

Centre Eau Terre Environnement

# **INFLUENCE DES FACTEURS CHIMIQUES ET CLIMATIQUES SUR LA VARIATION DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS DANS UN SOL ORGANIQUE**

Par  
Amal Jelji

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître ès Sciences (M.Sc.)  
en sciences de l'eau

## **Jury d'évaluation**

Président du jury et examineur interne	André St-Hilaire Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement
Examineur externe	Nora Jessie Casson Département de géographie Université de Winnipeg
Directeur de recherche	Fateh Chebana Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement
Codirecteur de recherche	Abdelhamid El Shaarawi Département de mathématiques et de statistiques Université McMaster
Codirecteur de recherche	Daniel Houle Environnement et Changement Climatique Canada



## REMERCIEMENTS

---

Avec grande sincérité, j'exprime mes remerciements à Allah puis aux personnes et aux organismes qui ont permis à ce mémoire de voir le jour.

Je commence par remercier mon directeur de recherche Fateh Chebana pour sa qualité d'encadrement, sa disponibilité littéralement en tout temps, sa souciance du bien-être de ses étudiants et sa confiance qui m'a toujours poussée à atteindre et à dépasser mes limites. L'apprentissage et l'acquisition de nouvelles compétences tout au long de la maîtrise, n'aurait jamais été facile sans ses conseils.

Ensuite, j'exprime ma grande reconnaissance à mon codirecteur Daniel Houle pour m'avoir proposé un projet d'un tel intérêt et de m'avoir donné la confiance dès le début. Merci à Daniel de m'avoir toujours guidé avec ses conseils précieux. Grâce à son expertise, sa générosité et sa disponibilité, j'ai beaucoup appris.

Un grand merci à mon codirecteur de recherche Abdelhamid El-Shaarawi pour m'avoir guidé tout généreusement avec son expertise et ses conseils précieux et précis et pour avoir amélioré significativement mes analyses statistiques.

Je remercie également les membres de Jury André St-Hilaire et Nora Jessie Casson pour le temps et l'effort dédiés à ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Louis Duchesne qui m'a donné l'accès aux données, résultat de son travail et du travail du personnel du Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs de Québec que je remercie également. Je remercie Mitacs pour avoir facilité le début de ce projet et de m'avoir encouragé à contribuer au monde de la recherche scientifique.

Les mots m'échappent pour exprimer ma gratitude envers mes parents, mes deux sœurs et mon frère, je leur dois tout. Je remercie aussi mes amis pour m'avoir constamment supporté durant les moments difficiles.

## RÉSUMÉ

---

Au cours des deux dernières décennies, une augmentation répandue des concentrations de carbone organique dissous (COD) dans les eaux de surface, suivie d'un brunissement des eaux, a été observée. Une attention considérable a été accordée aux facteurs derrière cette hausse dans l'eau douce mais certains facteurs tels que la variation climatique restent débattus. Bien que le COD soit transporté à partir du sol, sa variation à long terme dans son milieu de production est peu étudiée. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur le COD dans l'eau percolant la couche organique d'une forêt boréale. Nos objectifs étaient d'analyser sa variation à long terme et d'évaluer sa réponse aux dépôts acides et aux variations climatiques. Nous nous sommes basés sur des données chimiques et climatiques hebdomadaires durant la période 1994-2018 au bassin versant du lac Clair (région de Québec) et deux modèles ont été estimés : un modèle de régression linéaire multiple et un modèle de régression avec erreurs ARIMA (Reg-ARIMA) qui expliquent respectivement 26 et 41 % de la variance. L'analyse de tendance a montré que le COD a augmenté d'une manière significative dans la percolation de l'humus (32 %). Selon les modèles, cette hausse est reliée à la diminution des niveaux de sulfate qui a dépassé les 80% dans les précipitations, les pluviollessivats et l'humus. Nous avons démontré avec les deux modèles que le COD est également significativement sensible à la température, à la précipitation, à l'apport en COD des pluviollessivats et au pH de la solution d'humus.

