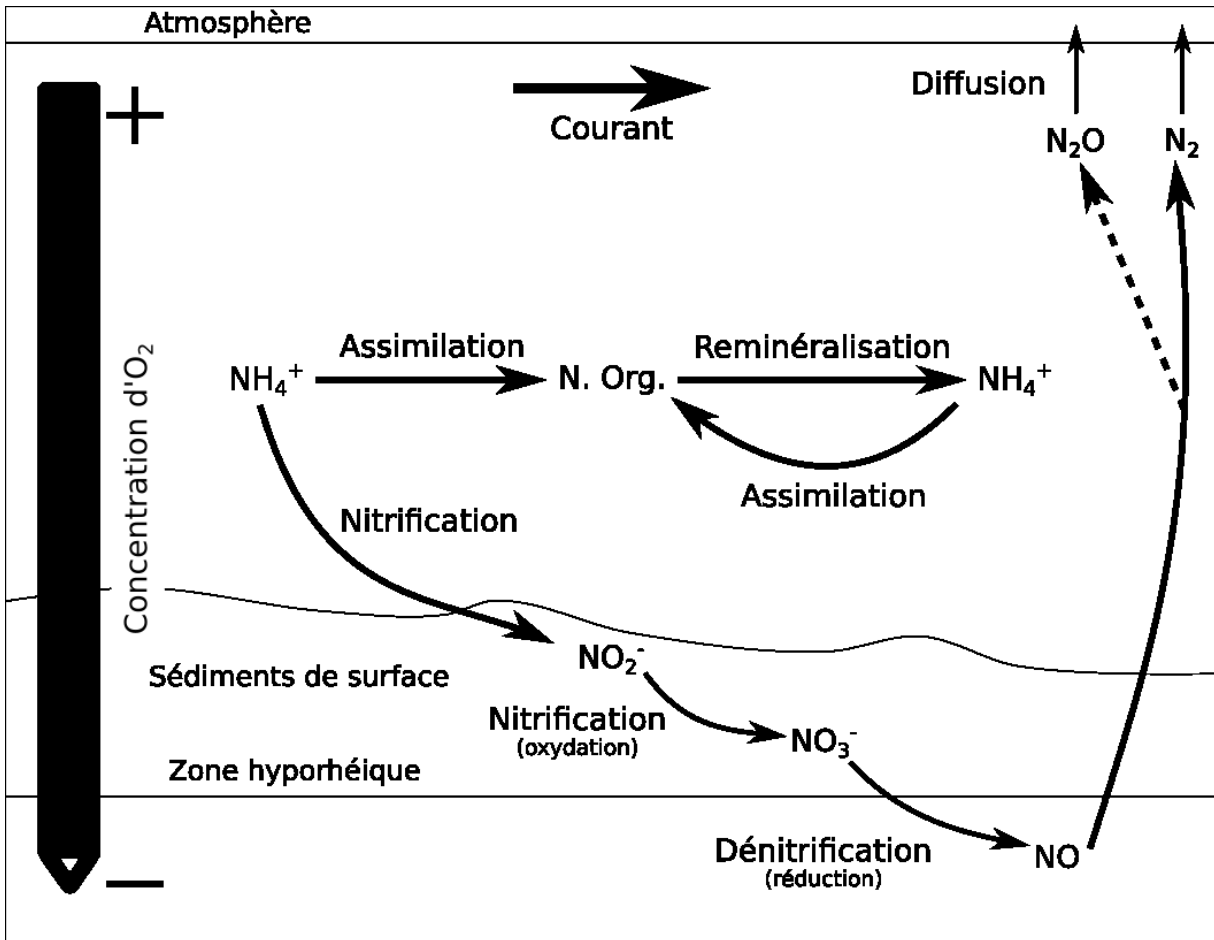


Figure 1.2 : Schéma simplifié du cycle de l'azote en ruisseau (Vue longitudinale).

Le mécanisme le plus connu du cycle du N est la nitrification, un processus effectué par des bactéries en conditions aérobies permettant l'oxydation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou de NH<sub>3</sub> en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figure 1.2). Les NO<sub>3</sub><sup>-</sup> possèdent un rôle crucial au sein des écosystèmes aquatiques, puisqu'elles sont une des formes d'azote privilégiées par les algues et les macrophytes, tout en représentant le substrat pour la dénitrification. La nitrification est effectuée en deux étapes séparées. Lors de la première, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est oxydé en NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, qui sera ensuite converti en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> lors



de la deuxième étape d'oxydation. La nitrification est aussi liée à la production secondaire d'oxyde nitreux ( $N_2O$ ), un autre important GES (Ravishankara et al., 2009). Les taux de nitrifications sont affectés par plusieurs facteurs, notamment la concentration en oxygène (Stenstrom and Poduska, 1980), la disponibilité de  $NH_4^+$  (Strauss and Dodds, 1997), le pH (Sarithchandra, 1978) et la température.

La dénitrification est un processus anaérobie qui convertit le  $NO_3^-$  en  $N_2$  ou en  $N_2O$ , tout dépendamment si la réaction est amenée à terme. Cette réaction est cruciale au sein du cycle du N, puisqu'elle permet d'éliminer de façon permanente le N de la colonne d'eau d'un ruisseau et ainsi de limiter les exports vers les masses d'eau en aval. La dénitrification est en général effectuée par des organismes hétérotrophes, des organismes nécessitant une source de carbone organique pour alimenter leurs besoins en énergie. La dénitrification est limitée à la fois par le passage de conditions anaérobies vers aérobies et par la disponibilité du substrat,  $NO_3^-$  (Knowles, 1982). Les taux de dénitrification seront donc limités lorsque la présence d'oxygène limite l'action des enzymes, lorsque les concentrations de  $NO_3^-$  sont faibles et lorsque la qualité du carbone organique est moindre (e.g. les électrons du C sont peu disponibles).

La minéralisation désigne le processus par lequel le N organique d'un organisme en décomposition (à la suite de sa mort) et progressivement transformé en  $NH_4^+$ . Plusieurs microorganismes peuvent minéraliser le N, ce mécanisme peut donc s'effectuer dans un large éventail de conditions environnementales. Le  $NH_4^+$  produit par minéralisation peut ensuite être assimilé et temporairement stocké par des bactéries, des algues ou des plantes.

D'autres processus sont présents dans le cycle du N, comme la réduction dissimilatoire des nitrates en ammonium (DNRA) ou l'oxydation anaérobie de l'ammonium (Anammox). Toutefois, l'importance relative de ces mécanismes au niveau de l'élimination du N dans les écosystèmes lotiques semble moindre en comparaison à l'importance de la dénitrification (Wang et al., 2012; Xia et al., 2018)

#### *1.1.5.2 Le cycle du phosphore*

Le P se retrouve aussi dans les ruisseaux sous formes organiques et inorganiques, deux catégories pouvant contenir des formes dissoutes ou particulaires. La majorité du P inorganique des ruisseaux est sous forme d'orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Une grande proportion du P est retrouvé en tant que phosphates organiques, soit en tant que composante cellulaire du biote ou adsorbé à la matière organique en décomposition. L'élimination permanente du P est peu commune, puisque la production de gaz (Phosphine,  $\text{PH}_3$ ) s'effectue dans des conditions spécialisées et locales et n'est donc pas une source d'élimination significative (Wetzel, 2001). Le P peut par-contre être immobilisé temporairement par assimilation biotique tout comme le N et sera relâché éventuellement sous forme dissoute ou adsorbée à la matière organique de l'organisme responsable de l'assimilation. Le P peut aussi précipiter et sédimenter au fond du chenal du ruisseau, où il restera jusqu'à ce que l'oxygénation de l'eau ne change grandement et permette la désorption des molécules, qui retourneront dans la colonne d'eau (Withers and Jarvie, 2008).

#### *1.1.5.3 Le cycle du carbone*

Le C apparaît sous plusieurs formes dans les écosystèmes lotiques. On le retrouve sous forme inorganique en tant que  $\text{CO}_2$  ou ions carbonates, selon le pH (Wetzel, 2001), et les

formes organiques comprennent les formes dissoutes et particulaires. Le C peut entrer dans les écosystèmes lotiques par la photosynthèse, où le CO<sub>2</sub> atmosphérique sera assimilé par des algues ou des plantes afin de produire des sucres. Le C peut provenir de la décomposition de la matière organique ou de la respiration, où il sera utilisé comme source d'énergie et converti en CO<sub>2</sub> par les microorganismes, ou en CH<sub>4</sub> en conditions anaérobies (Natchimuthu et al., 2017). Le C qui n'est pas respiré ou méthanisé peut soit être enfoui dans les sédiments dans la matière organique ou quelque compartiment abiotique, soit exporté vers les masses d'eau subséquentes (Raymond et al., 2013; Marx et al., 2017). Les ruisseaux sont en général des sources nettes de CO<sub>2</sub> puisqu'ils maintiennent des niveaux élevés grâce aux apports de C organique des eaux souterraines qui seront respirés dans la zone hyporhéique ou dans l'eau du ruisseau (Cole et al., 2007). L'importance du C dans les cycles biogéochimiques des ruisseaux vient aussi du fait qu'il est un élément limitant d'autres processus biogéochimiques, comme la dénitrification, et est donc nécessaire afin de réguler les niveaux de N dans les écosystèmes aquatiques (Goodale et al., 2005).

## **1.4 L'urbanisation**

### *1.1.6 Impacts de l'urbanisation*

L'urbanisation est une des plus grandes menaces pesant sur les écosystèmes lotiques (Paul and Meyer, 2001). Étant reconnu comme étant un facteur de modification des traits hydrologiques, géomorphologiques et chimiques des cours d'eau, ce phénomène prend toute son importance à notre époque géologique actuelle, l'anthropocène, où les développements urbains exercent des pressions majeures sur ces écosystèmes, et ne cessent de se décupler (Walsh et al., 2005; Corlett, 2015). Ses impacts se font sentir autant au niveau du bassin

versant qu'au niveau du ruisseau même. Notre compréhension des conséquences de l'urbanisation sur les processus biogéochimiques des ruisseaux est limitée par la grande quantité d'impacts directs ou indirects entraînés par l'urbanisation, et du fait que la nature des perturbations change selon le degré d'urbanisation du bassin versant (Paul and Meyer, 2001; Grimm et al., 2005; Grimm et al., 2008)

La construction de routes ou de bâtiments imperméabilise les terres et limite la capacité de rétention d'eau des sols, augmentant ainsi le ruissellement de surface (Walsh et al., 2005). Généralement accompagnée d'une réduction de la superficie du couvert végétal, l'imperméabilisation limite les apports à long terme de N, P et C vers les ruisseaux et compromet le maintien des mécanismes biogéochimiques en place. Des niveaux élevés de nutriments et de contaminants (e.g. mercure, pesticides) sont observés dans les ruisseaux sous pression d'urbanisation, souvent causés par des installations sanitaires inefficaces (Paul and Meyer, 2001; Grimm et al., 2005; Walsh et al., 2005). Les ruisseaux urbains ont aussi une plus faible capacité à assimiler les nutriments, même si la conséquence sur la rétention nette est peu connue à ce jour. La demande biologique en oxygène est élevée dans la plupart des ruisseaux urbains et augmente la probabilité de développement d'anoxie, qui peut influencer le taux de nitrification ou de dénitrification (Paul and Meyer, 2001; Meyer et al., 2005; Blaszcak et al., 2019). L'enfouissement des cours (plus courant dans les bassins fortement urbanisés) limite la connectivité hydrologique au sein du bassin et contribue directement à l'export des nutriments et du C vers l'océan (Beaulieu et al., 2015). L'hydrologie est souvent perturbée, les apports d'eau vers les ruisseaux étant plus importants, la fréquence des courants érosifs et la magnitude du débit maximal lors des précipitations est plus grande en contexte urbain. La complexité des cours d'eau urbains est souvent moindre que celle des cours naturels puisqu'ils

sont proie à d'importantes modifications du chenal comme la canalisation, le redressement et l'imperméabilisation des berges (Hundecha and Bárdossy, 2004; El-Khoury et al., 2015; Paul et al., 2017). Des études ont aussi montré une baisse de biodiversité en général dans les ruisseaux urbanisés (Urban et al., 2006).

### **1.5 Objectifs de l'étude**

L'objectif général de cette étude est de déterminer comment l'utilisation du territoire et la composition en structures géomorphologiques influence la capacité de rétention des nutriments et du carbone des ruisseaux. Pour ce faire, 18 tronçons répartis dans deux ruisseaux sur un faible gradient d'urbanisation seront caractérisés à l'aide de techniques de bilans de masse. Nous explorerons la relation entre la concentration et la composition en nutriments et carbone de l'eau de surface, la capacité de rétention des nutriments et du carbone, l'hydrodynamique, la morphométrie, l'utilisation du territoire des bassins versants et des sous bassins versants ainsi que la géomorphologie des tronçons. La justification, l'approche, les résultats et les implications de cette étude sont présentés en profondeur dans le chapitre suivant sous forme d'article scientifique. L'article sera prochainement soumis dans la revue « Science of the Total Environment ».