**Mots clés** : Carbone organique dissous, sulfate, sol organique, impact climatique, forêt tempérée, modélisation

## ABSTRACT

---

Over the past two decades, a widespread increase in dissolved organic carbon (DOC) concentrations in surface waters, followed by browning of the waters, have been observed. Considerable attention has been paid to the factors behind this increase in freshwater but some factors such as climate variation remain debated. Although DOC is transported from soil, its long-term variation in its production environment has been rarely studied. In this study, we focused on DOC in the leachate of the humus layer. Our objectives were to analyze its long-term variation and assess its response to acid deposition and climatic variations. Based on chemical and climatic weekly data during the period 1994-2018 in the Lake Clair watershed, two models were estimated: a multiple linear regression model and an ARIMA error regression model (Reg-ARIMA) which explained respectively 26 and 41% of the variance. Trend analysis showed that DOC increased significantly in the humus leachate (32%). According to the models, this increase is related to the decrease in sulfate levels which exceeded 80% in precipitation, rainfall and humus. We have shown with both models that DOC is also significantly sensitive to temperature, precipitation, DOC input from rainfall and the pH of humus solution.

**Keywords:** Dissolved organic carbon, sulfate, organic soil, climatic impact, temperate forest, modeling

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>I</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
1.1 MISE EN CONTEXTE .....	1
1.2 PROBLEMATIQUE .....	2
1.3 OBJECTIFS.....	4
1.4 REVUE DE LITTÉRATURE .....	4
1.4.1 <i>Méthodes de l'étude de la variation du COD</i> .....	5
1.4.2 <i>Impact de la diminution des dépôts acides sur les concentrations du COD</i> .....	8
1.4.3 <i>Impact des variables climatiques sur les concentrations du COD</i> .....	9
1.5 STRUCTURE DU MEMOIRE.....	11
<b>2 ARTICLE</b> .....	<b>13</b>
2.1 INTRODUCTION .....	15
2.2 METHODOLOGY .....	17
2.2.1 <i>Site and data description</i> .....	17
2.2.2 <i>Statistical analysis</i> .....	19
2.3 RESULTS.....	22
2.3.1 <i>Trends</i> .....	22
2.3.2 <i>Multiple linear regression results: DOC drivers</i> .....	25
2.3.3 <i>Reg-ARIMA model results: <math>\Delta</math>DOC drivers</i> .....	28
2.4 DISCUSSION .....	29
2.4.1 <i>Trends in climate and atmospheric pollution</i> .....	29
2.4.2 <i>Chemical and climatic control of DOC in humus leachate</i> .....	31
2.5 CONCLUSION.....	34
<b>3 DISCUSSION ET CONCLUSION</b> .....	<b>36</b>
3.1 DISCUSSION GENERALE.....	36

3.2	CONCLUSION.....	37
<b>4</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>ANNEXE.....</b>	<b>43</b>

## LISTE DES FIGURES

---

FIGURE 1.1: LES FACTEURS POSSIBLES DE L'AUGMENTATIONS DES CONCENTRATIONS DU COD DANS LES LACS SELON LA LITTÉRATURE ; DIMINUTION DES DÉPÔTS ACIDES ET PROPOSITION DES CHANGEMENTS CLIMATIQUES COMME HYPOTHÈSE PAR LES ÉTUDES PRÉCÉDENTES .....	10
FIGURE 2.1: GRAPHIC SUMMARY OF STATISTICAL METHODOLOGY (A) MODEL SELECTION AND VALIDATION (B) AUTOCORRELATION OF M1 RESIDUALS (C) AUTOCORRELATION OF M2 RESIDUALS FOR INDEPENDENCE FULFILLMENT AND MODEL VALIDATION .....	21
FIGURE 2.2: YEARLY BOXPLOTS OF THE CLIMATIC VARIABLES: WEEKLY TOTAL THROUGHFALL PRECIPITATION (UPPER PANEL) AND WEEKLY AVERAGE TEMPERATURE (LOWER PANEL) (1994-2018).....	23
FIGURE 2.3: FITTED LINEAR TRENDS AND ESTIMATED SEN'S SLOPES OF THE OBSERVED WEEKLY VARIATIONS IN THE CHEMICAL VARIABLES DURING THE 1994-2018, JUNE TO OCTOBER PERIOD.....	24
FIGURE 2.4: FITTED LINEAR TRENDS AND ESTIMATED SEN'S SLOPES OF THE OBSERVED WEEKLY PH VALUES IN BULK PRECIPITATION, THROUGHFALL AND THE HUMUS LEACHATE .....	25
FIGURE 2.5: ESTIMATED LINEAR REGRESSION (WITH PARTIAL R <sup>2</sup> ) BETWEEN HUMUS DOC CONCENTRATIONS AND THE EXPLANATORY VARIABLES.....	27
FIGURE A1: RÉGRESSION LINÉAIRE DES CONCENTRATIONS ANNUELLES MOYENNES DE DOC <sub>OL</sub> EN FONCTION DE LA CHUTE DE LITIÈRE ANNUELLE TOTALE DE 1997 À 2018 .....	43



## LISTE DES TABLEAUX

---

TABLE 2.1: RESULTS OF THE TEMPORAL TRENDS OF DOC AND $\text{SO}_4^{2-}$ IN THE THREE COMPARTMENTS ACCORDING TO THE MODIFIED MANN-KENDALL TEST.....	22
TABLE 2.2: MULTIPLE LINEAR REGRESSION (M1 MODEL) RESULTS: ESTIMATES, PARTIAL $R^2$ AND P-VALUES OF ALL EXPLANATORY VARIABLES .....	26
TABLE 2.3: M1 AND M2 MODEL EXPRESSIONS INCLUDING THE SELECTED BEST PREDICTORS, THEIR $R^2$ , ROOT MEAN SQUARE ERROR (RMSE) AND AIC .....	28
TABLE 2.4: MODEL ESTIMATES OF THE STANDARDIZED VARIABLES WITH SIGNIFICANT EFFECTS FOR M1 AND M2 MODELS .....	29

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

AIC	Critère d'information d'Akaike (Akaike Information Criterion)
ANOVA	Analyse de la variance (Analysis Of Variance)
ARIMA	Moyenne mobile intégrée autorégressive (Autoregressive Integrated Moving Average)
COD (DOC)	Carbone organique dissous (Dissolved Organic Carbon)
DOC <sub>OL</sub>	Concentrations du carbone organique dissous dans la percolation de l'humus (DOC concentrations in the humus leachate)
HSO <sub>4</sub>	Concentrations du sulfate dans la percolation de l'humus (Sulfate concentration in humus leachate)
MA	Moyenne mobile (Moving Average)
pH <sub>OL</sub>	pH de la percolation de l'humus (pH of the humus layer leachate)
Reg-ARIMA	Régression avec erreurs ARIMA (Regression with ARIMA errors)
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne (Root Mean Square Error)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion sulfate (sulfate ion)
THDOC	Concentrations du carbone organique dissous dans les pluviollessivats (DOC concentrations in throughfall)
THSO <sub>4</sub>	Concentrations du sulfate dans les pluviollessivats (Sulfate concentrations in throughfall)



# 1 INTRODUCTION GENERALE

---

Ce chapitre permet d'introduire le sujet traité et de le situer face à la problématique générale abordée. Nous introduisons tout d'abord, l'intérêt général de la problématique dans laquelle s'inscrit ce mémoire. Nous identifions par la suite, la problématique spécifique à ce cas d'étude (deuxième section) qui mène ainsi vers nos objectifs (troisième section). La quatrième section est dédiée à une revue de littérature qui résume les travaux existants en lien avec la problématique (leurs méthodes et leurs résultats principaux) en vue de proposer des améliorations nécessaires à la résolution des questions restantes de la recherche. Ce chapitre se termine par une présentation de la structure du mémoire (cinquième section) qui permet d'introduire l'article et de le situer par rapport aux parties restantes du mémoire.