## **Chapitre 2 : Relative influence of watershed and geomorphic features on nutrient and carbon fluxes in a pristine and moderately urbanized stream**

Auteurs : Charles Charrier Tremblay, Morgan Botrel, Jean-François Lapierre, Jan Franssen et Roxane Maranger

Article soumis à la revue *Science of the Total Environment*

## Abstract

Streams are important sites of elemental transformations due to the relatively high contact rates between flowing water and biogeochemically reactive sediments. Increased urbanization typically results in higher nutrient and carbon (C) inputs to streams from their watersheds and increased flow rates due to modification in channel form, reducing within stream net retention and increasing downstream exports. However, less is known on how moderate urbanization might influence the joint processing of C, nitrogen (N), and phosphorus (P) in streams or the relative influence of changes in watershed and stream features on their fluxes. In this study, we performed mass-balances of different C, N, and P species in multiple reaches with contrasting land use land cover and geomorphic features (pools, riffles, runs) to determine the effects of geomorphology versus human influence on elemental fluxes in a pristine and a semi-urban stream. N was the most responsive of all elements, where nitrate concentrations were 3.5-fold higher in the peri-urban stream. Dissolved organic carbon was only slightly higher in the peri-urban site whereas total P not significantly different between streams. In terms of fluxes, nitrate behaved differently between the streams with net retention occurring in the majority of the reaches of the pristine site, whereas net export was observed in all of the reaches of the semi-urban one. We found a decrease in nitrate concentrations with an increase in excess deuterium of the water (*d*-excess), an indicator of how overall water retention capacity of the watershed favored N loss. Within the stream, the presence of pools, and reduced channel slope, which also increase water retention time, again favored N loss. Overall, nitrate was the most sensitive nutrient to slight urbanization, where higher export

to stream was influenced by land use, but where geomorphic features were more important in driving retention capacity.

## **Introduction**

Rivers and streams deliver and retain nutrients and carbon (C), acting as both a pipe and a processor along the land-sea continuum (Cole et al., 2007; Maranger et al., 2018). Whether a stream acts as a net pipe or as a processor is largely driven by the combined influence of overall nutrient inputs and hydraulic flow (Bernot and Dodds, 2005; Doyle, 2005; Meyer et al., 2005). Given their access to highly reactive sediments as a function of high sediment contact area, streams can transform and retain elements at elevated rates, acting as a processor (Alexander et al., 2000; Peterson et al., 2001; Craig et al., 2008). Retention is favored with increased water residence time (WRT), which promotes microbial transformations in sediments. However, this ability occurs only until a certain point since transformation sites can become saturated when concentrations are too high (Dodds et al., 2002; Meyer et al., 2005; Mulholland et al., 2008; Ferreira et al., 2017; Fernandes et al., 2018) or flow is too fast, transforming the stream into a pipe which becomes a net exporter of C and nutrients.

Changes in both inputs to streams and their flow regime have been heavily affected by human activities. For example, intensive agriculture is well known to increase nutrient loads due to excessive fertilizer application on land as well as reduce streams capacity to act as a nutrient sink through increased tile drainage (Leeds-Harrison et al., 1999; Oliveira et al., 2019). Urbanization can also impact this dual role of streams by augmenting nutrient and C loads and by reducing stream retention capacity through



increased hydraulic flow rate (Carpenter et al., 1998; Alvarez-Cobelas et al., 2009; Kaushal et al., 2014). In terms of inputs, elevated concentrations of nutrients in urban streams originate primarily from inefficient wastewater treatment, direct sewage inputs, leaky infrastructure, and high septic system density (Hatt et al., 2004; Grimm et al., 2005; Meyer et al., 2005; Ferreira et al., 2017). Furthermore, increased run-off to urban streams, facilitated by high impervious watershed surface cover as well as changes in landscape configuration, typically leads to higher nutrient loads (Hatt et al., 2004; Walsh et al., 2005; Fernandes et al., 2019). Indeed, nitrogen (N) and phosphorus (P) loads to streams in densely populated areas (i.e. over 2500 residents per km<sup>2</sup>) can be 3 to 8 times and 10 to 30 times higher respectively as compared to those found in more forested watersheds (Groffman et al., 2004; Duan et al., 2012). Within stream, alterations in urban settings such as removal of riparian buffers, channel straightening and stream bank armoring increase flow velocity and decrease WRT (Paul and Meyer, 2001; Preston et al., 2011; Pissarra et al., 2019; Valera et al., 2019) thus reducing net nutrient retention capacity (Marti et al., 2004; Gibson and Meyer, 2007). Higher flow velocity not only reduces sediment water contact time but also contributes to additional nutrient and C inputs by increasing channel erosion (Finkenbine et al., 2000; Ahiablame et al., 2017). This exacerbates delivery of nutrients and C during flashy precipitation events (Blaszczak et al., 2019), further promoting streams to act as a pipe.

Independent of human activities, nutrients and C also behave differently both in how they are delivered to and processed within streams due to their distinct biogeochemistries (Kaushal et al., 2014; Maranger et al., 2018; Goyette et al., 2019). Nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) is most often studied because it is highly soluble, easily leached from soils

and typically the most dynamic N form within the stream and its watershed (Likens and Bormann, 2013). In contrast, P tends to bind to soil particles and can be intercepted at different points along the watershed (García et al., 2011; Jarvie et al., 2013). In the case of C, inputs can originate from litter fall but most terrestrial C enters as dissolved organic carbon (DOC) through soil water leachates and hyporheic exchange (Öquist et al., 2014). Once within streams, nutrients and C can be assimilated or transformed by microbes resulting in within stream retention. Nutrients can be assimilated by benthic algae, N and C can be permanently lost to the atmosphere through denitrification and respiration, respectively (Sobczak and Findlay, 2002; Kaplan et al., 2008; Mulholland et al., 2008); transformations tend to be favored when WRT increases (Findlay, 1995; Zarnetske et al., 2011). Therefore, features that increase WRT tend to enhance the net role of the stream as a reactor.

Biophysical features that enhance WRT can occur both in the watershed and within stream channel (Doyle, 2005; Casas-Ruiz et al., 2017). Those that disproportionately favor elemental processing act as critical control points (Bernhardt et al., 2017). For example, wetlands often act as control points within watersheds by reducing hydraulic flow and retaining nutrients (Bernhardt et al., 2017; Hansen et al., 2018). In terms of within stream features, pools, riffles, and runs are distinctive geomorphic structures or channel-unit types whose contrasting morphologies influence hydraulic flow. During baseflow periods, pools are deeper lower velocity geomorphic features relative to riffles, which are characterized by shallower and higher velocity streamflow (Richards, 1976; Jowett, 1993; Kasahara and Wondzell, 2003). Runs are intermediate (typically linear) geomorphic features with moderate depths and velocities

(Jowett, 1993). Although pools have been shown to be areas of greater microbial activity, denitrification and ammonification rates as compared to riffles (Lefebvre et al., 2006), the effect of such variable channel morphology on the net nutrient retention capacity at larger reach scales and along an urban gradient is less known. However, a recent study has shown that channel modification in urban streams alters these geomorphic structures and results in shorter within-stream WRT, which can reduce within stream nutrient and C retention capacity (Drummond et al., 2016).

A major challenge that remains regarding the retention and transport of nutrients in streams across an urban gradient is to disentangle the relative influence of land use and within channel geomorphological changes on elemental fluxes. Most studies have focused on specific retention processes in urban streams (i.e. denitrification, biotic uptake) rather than on net retention estimates at the reach scale (Groffman et al., 2005; Harrison et al., 2011; Zarnetske et al., 2011) and few studies have considered how C, N, and P are processed together (Maranger et al., 2018). Although the role of pools and riffles has been considered in urban contexts (Groffman et al., 2005; Kasahara and Hill, 2006; Lefebvre et al., 2006), few have considered the importance of the overall configuration of these geomorphic structures at broader reach scales. Furthermore, most studies on stream processing have been conducted in highly urbanized settings (Grimm et al., 2008). Whether there is a tipping point along an urbanization gradient where a system becomes a net pipe is yet to be determined. There is a critical need to identify what changes in functional features of a stream watershed and channel can impair its ability to process nutrients and C. In this context, our main objective for this study was to identify the relative influence of watershed features and reach geomorphic structures (pools,

riffles, and runs) on the net retention and exports of C, N, and P at the reach scale. In particular, we aimed to assess the effect of WRT at catchment level and the effect of urbanization (via channel modification and diffuse inputs from septic wastewater) on the fluxes of C, N and P in two nearby, third order streams with similar climate and geomorphology but contrasting land use. To do so, we used a mass balance approach among reaches of different lengths and structural configurations.

## **Methods**

### ***Study site***

Two third order streams were sampled during the low flow period of July 2017 in a municipality with low population density (~70 residents per km<sup>2</sup> in 2016) of the Laurentian region of Quebec, Canada, situated on the Canadian Shield (Fig. 1). The streams are located near the Station de Biologie des Laurentides (45°59'17.5" N, 74°00'21.6" W), the Université de Montréal field station. We chose streams in neighboring watersheds (approximately 8 km apart) with similar topography, climate and size, but with contrasting land-use and different within stream geomorphic sequencing. Both streams are narrow (5 to 10 m wide), have a depth ranging from 0.15 m to 1 m and have streambeds dominated by small pebbles or directly located on bedrock. Watersheds are similar in size (Cromwell is 13.4 km<sup>2</sup> and Connelly is 16.9 km<sup>2</sup>) and are underlain by igneous granitic and metamorphic gneissic bedrock covered with 1 to 5 meters of glacial till under shallow layers of Podzol soil (Lajoie, 1962; Prince et al., 2020). Sites are situated 240 to 420 meters above sea level with a mean annual temperature of 4.0°C and

annual average rainfall or 1100 mm (Carignan et al., 2000). More details on the history of the topography and general soil properties can be found in Prince et al. (2020).

In terms of land-use, the Cromwell stream (hereafter referred to as pristine) watershed is located almost entirely on the protected research station site where development is very limited. Of the 56 buildings located within the pristine watershed, 52 are situated within the upper reaches to northwest around a headwater lake. The majority of the watershed is covered by mixed forest (~78 % coverage) composed of sugar maple (*Acer saccharum*) and yellow birch (*Betula alleghaniensis*), with the remaining area being covered by lakes, wetlands and streams. The section of the stream sampled was located fully within the field station site and had no anthropogenic modification of its streambed or adjacent banks. In contrast, the Connelly stream (hereafter referred to as peri-urban) watershed, has comparatively higher urban coverage at ~7 % coverage and higher residential development (466 buildings), with ~66% of the buildings located within 200 m of the stream. These are primarily residential properties (largely cottages with some full-time residences) served by individual septic systems. In terms of other infrastructure types in the peri-urban setting, there is a mix of paved and dirt roads with runoff primarily channeled from these surfaces through ditching and a series of storm drains (Fig. 1) that could accelerate run off rates. Forest cover and composition in the peri-urban is similar to the pristine watershed (~75 % coverage) and there is no agricultural development in either watershed.

In terms of stream geomorphology, the pristine stream is characterized by pool and riffle sequences with the occasional run, whereas the peri-urban stream is mostly a sequence of riffles and runs. The riparian zone was heavily altered with streambank

armoring to reduce erosion during peak flows in the more populated areas of the peri-urban stream (Fig. 1). This armoring included rock surfacing and concrete lining of channel after bridges. Both streams are also hydrologically connected to lakes and wetlands along their courses. The studied section of the pristine stream starts at the outlet of a lake (Lake Cromwell), crosses two wetlands and ends its course downstream to another lake (Lake Corriveau; Fig. 1). The peri-urban stream is formed by two branches, with the north-eastern branch beginning at the outlet of a wetland and merging ~600 m downstream with the north-western branch before ending its course in Lake Connelly (Fig.1).