## 1.1 Mise en contexte

Des tendances à la hausse dans la concentration du Carbone Organique Dissous (COD) dans les lacs et les cours d'eau ont été observées dans plusieurs bassins versants de l'hémisphère nord au cours des dernières décennies : à l'est du Canada (e.g. Hudson et al., 2003 ; Couture et al., 2012; Houle et al., 2020; Imtiazzy et al., 2020), aux États-Unis (e.g. Meingast et al., 2020) et en Europe (e.g. Monteith et al., 2007 ; Evans et al., 2012). Le COD est un paramètre global de la chimie de l'eau utilisé pour caractériser et suivre l'évolution du taux de carbone dissous dans les eaux de surface. Il peut être mobilisé à partir des sols, notamment les sols forestiers où sa production est importante, vers les lacs et les rivières (Houle et al., 2020). Ce transport à partir du sol vers le système aquatique s'effectue par les écoulements hydrologiques. Selon les études précédentes, plusieurs lacs ont été touchés par la hausse du COD et les conséquences qui en découlent sont néfastes pour la qualité de l'eau (De Wit et al., 2021). Il a été démontré que le COD peut affecter le régime métabolique d'un lac et définir son état de santé globale ; autotrophe ou hétérotrophe (e.g. Prairie et al., 2002). En effet, les apports terrestres en COD touchent particulièrement à la transparence de l'eau et sont à l'origine du phénomène de brunissement (Roulet et Moore, 2006). Ce dernier affecte la vie aquatique en atténuant le rayonnement solaire et diminuant ainsi, la quantité de lumière disponible pour l'activité photosynthétique (Creed et al., 2018). Autant dire qu'à des concentrations importantes, le COD nuit à la biodiversité des écosystèmes aquatiques (Roulet et Moore, 2006). D'autre part, d'un point de vue biogéochimique, le brunissement de l'eau peut augmenter les émissions de gaz à

effet de serre des bassins hydrographiques des lacs puisque le COD terrestre représente un carburant important des émissions de CO<sub>2</sub> des lacs (Roehm et al., 2009). Il est aussi possible que l'augmentation du transport du COD engendre une déstabilisation des stocks de carbone terrestre (Bellamy et al., 2005). Dans les bassins versants forestiers, les lacs sont susceptibles de contenir des apports importants de COD en raison des stocks importants de carbone organique contenus dans les sols (Houle et al., 2020). Ce dernier étant le résultat du lessivage de la canopée, de la décomposition de la litière et des exsudats racinaires (Houle et al., 2020). Au Canada, le couvert forestier représente environ 35% des terres (Canada, 2019) et la densité des lacs est la plus forte sur la planète (Roehm al., 2009). Par ailleurs, ces lacs sont en milieu favorable aux tendances à la hausse du COD et ceci peut soulever des inquiétudes en ce qui a trait à la qualité de l'eau ainsi qu'à l'augmentation des coûts de son traitement (Houle et al., 2020; Ritson et al., 2014).

Par conséquent, dans le contexte de l'augmentation du flux du COD vers les écosystèmes aquatiques, il est de plus en plus important de mieux comprendre la variation du COD dans le sol et d'expliquer les mécanismes contribuant à la hausse de ses flux vers les eaux de surface.

## **1.2 Problématique**

Il existe encore des questions sans réponses exhaustives, en ce qui concerne les causes de la hausse du COD et sa réponse aux variations chimiques et climatiques affectant les écosystèmes (Lawrence et Roy, 2021). La concentration du COD terrestre dans les lacs et les cours d'eau est influencée par un ensemble de facteurs environnementaux agissant simultanément dont les mécanismes sont complexes. C'est pourquoi il existe encore un débat considérable, depuis plus d'une décennie, sur les facteurs induisant son augmentation. Plusieurs études ont été menées en Europe et en Amérique du Nord, en vue de surveiller les tendances du COD dans les lacs et les rivières et de trouver des explications à sa hausse (e.g. Houle et al., 2020; Imtiaz et al., 2020; De Wit et al., 2021). Leurs résultats soutiennent généralement deux volets de causes : l'impact de la réduction des dépôts acides atmosphériques sur les sols et les eaux de surface et l'impact de la variation des variables climatiques.