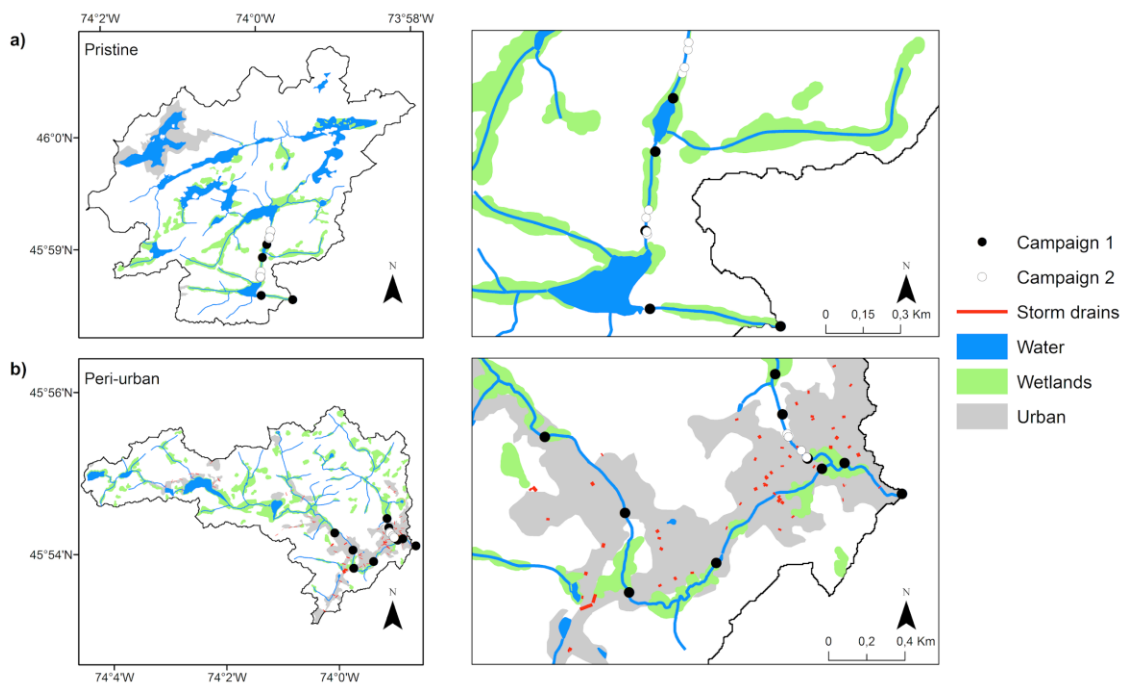


Figure 2.1: Map of sampling sites located on a) Pristine (Cromwell) and b) Peri-urban (Connelly) watersheds. The two sampling events are depicted.

## *Stream sampling*

Sampling sites were located at the beginning and at the end of specific geomorphic structure types (pools, riffles, runs) to calculate mass-balances. These were estimated for either a specific structure or a longer reach segment composed of a sequence of different structures between sites sampled on the same day. We sampled a total of 27 sites, 13 of them in the pristine stream and 14 in the peri-urban stream, over two days during the low flow period in summer 2017. Water sampling was performed starting downstream to upstream to avoid sediment resuspension. Water temperature, pH, specific conductivity and dissolved oxygen concentration were measured using a YSI 650 MDS (Yellow Spring Instruments, Ohio, United States) at mid-depth in mid channel at each site. Samples were collected from the surface since no stratification was detected in either pools, runs, or riffles. At each site we collected 1 L of water at mid-depth in acid-washed high-density polyethylene bottles and stored at 4°C for nutrient and C analysis. An additional 2 L of water to measure radon ( $Rn^{222}$ ) concentrations and a 20-vial mL filled without headspace to measure water stable isotopes ( $\delta^2H$  and  $\delta^{18}O$ ) were also collected and stored at ambient temperature (~20 °C).

## *Hydrological analyses*

We measured water discharge following the velocity-area method when streamflow was relatively deep (e.g. > 1.5 m) and where the streambed was relatively uniform (e.g. smooth bed) and by using the salt-gauging method where water depth at channel cross-sections was shallow and/or the streambed irregular (e.g. rough) (Moore, 2004a). The velocity-area method was performed using a SonTek handheld Acoustic Doppler velocimeter (model Flowtracker ADV, Yellow Springs Instruments, Ohio,

United States). Channels were separated into equal sub-sections where narrow channels (< 5m width) were separated into 10 sections and larger channels (5-11m) into 15 sections to allow for more precise across site comparison. For each section we measured velocity at 60% of the water column depth and calculated discharge as  $\sum_{i=1}^{i=n} (a_i \times v_i)$  where  $a$  is the area of a section,  $v$  its velocity,  $i$  is the subsection number and  $n$  the maximum number of subsections.

For the salt-gauging method, we injected a 20 L sodium chloride (NaCl) solution (0.5 kg/L) between 5 to 20 m upstream of the sampling site where a YSI 30 was placed to measure electrical conductivity. Distance between injection and sampling site was determined on site to allow adequate mixing of the solution with channel water (Moore, 2005). Background electrical conductivity and water temperature were noted before injection and conductivity was logged every second until return to background levels. The discharge was calculated using the following formula:

$$[1] \quad Q = \frac{V}{k \Delta t \sum_i [EC(t) - EC_{bg}]}$$

where  $V$  is the volume of tracer used,  $k$  the calibration constant (determined following Moore, 2004a),  $\Delta t$  the time interval between two measurements,  $EC$  the electric conductivity at time  $t$  and zero ( $bg$ ) and  $i$  is the number of measurements. There was a very strong relationship between estimated discharge and catchment area at sampled sites ( $r^2 = 0.95$  and  $0.98$  for Cromwell and Connelly streams, respectively), suggesting that discharge measurements adequately captured patterns across the discharge gradient (14.5 to 132.0  $Ls^{-1}$ ). On rare occasion discharge seemingly decreased by 5 to 10  $Ls^{-1}$  from upstream to downstream from nearby sites (within <100m), and these changes cannot



realistically represent a true discharge loss; we thus attributed these differences as measurement error. We therefore used the equation of the discharge vs catchment area relationship to estimate discharge for pairs of sites where the downstream sites apparently decreased in the mass-balances.

### ***Chemical analyses***

Upon return to laboratory, samples for total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) were transferred directly to 50 ml Pyrex tubes. For dissolved nutrients (total dissolved nitrogen - TDN, nitrites and nitrates -  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ , ammonium -  $\text{NH}_4^+$ , total dissolved phosphorus - TDP and DOC), samples were filtered directly into different vials using a syringe connected to a Filtropur disk filter (0.45  $\mu\text{m}$  pore size). TDN & TDP samples were stored in 50 mL Pyrex tubes,  $\text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$  (which we will refer to as  $\text{NO}_3^-$  since  $\text{NO}_2^-$  concentrations were comparatively minor) and  $\text{NH}_4^+$  were stored in 125 mL HDPE bottles, and DOC samples were kept in 40 mL glass amber vials and acidified (pH < 2) with 1N HCl. All samples were stored at 4°C until analyses, except for  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  which were frozen at -20°C.

Nutrient analyses were conducted at the Groupe de recherche interuniversitaire de limnologie (GRIL) analytical laboratory, Université de Montréal. Following persulfate oxidation (with the exception of  $\text{NO}_3^-$ ) TN, TDN and  $\text{NO}_3^-$  were all measured spectrophotometrically after cadmium reduction followed by Griess reaction (USEPA-352.2, 1993) whereas  $\text{NH}_4^+$  was measured using the indophenol blue method (USEPA-350.1, 1993). All nitrogen analyzes were run on a Lachat Quik-Chem 8000 (Lachat Instruments, Loveland, United States). TN and TDN were all run in duplicate and for  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$ , which tend to vary less among replicates, duplicates were run on 10% of

samples. For phosphorus analysis, TP and TDP were measured in duplicate after persulfate digestion on an Astoria 2 (Astoria-Pacific, Clackamas, United States) with the ammonium molybdate and antimony potassium tartrate complexation method (USEPA-365.1, 1993). DOC measurements were made with 10% duplicates by infrared detection following sodium persulfate oxidation on an Aurora 1030 TOC analyzer (IO Analytical Instruments, Texas, United States) (USEPA-415.1, 1974). Dissolved organic nitrogen (DON) concentrations were calculated by subtracting  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  from mean TDN whereas total particulate phosphorus (TPP) concentrations were calculated by subtracting the mean TP from the mean TDP respectively. Duplicate precision for TN, TDN, TP, TDP,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  & DOC analysis was  $\pm 48 \mu\text{g/L}$ ,  $\pm 27 \mu\text{g/L}$ ,  $\pm 1.8 \mu\text{g/L}$ ,  $\pm 0.4 \mu\text{g/L}$ ,  $\pm 1.5 \mu\text{g/L}$ , and  $\pm 1.0 \mu\text{g/L}$  &  $\pm 0.02 \text{mg/L}$ , respectively. Precision of DON was calculated using the error propagation formula  $\text{STD}_{\text{DON}} = (\text{S}^2_{\text{TDN}} + \text{S}^2_{\text{NH}_4} + \text{S}^2_{\text{NO}_3})^{1/2}$ , where  $\text{S}^2$  is the replicate variance (Bronk et al., 2000). TPP standard deviation was calculated following the same method. Values were  $\pm 5.1 \mu\text{g/L}$  for DON &  $\pm 1.2 \mu\text{g/L}$  for TPP.

Water stable isotopes ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) analyses were performed at the Water & Ice Research Laboratory in Carleton, Canada. Analysis was performed on a Triple-Liquid Water Isotope Analyzer (Los Gatos Research, San Jose, United States) using the cavity enhanced laser absorption spectroscopy technique. Isotopic ratios were referenced against Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) using the delta notation  $\delta = ([\text{R}_{\text{sample}} - \text{R}_{\text{standard}}] / \text{R}_{\text{standard}}) \times 1000$ , where  $\text{R} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  or  ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ ). Calibration was done using five different Los Gatos working standards ranging from  $-9.9$  to  $-165.7 \pm 0.5 \text{‰}$  for  $\delta^{16}\text{O}$ ,  $-1.52$  to  $-11.26 \pm 0.15 \text{‰}$  for  $\delta^{17}\text{O}$  and  $-2.99$  to  $-21.28 \pm 0.15 \text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$ . Calibration resulted in accuracy of  $0.3 \text{‰}$  and  $0.1 \text{‰}$  for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  respectively resulting in a

measurement precision of 0.5 ‰ for  $\delta^2\text{H}$  and 0.09 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ . From these measurements we calculated deuterium ( $^2\text{H}$ ) excess (*d-excess*) as the deviation of an observation from the Global Meteoric Water Line (GMWL) using equation 2. GMWL is the average linear relationship between  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  of natural precipitation waters across the globe (Craig, 1961; Turner et al., 2010). Environmental conditions that induce evaporation causes differential fractionation and  $^2\text{H}$  accumulates relative to  $^{18}\text{O}$  in the remaining water. This results in a deviation of the slope of the expected GMWL relationship represented by *d-excess*. Given that *d-excess* in the stream represents the evaporation of a water molecule either within the watershed (directly or through evapotranspiration) or within the stream itself, we used this variable as an index of water residence time in the watershed.

$$[2] \quad d\text{-excess} (\text{‰}) = \delta^2\text{H} - (8 \cdot \delta^{18}\text{O})$$

Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) measurements were used to assess groundwater contribution in our reaches. Detection of alpha radiation of the  $^{222}\text{Rn}$  decay chain was performed in the field using a Rad7 detector (DurrIDGE, Billerica, United States). Given that we did not find significant level at any of our sampling sites, we assumed groundwater inputs was relatively minor, but contributed to increased flow along these reach segments.

### ***Watershed and land use characteristics***

Lidar data, LULC shapefiles and georeferenced orthophotos mosaic were obtained through a partnership with the municipality of Saint-Hippolyte, QC. This allowed us to characterize the land use and land cover (LULC) and the reach geomorphology using geographic information system (GIS) techniques. Each site's watershed was first delineated with ESRI ArcGIS Version 10.1 using a digital elevation model (DEM) of 1 m x 1 m resolution derived from LiDAR. The watershed area characterizing lateral inflows

between two sites, i.e. for a given reach, was calculated by subtracting the watershed of the upstream site from the watershed of the downstream site. We estimated the LULC for each of these reach watersheds and refer to them as sub-watersheds. To calculate reach width, we manually delineated the streambanks using the georeferenced orthophotos and reported the average width. Streambed area was estimated as the product of reach length to average reach width and reach slope was calculated using Lidar data as the differential of the elevation at the beginning and end of a reach.

### ***Mass balance calculations***

We define nutrient and C flux at a given reach as the quantity of elements exiting at the downstream site minus the quantity entering at the upstream site. A net positive flux results in nutrient and C export, whereas a net negative flux represents retention within the reach. Areal fluxes were calculated using the following equation:

$$[3] \text{ Flux } (\mu\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = [(Q \times C)_i - (Q \times C)_{i-1}]/A$$

where Q is the discharge, C the concentration, i the downstream site and i-1 the immediate upstream site sampled on a same day and A the reach streambed area. Given that sampling was done during the low flow period, we assumed that the increase in flow between upstream and downstream sites was due to lateral flow largely from shallow subsurface inputs. We estimated subsurface lateral loadings of  $\text{NO}_3^-$  as a function of increased concentrations and flow between two sites. We then corroborated these net inputs with concentrations measured in residential well water (measured in Prince et al. 2018).

## ***Statistical analyses***

To characterize the differences in sub-watershed LULC, and geomorphic features, as well as nutrient and C concentrations and fluxes between the pristine and peri-urban streams, we used Wilcoxon rank-sum test. Principal component analysis (PCA) allowed us to explore correlations between LULC and geomorphic variables and the distribution patterns among sites and reaches. Simple linear regression (SLR) was used to examine and quantify the relationship between  $\text{NO}_3^-$  concentrations and *d-excess*. Finally, partial least squares regression (PLSR) was used to determine the relative importance of landscape and within-reach drivers on nutrient fluxes. The PLSR approach is preferred over multiple linear regressions when multicollinearity among variables is present in the dataset and when the predictor matrix has low number of observations compared to number of variables (Wold et al., 1984). Data were transformed following test assumptions and all statistical analyses were performed in R, which included using the *vegan* package for PCA and SLR analyses (Oksanen et al., 2018; R Development Core Team, 2018).

## **Results**

### *Differences between pristine and peri-urban streams*

Despite being only a few kilometers apart, both streams showed major differences in sub-watershed land use and land cover (LULC), reach geomorphology, and site chemistry (Table 1, Fig. 2). In terms of sub-watershed LULC, the pristine stream had two times higher stream density compared to the peri-urban stream (Table 1), a potential

effect of urbanization itself. The number of buildings was significantly greater in the peri-urban sub-watersheds with 34 on average compared to none for the pristine stream. The latter also had twice as much vegetation and wetland cover compared to the peri-urban stream. To a lesser extent, we also found higher lake cover in the pristine stream sub-watersheds. Stream geomorphology and hydrology were distinct between the pristine and peri-urban streams, where reach slope and proportion of run were significantly higher in the peri-urban stream, by 2 and 20 times respectively.

Nutrients concentrations exhibited patterns coherent with the observed LULC differences, with the peri-urban stream having generally higher nutrient concentrations. TN was significantly higher in the peri-urban stream, with  $\sim 40 \mu\text{g/L}$  higher average concentrations than the pristine stream. The maximum TN concentration measured in peri-urban setting was almost twice as high compared to the maximum observed in pristine reaches. These differences were driven mainly by  $\text{NO}_3^-$  concentrations, which showed the largest between-stream differences, being on average 3.5 times higher in the peri-urban stream. The other TN species concentrations (DON,  $\text{NH}_4^+$  and PN) were similar between streams. DON formed the majority of the dissolved N pool (70-87% on average) whereas  $\text{NO}_3^-$  was the majority of the remaining dissolved inorganic component (71%-88% on average) in both systems. TP and TDP levels tended to be higher in the peri-urban stream, whereas TPP concentrations were almost twice as high in the pristine setting. Average DOC concentrations in the peri-urban reaches were  $\sim 1 \text{ mg/L}$  higher than in pristine reaches.

Table 2.1: Average and range the sub-watershed LULC, reach geomorphology, and sampling site hydrological features as well as chemical concentrations for the pristine and peri-urban streams. Stars indicate the statistical significance of Wilcoxon rank-sum test between the two streams (\*  $p < 0.05$ ; \*\*  $p < 0.01$ ).

		<b>Pristine</b>	<b>Peri-urban</b>	
		<b>Average (Min - Max)</b>	<b>Average (Min - Max)</b>	
<b>Land use/ Land cover</b>	Stream density (km/km <sup>2</sup> )	3.9 (1.9 - 6.7)	1.6 (0.0 - 4.2)	**
	Building count (nb)	0 (0 - 0)	34 (2 - 106)	**
	Vegetation cover (%)	87.3 (57.9 - 100.0)	41.9 (6.1 - 88.5)	**
	Wetland cover (%)	11.2 (0.0 - 30.1)	5.2 (0.0 - 10.4)	
	Lake cover (%)	1.5 (0.0 - 12.0)	0.2 (0.0 - 0.6)	
<b>Stream geomorphology &amp; hydrology</b>	Reach slope (%)	3.5 (0 - 6.1)	6.3 (2.3 - 10.2)	*
	Reach width (m)	4.26 (0.71 - 10.45)	2.35 (1.26 - 3.49)	
	Reach length (m)	202 (11 - 588)	390 (18 - 840)	
	Streambed area (m <sup>2</sup> )	644 (64-2425)	761 (55-1560)	
	Pool cover (%)	48 (0 - 100)	23 (0 - 100)	
	Riffle cover (%)	50 (0 - 100)	49 (0 - 100)	
	Run cover (%)	2 (0 - 15)	37 (0 - 100)	*
<b>Chemical concentrations</b>	Discharge (L/s)	74.4 (2.9 - 131.3)	59.8 (14.5 - 131.5)	
	TN (µg/L)	435 (321 - 1126)	472 (369 - 589)	**
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/L)	35.7 (4.5 - 187.7)	127.8 (73.9 - 200.4)	**
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg/L)	14.4 (10.0 - 30.7)	17.0 (6.00 - 27.6)	
	DON (µg/L)	336.4 (276.4 - 435.3)	334.8 (251.9 - 412.8)	
	PN (µg/L)	64 (2 - 603)	15 (2 - 77)	
	TP (µg/L)	12.7 (6.3 - 59.8)	13.0 (8.9 - 29.3)	*
	TDP (µg/L)	4.6 (2.0 - 8.7)	7.8 (5.1 - 10.7)	**
	TPP (µg/L)	8.1 (2.4 - 55.2)	5.2 (2.2 - 19.8)	*
	DOC (mg/L)	5.13 (4.09 - 5.62)	6.16 (5.07 - 7.34)	**

Using a PCA, we evaluated the correlation among variables to explore differences in patterns of LULC and geomorphic features between the peri-urban and pristine streams (Fig 2a). Stream density and vegetation tended to co-vary and were more strongly represented in the pristine sites, whereas both were negatively related to building count and proportion of runs. This reflected the tendency of the peri-urban reaches to have higher average slopes and proportion of runs with higher building density in its sub-watersheds. By comparison, pristine reaches were wider, had higher proportion of pools with higher stream density and vegetation cover in its sub-watersheds. The average reach slope and proportion of riffles tended to co-vary positively together, but negatively with the proportion of pools, lakes cover, wetlands cover, as well as average reach width. Nutrient concentrations also exhibited coherent correlation patterns following land use

attributes. With few exceptions, nutrient concentrations were higher in the peri-urban stream sites. TN was strongly correlated with TP, but also with the particulate forms (TPP, PN) and  $\text{NO}_3^-$  (Fig. 2b). Both streams tended to cover opposite ends of the  $\text{NO}_3^-$  gradient. In contrast, DON and  $\text{NH}_4^+$  were nearly orthogonal to  $\text{NO}_3^-$ , and negatively correlated with each other. DOC and TDP were also strongly positively correlated and differentiating the two streams.

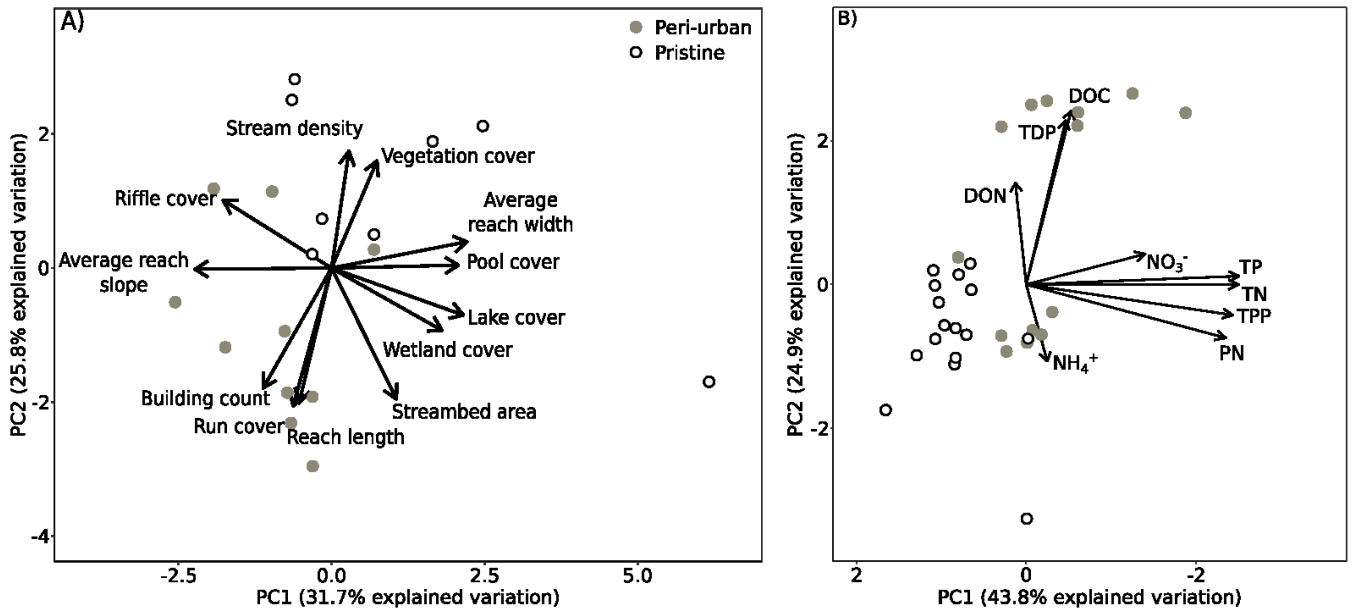


Figure 2.2: Principal component analyses (PCA) of A) the sub-watersheds LULC and reach geomorphology and of B) site chemistry, type 2 scaling. Correlation between variables is inversely proportional to the angle between arrows.

### *Biogeochemical mass balances*

The mass-balances revealed that stream retention capacity varied greatly among the different elements and nutrient species (Fig. 3), where fluxes of different N species had the greatest variability between streams. Elevated  $\text{NO}_3^-$  concentrations in the peri-urban stream were associated with net export of  $\text{NO}_3^-$ , while pristine reaches retained



$\text{NO}_3^-$  (Supplemental material Table 2, Fig. 3a). Although the magnitude was lower, there was a similar pattern of retention of  $\text{NH}_4^+$  in the pristine reaches versus net export in the peri-urban reaches. The other N species showed no significant differences between streams, yet we observed higher variability in the pristine stream reaches compared to the peri-urban ones for PN and DON (Fig. 3a). All P fluxes were similar between streams, but we observed higher TP export variability in peri-urban settings compared to pristine settings, while TDP and TPP forms were more variable in pristine settings (Fig. 3B). DOC flux was similar between streams, although a slightly larger proportion of reaches retained DOC in the pristine versus the peri-urban stream (50% compared to 40% respectively, Fig. 3B & C). Given that N fluxes tended toward net export in the peri-urban stream (Fig. 3), this result suggests that additional water inputs from upstream to downstream sites of the peri-urban reaches were highly concentrated in different forms of N, especially  $\text{NO}_3^-$ .

#### *Consequences of watershed WRT on nitrate concentrations*

Since  $\text{NO}_3^-$  fluxes showed the greatest difference between the two streams and that  $\text{NO}_3^-$  was the most sensitive nutrient species to this moderate urban disturbance, we focused on characterizing the factors influencing  $\text{NO}_3^-$  concentrations to the streams and fluxes within reaches for subsequent analyses. We found that *d-excess* was significantly higher in the pristine stream compared to the peri-urban stream ( $\bar{x}_{\text{pristine}} = 9.12 \text{ ‰}$ ,  $\bar{x}_{\text{peri-urban}} = 5.79 \text{ ‰}$ ; t test,  $p < 0.05$ ). This suggests that water flowing to the peri-urban stream had experienced less evaporation, thus moved faster from the watershed to the stream,

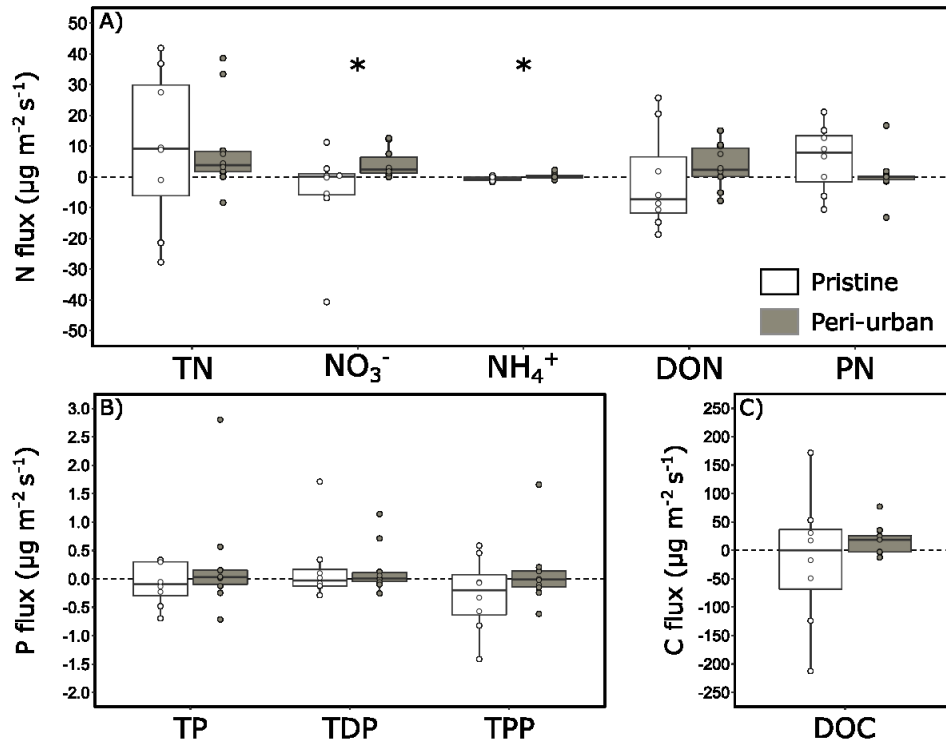


Figure 2.3: Box and whisker diagrams representing the different chemical forms absolute aerial fluxes for A) Nitrogen, B) Phosphorus and C) Carbon. Median fluxes are represented by the solid horizontal black line within boxes, with extents representing 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles and whiskers showing 10<sup>th</sup> and 90<sup>th</sup> percentiles. Significant statistical differences between the two groups are noted with “\*”.

and within it, likely due to increased impervious surface and channel linearization. Water arriving in the pristine stream was on average more evaporated as a function of longer WRT in the watershed and/or in the stream itself. Indeed, there was also a moderately strong, significant negative relationship between stream  $\text{NO}_3^-$  concentrations and *d-excess* (Fig. 4), suggesting not only higher loads to the peri-urban stream due to increased human population, but that higher WRT in the pristine watershed could result in higher denitrification rates in soils or in stream sediments contributing to the overall lower concentrations.

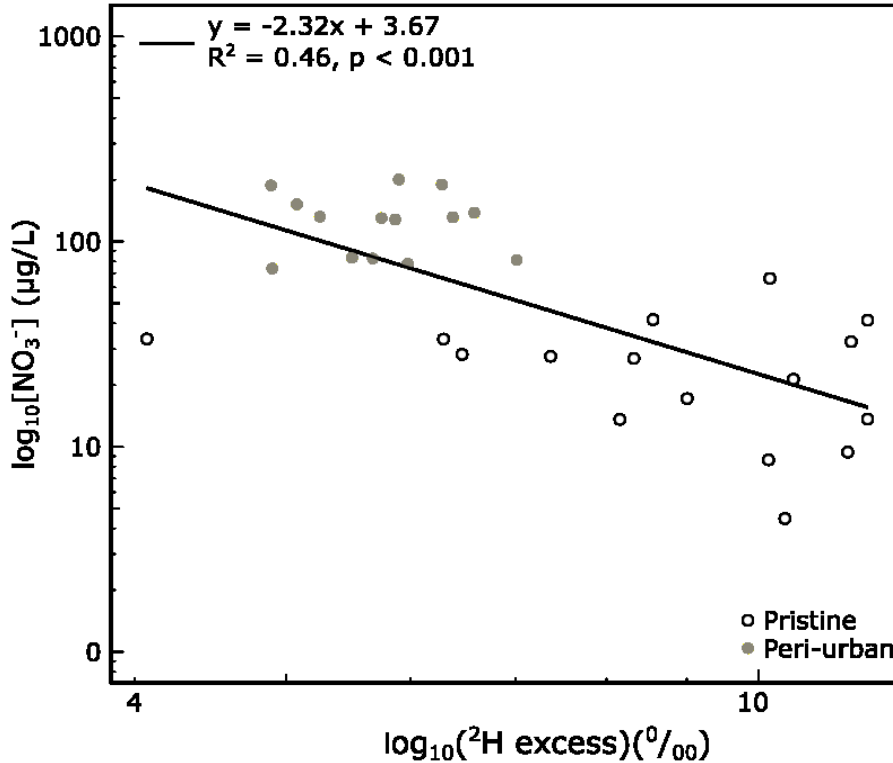


Figure 2.4 : Simple regression analysis of relationship between  ${}^2\text{H}$  excess and stream  $\text{NO}_3^-$  concentrations.

*Relative importance of geomorphology and LULC for nitrate flux*

Using partial least square regression modelling (PLSR), we found that sub-watershed and within reach features explained up to 83.8 % of variation in stream  $\text{NO}_3^-$  flux (Fig. 5a). Proportion of pools, vegetation cover, and stream density in sub-watersheds co-varied positively and tended to be higher in the pristine stream (Fig. 5a), and all favored  $\text{NO}_3^-$  retention (Fig. 5b). The main features favoring net export were average reach slope, proportion of riffles, proportion of runs, streambed area, and building density (Fig. 5b), which all tended to co-vary positively and were higher in the peri-urban stream (Fig. 5a). Lake density and wetland cover were strongly associated, yet both variables were almost orthogonal with  $\text{NO}_3^-$  exports (Fig 5a), and consequently

explained little variation (Fig. 5b). The main variables explaining whether a reach exported or retained  $\text{NO}_3^-$  were linked to geomorphic rather than LULC features (Fig. 5b).

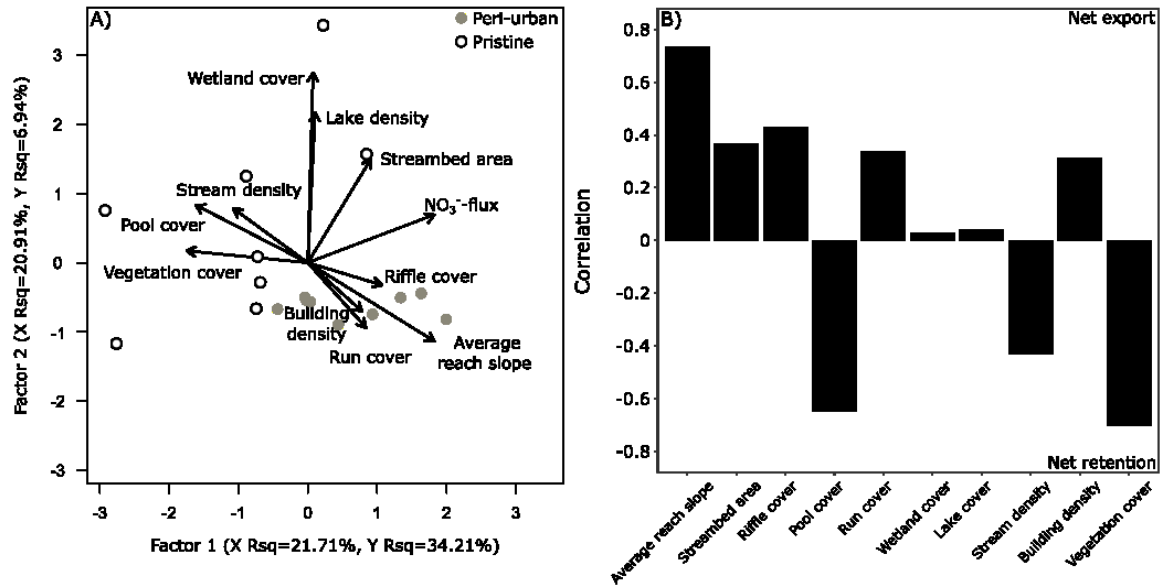


Figure 2.5 : Partial Least Square Regression of LULC and geomorphological variables explaining  $\text{NO}_3^-$  fluxes. A) Correlation biplot between  $\text{NO}_3^-$  fluxes and sub-watershed LULC or reach geomorphic variables. B) Partial correlations between  $\text{NO}_3^-$  fluxes and sub-watershed LULC or reach geomorphology. Positive values indicate that a driver tended to favor net export. Negative values indicate that a driver favors net retention.

## Discussion

Our study aimed to evaluate the relative influence of watershed land use and land cover (LULC), and within stream geomorphic features on stream nutrient and C concentrations as well as fluxes among reaches between a pristine and a moderately impacted peri-urban stream. Using a multi-elemental mass balance and comparative approach, we found that reaches in the peri-urban site surrounded by moderate residential development had higher nutrient concentrations, suggesting higher loading and favored

net export over retention as a function of decreased water retention time (WRT) (Table 1, Figs 3 & 5). Moreover, features that promoted higher WRT in the watershed, such as high vegetation cover and shallower slopes, favored a reduced transport of nutrients, particularly  $\text{NO}_3^-$ , to streams. We also observed that reaches that contained more geomorphic structures with longer WRT, such as pools over riffles or runs, had an overall higher net nutrient retention capacity. Although surrounding LULC and stream geomorphic features influenced stream nutrient concentrations and retention capacity respectively, not all nutrient or carbon species responded the same way to these natural and human features.

Among the diverse species of C, N, and P that we studied, concentrations of P and C were both higher in the peri-urban stream, but net fluxes were similar between streams and among their different reaches, albeit more variable in the pristine one for some species. Although the overall TP pool was similar between the streams, these pools were dominated by different P species. The pristine stream had a relatively higher proportion of particulate P (60 %) and the peri-urban one had a higher proportion of dissolved P (64 %). This is in contrast to previous findings where higher particulate matter export was observed in an urbanized watershed (Walsh et al., 2005). This difference might be explained by the smaller urban gradient that was evaluated in our study, which could result in different P sources (i.e. dissolved P from septic tanks leaks), or to the timing of our sampling, which occurred at summer base flow. TP and DOC levels found in the peri-urban stream (8.9 - 29.3  $\mu\text{g/L}$ ; 5.07 – 7.34  $\text{mg/L}$ , respectively) were on the lower end of what has been observed in other urban streams in temperate areas. For example, in North American streams with moderate to large urban development, TP concentrations

ranged from 6 to up to 500  $\mu\text{g/L}$  (Winter and Duthie, 2000; Brett et al., 2005; Hensley et al., 2017), and DOC ranged from 5 to 50  $\text{mg/L}$  (Rutherford and Hynes, 1987; Daniel et al., 2002; Aitkenhead-Peterson et al., 2009). Overall, the absence of significant differences in DOC and P fluxes combined to their relatively low concentrations between the streams suggest that moderate residential development did not significantly affect the dynamics of these elements.

Compared to P and C, N concentrations and fluxes between streams were more dynamic, but not all N species behaved the same way. DON, and PN concentrations and fluxes were not significantly different between watersheds, but fluxes were more variable in the pristine sites. DON represented the majority of the N pool in both the pristine and peri-urban streams (77 % and 71 %, respectively), consistent with previous studies conducted in comparable watersheds (Scott et al., 2007). There were signs of more DON retention in the pristine sites which could account for the increased PN observed in that stream. This also suggests that the DON composition was different between the streams. Stream-recycled DON usually has higher lability and is associated with higher uptake compared to dissolved inorganic N (Brookshire et al., 2005). It is possible that the DON in our peri-urban stream had higher molecular complexity and was less bioavailable, but the latter would need to be tested. Even though PN concentrations were on average 4-fold higher in the pristine watershed, we did not observe any significant difference in retention between systems.

Fluxes of dissolved inorganic N forms were more distinctive between the sites. Reaches in the pristine stream favored  $\text{NH}_4^+$  retention whereas reaches in the peri-urban one favored export; the low absolute fluxes were coherent with the lower concentrations

compared to other N species, but this pattern was significant.  $\text{NO}_3^-$  showed the highest between stream differences among all nutrient species. Higher  $\text{NO}_3^-$  concentrations were found in the peri-urban stream whereas the pristine site had 3.5 times lower concentrations (Fig. 3, Table 1). In terms of fluxes, net export was observed in all the peri-urban stream reaches, while the pristine reaches tended to retain  $\text{NO}_3^-$ . These differences coincide with residential development in the peri-urban stream surroundings, either within the channel vicinity or directly in the riparian zone. Moreover, as there is no sewage treatment in the area, residents rely on septic tank systems to contain their wastewater. Hence a high proportion of bioavailable N inputs probably originates from diffuse inputs from septic systems, which is commonly reported in peri-urbanized watersheds (Paul and Meyer, 2001; Meyer et al., 2005; Walsh et al., 2005; Kaushal et al., 2014). Indeed, we estimated that concentrations of  $\text{NO}_3^-$  in shallow groundwaters up to  $1777 \mu\text{g L}^{-1}$  would be required as an input to result in the net export to the various reaches assessed (Prince et al., 2018); this estimate is incomplete but conservative as we did not account for potential uptake or denitrification loss within stream reaches.  $\text{NO}_3^-$  concentrations over 3 mg/L have been measured in drinking water wells in this area (Prince et al., 2018), supporting the notion that stream water could have been contaminated by groundwater inputs due to this moderate urbanization. Furthermore, the net retention capacity was more determined by stream's geomorphology, where the more linear, faster flowing peri-urban site reduced net retention, at least of  $\text{NO}_3^-$ . Thus, the combined estimates of lateral loadings together with changes in within system geomorphology helps to explain the net export of  $\text{NO}_3^-$  in the peri-urban context.

Our results suggest that even moderate urbanization may result in a loading of N from land to water that overrides the capacity of streams to retain  $\text{NO}_3^-$ , as observed previously (Grimm et al., 2005). Our  $\text{NO}_3^-$  fluxes ranged from  $-40.7 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$  in the pristine stream to  $12.6 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$  in the peri-urban one, which is in the lower mid-range of existing estimates from streams along a similar pristine to urban gradient with retention up to  $\sim 250 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Grimm et al., 2005; Hall et al., 2009; Zarnetske et al., 2011). Concentrations and fluxes of  $\text{NO}_3^-$  were the most responsive between streams and among reaches in our comparative study, both as a function of increased N inputs due to land use and altered stream geomorphology. Even slight changes in LULC resulted in higher  $\text{NO}_3^-$  inputs and changes in within system geomorphology can shift stream reaches from sinks to sources of N, thus making  $\text{NO}_3^-$  concentration a good indicator of human influence in moderately developed watersheds. Other studies also have found  $\text{NO}_3^-$  to be a good indicator of watershed human disturbance, especially in relation to groundwater (Williams et al., 1998). Minimizing  $\text{NO}_3^-$  inputs to both surface and ground water is critical given the influence of excess concentrations on the proliferation of algae (Paerl et al., 2014; Kim et al., 2017), and its negative impact on drinking water (Ward et al., 2018).

We further explored how integrated water movement through watersheds can influence  $\text{NO}_3^-$  transport. We found a negative relationship between  $\text{NO}_3^-$  concentrations and *d-excess* (Fig. 4), where a high *d-excess* value is indicative of water loss through evaporation or evapo-transpiration in the watershed and/ or within the stream (Turner et al., 2010). Factors that promote higher water loss (e.g. lower flow, higher areal exposure to sunlight, higher contact area and time with plant roots) or greater water retention capacity typically lead to higher biogeochemical processing and permanent N losses



through denitrification at the whole watershed level, thus reducing N loading to streams. Higher *d-excess* would also suggest more rapid flushing which could mobilize more watershed  $\text{NO}_3^-$  to streams, particularly when land use features promote anthropogenic N inputs (Howarth et al., 1996). This is consistent with the typical increase in watershed impervious surface in more populated urban areas which would not only increase overall N inputs, but decrease overall WRT in soils (Rodgers et al., 2005; Bukaveckas, 2007; Paul et al., 2017). This effect may partially explain the difference in overall  $\text{NO}_3^-$  concentrations in both streams. Within streams, reaches with geomorphic structures that increased WRT such as pools favored net  $\text{NO}_3^-$  retention while structures with reduced WRT such as riffles and runs did not (Fig. 5). These retention patterns are coherent with higher denitrification rates and microbial activity observed in pools in previous studies on the influence of geomorphic structures (Groffman et al., 2005; Lefebvre et al., 2006; Harrison et al., 2011). The peri-urban stream in our study was dominated by riffles and runs, probably a reflection of channelization changes such as streambank armoring or straightening that increases both flow and net N export (Grimm et al., 2005; Meyer et al., 2005; Walsh et al., 2005). Furthermore, there was reduced overall stream density which is also likely a function of this moderate urbanization. Altogether, our findings imply that WRT at both the watershed and reach scales plays an important role in N retention and in-stream N concentrations.

## **Conclusion**

We found that N, particularly  $\text{NO}_3^-$ , was the most responsive element in a moderately urbanized watershed as compared to C and P. Land use and land cover, and overall water retention capacity in the watershed influenced stream  $\text{NO}_3^-$  loading, but

retention was largely regulated by within stream geomorphic features in this study. Previous work has shown that spatial heterogeneity in stream geomorphology that favors the succession of oxic and anoxic conditions will enhance the coupling of nitrification-denitrification and result in relatively higher nutrient removal (Jenkins and Kemp, 1984; Bernhardt et al., 2002), one of the key ecosystem services provided by streams. Facilitating nutrient retention in watersheds and within stream channels will require the conservation and restoration of nutrient “control points” (Craig et al., 2008; Bernhardt et al., 2017) as we continue to develop. Therefore, management should not only aim to reduce terrestrial nutrient loadings associated with anthropogenic activities, but also maintain heterogeneity in stream geomorphic features as to ensure that water retention in landscapes as well as in streams is not decreased following development.

## **Acknowledgments**

We wish to thank the municipality of St-Hippolyte, QC, and Geneviève Simard in particular, for technical and financial support to RM, JFL, and JF for this study. We also thank Jean Olivier Goyette, Richard LaBrie, Lisa Galantini, Caroline Fink-Mercier, Philippe Maisonneuve and Marie Christine Lafrenière for field assistance, Richard LaBrie and Nicolas Fortin St-Gelais for analytical help, Antoine Prince for GIS support, the staff at the Station de Biologie des Laurentides for logistic support, and all remaining members of the Maranger, Lapierre, and Franssen labs for general support throughout this study. This work was also partially supported by an NSERC Discovery grant to RM and an NSERC Engage to JFL.

## Conclusion finale

L'objectif global de cette étude était de déterminer l'influence relative de l'utilisation du territoire dans le bassin versant et de la composition en structures géomorphologiques des ruisseaux sur la concentration et le flux d'azote, phosphore et carbone (NPC) de ruisseaux vierges et modérément urbanisés. À l'aide de bilans de masse, nous avons déterminé que les concentrations de nutriments étaient plus élevées dans les ruisseaux péri-urbains, favorisant ainsi l'export au détriment de la rétention. Nous avons aussi déterminé que les éléments du paysage favorisant un temps de résidence prolongé de l'eau au sein du bassin limitaient le transport des nutriments du milieu terrestre vers les ruisseaux, favorisant de plus faibles concentrations et de meilleurs taux relatifs de rétention. De façon similaire, les structures géomorphologiques avec des temps de résidence plus élevés, comme les mouilles, semblaient contribuer à la rétention de nutriments. Ces observations ne s'appliquaient toutefois pas à toutes les formes chimiques des nutriments, qui démontraient des comportements distincts les unes des autres, surtout au niveau du P. En particulier, les formes bio-réactives (e.g.  $\text{NO}_3^-$ , NOD) montraient les plus grands contrastes dans leurs bilans de masse entre les tronçons naturels vs péri-urbains, suggérant que c'est surtout via ces formes que la capacité de rétention des ruisseaux s'exprime, via des transformations biologiques.

Notre approche a permis de démontrer l'influence du paysage sur la rétention des nutriments en ruisseau. Toutefois, l'impact de certains éléments du paysage, les lacs en particulier, n'a pu être confirmé à l'aide de notre approche, étant donné leur disposition dans le paysage et la technique avec laquelle nous avons évalué l'utilisation du territoire. Nos sites ont été choisis afin de minimiser la présence de lacs en amont ou en aval,

résultant en un faible nombre d'observations de ces éléments dans nos données, ne permettant ainsi pas de tirer de conclusions valides sur leur influence. Toutefois, l'influence des lacs sur la rétention de ces éléments est bien connue (Maranger et al., 2018) et notre approche a permis de focaliser sur les éléments humains du bassin versant et sur la géomorphologie des ruisseaux en tant que telle. Notre méthodologie a permis d'obtenir des patrons nets de rétention du N, alors que la réponse du P et du C au niveau de la rétention n'était pas aussi claire, et n'a donc pas permis d'évaluer concrètement l'influence de l'utilisation du territoire et des structures géomorphologiques sur la rétention ou l'export de ces éléments, qui tendaient généralement vers la neutralité. Cela suggère que le P et le C sont moins réactifs et donc moins variables que le N à cette échelle spatiale, et que leur transformation à l'échelle du bassin versant s'exprime clairement à une plus grande échelle spatiale à travers une plus grande hétérogénéité d'éléments naturels et humains (García et al., 2011).

De plus, notre design expérimental non-balancé limite l'interprétation des patrons d'export et de rétention. En effet, le plus grand nombre de mouilles retrouvés dans le ruisseau vierge par-rapport au ruisseau péri-urbanisé limite l'interprétation des patrons, qui sont le résultat de l'influence combinée du paysage et de la géomorphologie. Nous avons jugé qu'il était plus plausible d'expliquer les patrons observés à l'aide du temps de résidence autant au niveau des tronçons qu'au niveau du bassin-versant. Tel que mentionné dans cet ouvrage, les activités anthropiques sont souvent liées à la canalisation et au redressement des cours afin de favoriser l'écoulement de l'eau lors des événements de précipitation afin d'offrir une meilleure gestion des eaux pluviales. Les structures comme les mouilles représentent donc une nuisance à cet égard, puisqu'elles sont liées à

des patrons d'écoulement plus lent et un temps de résidence plus long. Il est donc crédible de croire que le plus faible nombre de mouilles retrouvés dans le ruisseau péri-urbanisé est le résultat combiné d'activités anthropiques dans le bassin-versant et de formes naturelles du cours d'eau. Nous sommes ainsi convaincus que nos résultats sont donc valides et pertinents malgré le fait qu'il est difficile de pondérer l'influence de l'utilisation du territoire par-rapport au rôle des structures géomorphologiques.

Ces données viennent aussi supporter des éléments déjà avancés par d'autres études. Nous avons trouvé une relation importante entre la rétention de nutriments et le temps de résidence, autant à l'échelle du bassin versant qu'au niveau des ruisseaux, supportant l'idée que le temps de contact entre l'eau et toute forme de sol ou sédiments permet de mitiger les exports chimiques vers l'aval du bassin (Perez et al., 2011; Zarnetske et al., 2011). Les patrons observés au niveau de la rétention des mouilles et des seuils, viennent supporter les caractéristiques et mécanismes documentés par les études s'étant penchées sur les structures géomorphologiques. Les mouilles semblent favoriser la rétention de nutriments, probablement à cause du temps de résidence et des taux de dénitrification plus élevés qu'on y retrouve, alors que les seuils, liés à de courts temps de résidence et des taux de nitrification plus élevés, favoriseraient l'export (Groffman et al., 2005; Lefebvre et al., 2006).

Nos résultats confirment donc certains aspects connus du rôle des ruisseaux sur la rétention des éléments, mais notre approche intégratrice nous a permis de mieux départager le rôle relatif de l'influence humains vs la géomorphologie des ruisseaux, ce qui a rarement été fait dans des systèmes sous de faibles pressions d'urbanisation (Grimm et al., 2008). En effet, il est plutôt rare de simultanément évaluer le comportement du N,

du P et du C dans la même étude, il est plus commun de les étudier un à la fois, ou en paire. Une autre approche novatrice de cette étude réside dans l'utilisation de la rétention nette comme variable réponse, qui est plus souvent délaissée afin d'examiner les mécanismes à plus petites échelles pouvant l'expliquer (e.g. dénitrification, nitrification, assimilation) (Grimm et al., 2005). L'avantage qui en découle réside dans la possibilité de tirer des conclusions sur l'influence sur le bilan net des éléments, autant au niveau des ruisseaux qu'au niveau des structures géomorphologiques. L'amélioration de notre compréhension de l'influence de l'urbanisation sur les mécanismes de rétention des nutriments passera par l'intégration de gradients d'urbanisation plus variés. En effet, la nature des impacts des activités anthropiques dépend de la densité de population et du contexte géographique (Grimm et al., 2008). Il faudrait donc en principe couvrir un gradient d'urbanisation plus large afin d'isoler les mécanismes clés à toute échelles confondues et donc mieux cerner l'ampleur potentielle des changements rapides ayant actuellement lieu dans nos bassins versants. Toutefois, un résultat clé de notre étude est que même à de faibles niveaux de développement résidentiel, typique des régions rurales du bouclier canadien, les perturbations sont assez grandes, via la modification du chenal et vraisemblablement les apports d'eau souterraine contaminée provenant des fosses septiques déficientes (Luanne and Kilham, 2004; Prince et al., 2018) pour faire basculer le rôle net des ruisseaux de puits nets à sources nets de N, P et C.

En conclusion, nous avons réussi à déterminer que la réduction du temps de résidence de l'eau dans le bassin ainsi que l'augmentation des apports chimiques amenuisaient la capacité des ruisseaux à atténuer le flux de N vers les écosystèmes en aval. Afin de maintenir les services écosystémiques des ruisseaux en territoire urbanisé,

les mesures de conservations devront s'assurer de limiter les apports terrestres associés aux activités anthropiques, soit en limitant les zones imperméables terrestres ou en effectuant un suivi plus strict de l'intégrité des installations sceptiques. La conservation des ruisseaux devra aussi favoriser la diversité des structures au sein des ruisseaux afin de maximiser l'alternance entre les zones oxiques et anoxiques, mais aussi en limitant les perturbations anthropiques telles que le redressement et la canalisation du chenal des ruisseaux, qui diminuent le temps de résidence de l'eau et ultimement limitent la rétention de nutriments par les ruisseaux.

## Bibliographie

- Ahiablame L, Sinha T, Paul M, Ji J-H, Rajib A. Streamflow response to potential land use and climate changes in the James River watershed, Upper Midwest United States. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 2017; 14: 150-166.
- Aitkenhead-Peterson JA, Steele MK, Nahar N, Santhy K. Dissolved organic carbon and nitrogen in urban and rural watersheds of south-central Texas: land use and land management Influences. *Biogeochemistry* 2009; 96: 119-129.
- Alexander RB, Smith RA, Schwarz GE. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature* 2000; 403: 758-761.
- Alvarez-Cobelas M, Sánchez-Carrillo S, Angeler DG, Sánchez-Andrés R. Phosphorus export from catchments: a global view. *Journal of the North American Benthological Society* 2009; 28: 805-820.
- Beaulieu JJ, Golden HE, Knightes CD, Mayer PM, Kaushal SS, Pennino MJ, et al. Urban stream burial increases watershed-scale nitrate export. *PloS one* 2015; 10: e0132256-e0132256.
- Beaulieu JJ, Tank JL, Hamilton SK, Wollheim WM, Hall RO, Mulholland PJ, et al. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2011; 108: 214-219.
- Bernhardt ES, Blaszcak JR, Ficken CD, Fork ML, Kaiser KE, Seybold EC. Control points in ecosystems: moving beyond the hot spot hot moment concept. *Ecosystems* 2017; 20: 665-682.
- Bernhardt ES, Hall J, Robert O., Likens GE. Whole-system estimates of nitrification and nitrate uptake in streams of the Hubbard Brook experimental forest. *Ecosystems* 2002; 5: 419-430.
- Bernhardt ES, Likens GE, Buso DC, Driscoll CT. In-stream uptake dampens effects of major forest disturbance on watershed nitrogen export. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2003; 100: 10304-10308.
- Bernot M, Dodds W. Nitrogen retention, removal, and saturation in lotic ecosystems. *Ecosystems* 2005; 8: 442-453.
- Blaszcak JR, Delesantro JM, Urban DL, Doyle MW, Bernhardt ES. Scoured or suffocated: Urban stream ecosystems oscillate between hydrologic and dissolved oxygen extremes. *Limnology and Oceanography* 2019; 64: 877-894.
- Bormann FH, Likens GE. Patterns and process in a forested ecosystem. New York: Springer-Verlag, 1979.
- Boulton AJ, Findlay S, Marmonier P, Stanley EH, Valett HM. The functional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. *Annual Review of Ecology and Systematics* 1998; 29: 59-81.
- Brett MT, Arhonditsis GB, Mueller SE, Hartley DM, Frodge JD, Funke DE. Non-point-source impacts on stream nutrient concentrations along a forest to urban gradient. *Environmental Management* 2005; 35: 330-342.
- Bronk D, Lomas M, Glibert P, Schukert K, Sanderson M. Total dissolved nitrogen analysis: Comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods. *Marine Chemistry* 2000; 69: 163-178.



- Brookshire E, Valett H, Thomas S, Webster J. Coupled cycling of dissolved organic nitrogen in a forest stream. *Ecology* 2005; 86: 2487-2496.
- Brunke M, Gonser TOM. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshwater Biology* 1997; 37: 1-33.
- Bukaveckas PA. Effects of channel restoration on water velocity, transient storage, and nutrient uptake in a channelized stream. *Environmental Science & Technology* 2007; 41: 1570-1576.
- Carignan R, Planas D, Vis C. Planktonic production and respiration in oligotrophic Shield lakes. *Limnology and Oceanography* 2000; 45: 189-199.
- Carpenter SR, Caraco NF, Correll DL, Howarth RW, Sharpley AN, Smith VH. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* 1998; 8: 559-568.
- Casas-Ruiz JP, Catalán N, Gómez-Gener L, von Schiller D, Obrador B, Kothawala DN, et al. A tale of pipes and reactors: Controls on the in-stream dynamics of dissolved organic matter in rivers. *Limnology and Oceanography* 2017; 62: S85-S94.
- Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, McDowell WH, Tranvik LJ, Striegl RG, et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 2007; 10: 171-184.
- Corlett RT. The Anthropocene concept in ecology and conservation. *Trends in Ecology & Evolution* 2015; 30: 36-41.
- Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 1961; 133: 1702-1703.
- Craig LS, Palmer MA, Richardson DC, Filoso S, Bernhardt ES, Bledsoe BP, et al. Stream restoration strategies for reducing river nitrogen loads. *Frontiers in Ecology and the Environment* 2008; 6: 529-538.
- Daniel MHB, Montebelo AA, Bernardes MC, Ometto JPHB, Camargo PBd, Krusche AV, et al. Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic and organic carbon, and electrical conductivity of small streams along a gradient of urbanization in the piracicaba river basin. *Water, Air, and Soil Pollution* 2002; 136: 189-206.
- Dodds WK, López AJ, Bowden WB, Gregory S, Grimm NB, Hamilton SK, et al. N uptake as a function of concentration in streams. *Journal of the North American Benthological Society* 2002; 21: 206-220.
- Doyle MW. Incorporating hydrologic variability into nutrient spiraling. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 2005; 110: G01003.
- Drummond J, Bernal S, Von Schiller D, Martí E. Linking in-stream nutrient uptake to hydrologic retention in two headwater streams. *Freshwater Science* 2016; 35: 1176-1188.
- Duan S, Kaushal SS, Groffman PM, Band LE, Belt KT. Phosphorus export across an urban to rural gradient in the Chesapeake Bay watershed. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 2012; 117: G01025.
- El-Khoury A, Seidou O, Lapen DR, Que Z, Mohammadian M, Sunohara M, et al. Combined impacts of future climate and land use changes on discharge, nitrogen and phosphorus loads for a Canadian river basin. *Journal of Environmental Management* 2015; 151: 76-86.

- Ensign SH, Doyle MW. Nutrient spiraling in streams and river networks. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 2006; 111: G04009.
- Fernandes A, Ferreira ANA, Fernandes L, Cortes RUI, Pacheco F. Path modelling analysis of pollution sources and environmental consequences in river basins. Vol 228, 2018.
- Fernandes ACP, Sanches Fernandes LF, Cortes RMV, Leal Pacheco FA. The role of landscape configuration, season, and distance from contaminant sources on the degradation of stream water quality in urban catchments. *Water* 2019; 11: 2025.
- Ferreira ARL, Sanches Fernandes LF, Cortes RMV, Pacheco FAL. Assessing anthropogenic impacts on riverine ecosystems using nested partial least squares regression. *Science of The Total Environment* 2017; 583: 466-477.
- Findlay S. Importance of surface-subsurface exchange in stream ecosystems: The hyporheic zone. *Limnology and Oceanography* 1995; 40: 159-164.
- Finkenbine JK, Atwater JW, Mavinic DS. Stream health after urbanization. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 2000; 36: 1149-1160.
- Galloway J, Dentener F, Capone DG, Boyer E, Howarth R, Seitzinger S, et al. Nitrogen cycles: Past, present, and future. *Biogeochemistry* 2004; 70: 153-226.
- García AM, Hoos AB, Terziotti S. A regional modeling framework of phosphorus sources and transport in streams of the southeastern United States. *Journal of the American Water Resources Association* 2011; 47: 991-1010.
- Gibson CA, Meyer JL. Nutrient uptake in a large urban river. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 2007; 43: 576-587.
- Goodale CL, Aber JD, Vitousek PM, McDowell WH. Long-term decreases in stream nitrate: Successional causes unlikely; possible links to DOC? *Ecosystems* 2005; 8: 334-337.
- Goyette J-O, Bennett EM, Maranger R. Differential influence of landscape features and climate on nitrogen and phosphorus transport throughout the watershed. *Biogeochemistry* 2019; 142: 155-174.
- Grimm NB, Foster D, Groffman P, Grove JM, Hopkinson CS, Nadelhoffer KJ, et al. The changing landscape: ecosystem responses to urbanization and pollution across climatic and societal gradients. *Frontiers in Ecology and the Environment* 2008; 6: 264-272.
- Grimm NB, Sheibley RW, Crenshaw CL, Dahm CN, Roach WJ, Zeglin LH. N retention and transformation in urban streams. *Journal of the North American Benthological Society* 2005; 24: 626-642.
- Groffman PM, Dorsey AM, Mayer PM. N processing within geomorphic structures in urban streams. *Journal of the North American Benthological Society* 2005; 24: 613-625.
- Groffman PM, Law NL, Belt KT, Band LE, Fisher GT. Nitrogen fluxes and retention in urban watershed ecosystems. *Ecosystems* 2004; 7: 393-403.
- Hall RO, Tank JL, Sobota DJ, Mulholland PJ, O'Brien JM, Dodds WK, et al. Nitrate removal in stream ecosystems measured by <sup>15</sup>N addition experiments: Total uptake. *Limnology and Oceanography* 2009; 54: 653-665.
- Hansen AT, Dolph CL, Fofoula-Georgiou E, Finlay JC. Contribution of wetlands to nitrate removal at the watershed scale. *Nature Geoscience* 2018; 11: 127-132.

- Harrison MD, Groffman PM, Mayer PM, Kaushal SS, Newcomer TA. Denitrification in alluvial wetlands in an urban landscape. *Journal of Environmental Quality* 2011; 40: 634-646.
- Hatt BE, Fletcher TD, Walsh CJ, Taylor SL. The influence of urban density and drainage infrastructure on the concentrations and loads of pollutants in small streams. *Environmental Management* 2004; 34: 112-124.
- Hensley RT, McLaughlin DL, Cohen MJ, Decker PH. Stream phosphorus dynamics of minimally impacted coastal plain watersheds. *Hydrological Processes* 2017; 31: 1636-1649.
- Howarth RW, Billen G, Swaney D, Townsend A, Jaworski N, Lajtha K, et al. Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry* 1996; 35: 75-139.
- Hundecha Y, Bárdossy A. Modeling of the effect of land use changes on the runoff generation of a river basin through parameter regionalization of a watershed model. *Journal of Hydrology* 2004; 292: 281-295.
- Jarvie HP, Sharpley AN, Spears B, Buda AR, May L, Kleinman PJA. Water quality remediation faces unprecedented challenges from “legacy phosphorus”. *Environmental Science & Technology* 2013; 47: 8997-8998.
- Jenkins MC, Kemp WM. The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. *Limnology and Oceanography* 1984; 29: 609-619.
- Jowett IG. A method for objectively identifying pool, run, and riffle habitats from physical measurements. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 1993; 27: 241-248.
- Kaplan LA, Wiegner TN, Newbold JD, Ostrom PH, Gandhi H. Untangling the complex issue of dissolved organic carbon uptake: a stable isotope approach. *Freshwater Biology* 2008; 53: 855-864.
- Kasahara T, Hill AR. Effects of riffle-step restoration on hyporheic zone chemistry in N-rich lowland streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 2006; 63: 120-133.
- Kasahara T, Wondzell SM. Geomorphic controls on hyporheic exchange flow in mountain streams. *Water Resources Research* 2003; 39: SBH 3-1-SBH 3-14.
- Kaushal SS, Delaney-Newcomb K, Findlay SEG, Newcomer TA, Duan S, Pennino MJ, et al. Longitudinal patterns in carbon and nitrogen fluxes and stream metabolism along an urban watershed continuum. *Biogeochemistry* 2014; 121: 23-44.
- Kim H, Jo BY, Kim HS. Effect of different concentrations and ratios of ammonium, nitrate, and phosphate on growth of the blue-green alga (cyanobacterium) *Microcystis aeruginosa* isolated from the Nakdong River, Korea. *ALGAE* 2017; 32: 275-284.
- Knowles R. Denitrification. *Microbiological Reviews* 1982; 46: 43.
- Lajoie PG. Soil Survey of Gatineau & Pontiac Counties. Ottawa: Canada Dep. Agric. Res. Branch Publ., 1962.
- Leeds-Harrison P, Quinton J, Walker M, Sanders C, Harrod T. Grassed buffer strips for the control of nitrate leaching to surface waters in headwater catchments. *Ecological Engineering - ECOL ENG* 1999; 12: 299-313.
- Lefebvre S, Marmonier P, Peiry JL. Nitrogen dynamics in rural streams : differences between geomorphologic units. *Ann. Limnol. - Int. J. Lim.* 2006; 42: 43-52.

- Likens G, Bormann FH. Biogeochemistry of a Forested Ecosystem, 2013.
- Luanne YS, Kilham SS. Elevated  $\delta^{15}\text{N}$  in stream biota in areas with septic tank systems in an urban watershed. *Ecological Applications* 2004; 14: 637-641.
- Maranger R, Jones SE, Cotner JB. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus through the freshwater pipe. *Limnology and Oceanography Letters* 2018; 3: 89-101.
- Marti E, Aumatell J, Godé L, Poch M, Sabater F. Nutrient retention efficiency in streams receiving inputs from wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Quality* 2004; 33: 285-293.
- Marx A, Dusek J, Jankovec J, Sanda M, Vogel T, van Geldern R, et al. A review of CO<sub>2</sub> and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Reviews of Geophysics* 2017; 55: 560-585.
- Meyer JL, Paul MJ, Taulbee WK. Stream ecosystem function in urbanizing landscapes. *Journal of the North American Benthological Society* 2005; 24: 602-612.
- Moore RDD. Introduction to salt dilution gauging for streamflow measurement part 2: Constant-rate injection. *Watershed Management Bulletin* 2004a; 8: 11-15.
- Moore RDD. Slug injection using salt in solution. *Watershed Management Bulletin* 2005; 8: 1-6.
- Mulholland PJ, Helton AM, Poole GC, Hall RO, Hamilton SK, Peterson BJ, et al. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. *Nature* 2008; 452: 202-205.
- Natchimuthu S, Wallin MB, Klemedtsson L, Bastviken D. Spatio-temporal patterns of stream methane and carbon dioxide emissions in a hemiboreal catchment in Southwest Sweden. *Scientific Reports* 2017; 7: 39729.
- Newbold D, Elwood J, Neill Rv O, Winkle W V. Measuring nutrient spiraling in streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 1981; 38: 860-863.
- Oksanen J, Blanchet FG, Friendly M, Roeland K, Legendre P, McGlenn D, et al. *Vegan : Community Ecology Package*. R package version 2.5-2. CRAN-R, 2018.
- Oliveira CF, do Valle Junior RF, Valera CA, Rodrigues VS, Sanches Fernandes LF, Pacheco FAL. The modeling of pasture conservation and of its impact on stream water quality using Partial Least Squares-Path Modeling. *Science of The Total Environment* 2019; 697: 134081.
- Öquist MG, Bishop K, Grelle A, Klemedtsson L, Köhler SJ, Laudon H, et al. The full annual carbon balance of boreal forests is highly sensitive to precipitation. *Environmental Science & Technology Letters* 2014; 1: 315-319.
- Paerl HW, Gardner WS, McCarthy MJ, Peierls BL, Wilhelm SW. Algal blooms: Noteworthy nitrogen. *Science* 2014; 346: 175.
- Paul M, Rajib MA, Ahiablame L. Spatial and temporal evaluation of hydrological response to climate and land use change in three South Dakota watersheds. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 2017; 53: 69-88.
- Paul MJ, Meyer JL. Streams in the urban landscape. *Annual Review of Ecology and Systematics* 2001; 32: 333-365.
- Perez BC, Day JW, Justic D, Lane RR, Twilley RR. Nutrient stoichiometry, freshwater residence time, and nutrient retention in a river-dominated estuary in the Mississippi Delta. *Hydrobiologia* 2011; 658: 41-54.

- Peterson BJ, Wollheim WM, Mulholland PJ, Webster JR, Meyer JL, Tank JL, et al. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. *Science* 2001; 292: 86-90.
- Pissarra TCT, Valera CA, Costa RCA, Siqueira HE, Martins Filho MV, Valle Júnior RFd, et al. A regression model of stream water quality based on interactions between landscape composition and riparian buffer width in small catchments. *Water* 2019; 11: 1757.
- Preston SD, Alexander RB, Schwarz GE, Crawford CG. Factors affecting stream nutrient loads: A synthesis of regional SPARROW model results for the continental United States. *Journal of the American Water Resources Association* 2011; 47: 891-915.
- Prince A, Charrier Tremblay C, Franssen J, Lapierre J-F, Maranger R. Caractérisation de la nappe phréatique et des eaux de surface de la Municipalité de Saint-Hippolyte, Phase 2, 2018, pp. 25.
- Prince A, Maranger R, Franssen J, Lapierre JF. High-resolution broad-scale mapping of soil parent material using object-based image analysis (OBIA) of LiDAR elevation data. 2020.
- R Development Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2018.
- Ravishankara AR, Daniel JS, Portmann RW. Nitrous oxide : The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science* 2009; 326: 123-125.
- Raymond P, Hartmann J, Lauerwald R, Sobek S, McDonald C, Hoover M, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 2013; 503: 355-359.
- Richards KS. The morphology of riffle-pool sequences. *Earth Surface Processes* 1976; 1: 71-88.
- Rodgers P, Soulsby C, Waldron S, Tetzlaff D. Using stable isotope tracers to assess hydrological flow paths, residence times and landscape influences in a nested mesoscale catchment. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2005; 9: 139-155.
- Rutherford JE, Hynes HBN. Dissolved organic carbon in streams and groundwater. *Hydrobiologia* 1987; 154: 33-48.
- Ryther JH, Dunstan WM. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment. *Science* 1971; 171: 1008-1013.
- Sarathchandra SU. Nitrification activities and the changes in the populations of nitrifying bacteria in soil perfused at two different H-ion concentrations. *Plant and Soil* 1978; 50: 99-111.
- Scott D, Harvey J, Alexander R, Schwarz G. Dominance of organic nitrogen from headwater streams to large rivers across the conterminous United States. *Global Biogeochemical Cycles* 2007; 21: GB1003.
- Sobczak WV, Findlay S. Variation in bioavailability of dissolved organic carbon among stream hyporheic flowpaths *Ecology* 2002; 83: 3194-3209.
- Solomon CT, Hotchkiss ER, Moslemi JM, Ulseth AJ, Stanley EH, Hall RO, et al. Sediment size and nutrients regulate denitrification in a tropical stream. *Journal of the North American Benthological Society* 2009; 28: 480-490.
- Stanford JA, Ward JV. An ecosystem perspective of alluvial rivers: Connectivity and the hyporheic corridor. *Journal of the North American Benthological Society* 1993; 12: 48-60.

- Stenstrom MK, Poduska RA. The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification. *Water Research* 1980; 14: 643-649.
- Strauss EA, Dodds WK. Influence of protozoa and nutrient availability on nitrification rates in subsurface sediments. *Microbial Ecology* 1997; 34: 155-165.
- Turner TF, Collyer ML, Krabbenhoft TJ. A general hypothesis-testing framework for stable isotope ratios in ecological studies. *Ecology* 2010; 91: 2227-2233.
- Urban MC, Skelly DK, Burchsted D, Price W, Lowry S. Stream communities across a rural–urban landscape gradient. *Diversity and Distributions* 2006; 12: 337-350.
- USEPA-350.1. Method 350.1, Revision 2.0: Determination of Ammonia Nitrogen by Semi-Automated Colorimetry. In: Agency USEP, editor. 15, 1993, pp. 16.
- USEPA-352.2. Method 352.3, Revision 2.0: Determination of Nitrate-Nitrite Nitrogen by Automated Colorimetry. In: Agency USEP, editor. 13, 1993, pp. 15.
- USEPA-365.1. Method 365.1, Revision 2.0: Determination of Phosphorus by Semi-Automated Colorimetry. In: Agency USEP, editor. 18, 1993, pp. 18.
- USEPA-415.1. Method 415.1 : Organic Carbon, Total (Combustion or Oxidation). In: Agency USEP, editor. 3, 1974, pp. 6.
- Valera CA, Pissarra TCT, Filho MVM, Valle Júnior Rfd, Oliveira CF, Moura JP, et al. The buffer capacity of riparian vegetation to control water quality in anthropogenic catchments from a legally protected area: A critical view over the Brazilian new forest code. *Water* 2019; 11: 549.
- Verstraete W, Focht DD. Biochemical ecology of nitrification and denitrification. In: Alexander M, editor. *Advances in Microbial Ecology*. Springer US, Boston, MA, 1977, pp. 135-214.
- Walsh CJ, Roy AH, Feminella JW, Cottingham PD, Groffman PM, II RPM. The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *Journal of the North American Benthological Society* 2005; 24: 706-723.
- Wang S, Zhu G, Peng Y, Jetten MSM, Yin C. Anammox bacterial abundance, activity, and contribution in riparian sediments of the Pearl River estuary. *Environmental Science & Technology* 2012; 46: 8834-8842.
- Ward HM, Jones RR, Brender DJ, De Kok MT, Weyer JP, Nolan TB, et al. Drinking water nitrate and human health: An updated review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2018; 15: 1557.
- Ward JV. The four-dimensional nature of lotic ecosystems. *Journal of the North American Benthological Society* 1989; 8: 2-8.
- Wetzel RG. The phosphorus cycle. In: Wetzel RG, editor. *Limnology (Third Edition)*. Academic Press, San Diego, 2001, pp. 239-288.
- Williams AE, Lund LJ, Johnson JA, Kabala ZJ. Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 32-39.
- Winter JG, Duthie HC. Epilithic diatoms as indicators of stream total N and total P concentration. *Journal of the North American Benthological Society* 2000; 19: 32-49.
- Withers PJA, Jarvie HP. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. *Science of The Total Environment* 2008; 400: 379-395.

Wold S, Ruhe A, Wold H, W. J. Dunn I. The collinearity problem in Linear Regression. The Partial Least Squares (PLS) approach to Generalized Inverses. SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing 1984; 5: 735-743.

Xia X, Zhang S, Li S, Zhang L, Wang G, Zhang L, et al. The cycle of nitrogen in river systems: sources, transformation, and flux. Environmental Science: Processes & Impacts 2018; 20: 863-891.

Zarnetske JP, Haggerty R, Wondzell SM, Baker MA. Dynamics of nitrate production and removal as a function of residence time in the hyporheic zone. Journal of Geophysical Research 2011; 116: G01025.

## Annexe

Figure A: Pearson correlation plot of absolute exports, LULC and geomorphologic variables. Numbers in blue represent positive correlation whereas red indicate negative correlation. Non-significant correlation were removed (0.5 threshold).

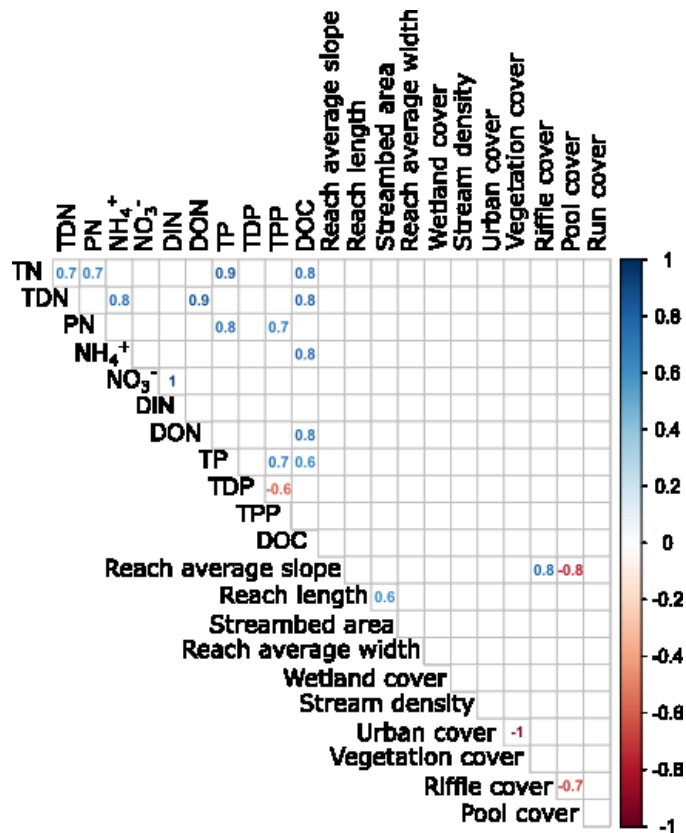


Table A: Mean absolute exports of the two studied streams, Wilcoxon rank-sum test p-value and Levene test p-value. Significant average value difference between the two groups are identified by stars (\*  $p < 0.05$ ; \*\*  $p < 0.01$ ).

	<b>Pristine</b>	<b>Peri-urban</b>	<b>Wilcoxon test</b>	<b>Levene test</b>		
	<b>Average (Min - Max)</b>	<b>Average (Min - Max)</b>				
	TN	9 (-28 - 42)	9 (-8 - 39)	0.76	0.37	
	TDN	-7 (-22 - 17)	8 (-3 - 25)	0.03	0.88	*
	DIN	-5.5 (-42.0 - 10.2)	4.6 (-0.05 - 14.5)	0.05	0.13	*
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-4.8 (-40.7 - 11.2)	4.3 (0.01 - 12.6)	0.05	0.07	*
<b>Aerial exports</b>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.7 (-1.6 - 0.4)	0.3 (-1.0 - 2.2)	0.03	0.03	*
<b>(<math>\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}</math>)</b>	DON	-1.3 (-18.7 - 25.7)	3.5 (-7.8 - 15.1)	0.24	0.92	
	PN	6 (-11 - 21)	0.3 (-13 - 17)	0.32	0.06	
	TP	-0.1 (-0.7 - 0.3)	0.3 (-0.7 - 2.8)	0.57	0.31	
	TDP	0.2 (-0.3 - 1.7)	0.2 (-0.3 - 1.1)	0.70	0.99	
	TPP	-0.3 (-1.4 - 0.6)	0.1 (-0.6 - 1.7)	0.32	0.78	
	DOC	-16.3 (-212.5 - 171.8)	51.62 (-12.6 - 361.0)	0.32	0.96	