D'après les données de suivi des lacs dans plusieurs régions situées au Canada et dans l'hémisphère nord, il existe une forte corrélation négative entre les dépôts de sulfate (décroissants) et les concentrations du COD (croissantes) (e.g. Evans et al., 2012; Meingast et

al., 2020; De Wit et al., 2021). Cependant, les augmentations du COD dans les eaux douces sont répandues et se produisaient même dans des bassins qui étaient très peu touchés par l'acidification (Meyer-Jacob et al., 2019). Ceci soulève de l'inquiétude puisque cela remet en question la cause la plus défendue qui est le rétablissement des bassins des dépôts acides et prouve l'existence d'autres facteurs potentiels. Par exemple, il existe de plus en plus de preuves que les concentrations du COD dans les lacs sont sensibles aux variations climatiques (De Wit et al., 2021).

Le problème est que l'existence de différents facteurs de stress influençant le COD a rendu compliquée l'identification des contributions de chacun, à son augmentation. De plus, bien que les efforts précédents aient fourni des explications (Baisse des dépôts acides, variations climatiques, morphologie des bassins, etc.), on retrouve que celles-ci étaient focalisées seulement sur le suivi des eaux de surface qui représentent le récepteur du transport hydrologique. Il est démontré que les sols (en particulier les horizons organiques supérieurs) sont souvent la source de la plupart des COD d'eau douce (e.g. Brooks et al., 1999; Evans et al., 2007). Cependant, la variation des concentrations du COD dans la solution du sol, qui constitue la source de l'export, a été très peu étudiée probablement à cause de la rareté de données de surveillance à long terme de la solution du sol (Sawicka et al., 2017). Très peu d'études ont abordé le suivi à long terme dans le sol (e.g. Hruska et al., 2009) et il existe d'autres qui focalisaient sur des essais expérimentaux au laboratoire (e.g. Bertolet et al., 2018) qui risquent de ne pas refléter la réalité des mécanismes ayant lieu dans le milieu naturel.

Alors, dans le but de résoudre le problème de la hausse continue du COD dans les plans d'eau, il est essentiel d'étudier davantage sa variation à la source avant l'export, ce qui permettra de contribuer à l'élaboration de réponses aux questions débattues énumérées ci-haut (Impact de la baisse de l'acidité et des variables climatiques). En l'absence d'une explication exhaustive, il y aura de la difficulté à savoir si le brunissement en cours est simplement un « re-brunissement » aux niveaux préindustriels naturels ou s'il est sans précédent et qu'il se poursuivra avec le réchauffement climatique. L'hypothèse que les futures concentrations du COD pourraient dépasser les niveaux préindustriels, a des implications importantes sur la préservation des eaux douces (Sawicka et al., 2017). Celle-ci a déjà été démontrée par Meyer-Jacob et al. (2019).

Pour les raisons mentionnées ci-haut, le problème spécifique auquel fait face la présente étude est le manque de compréhension des mécanismes de hausses du COD qui se jouent dans le sol

et l'insuffisance de données à long terme, contre la complexité des facteurs régissant la variation à court et à long terme des concentrations du COD dans le sol. Afin d'avoir une meilleure compréhension des raisons derrière l'augmentation du COD transporté vers les eaux de surface, une attention devrait être accordée à la couche productrice et réservoir du COD au sol : la couche organique.

### **1.3 Objectifs**

L'objectif principal de cette étude est d'identifier les principaux facteurs de la variation à long terme des concentrations en COD dans la solution du sol percolant la couche organique. Pour ce faire, le cas d'étude est le bassin versant du lac Clair au Québec. Plus particulièrement, les objectifs sont les suivants :

- (a) Vérifier si l'augmentation des concentrations du COD s'est produite dans la percolation de la couche d'humus durant la période d'étude.
- (b) Estimer la réponse des concentrations du COD à la réduction des dépôts acides en sulfate et aux changements du pH.
- (c) Évaluer l'impact des variables climatiques sur le COD en estimant sa réponse à la variation des températures et aux changements des précipitations durant la période d'étude.

### **1.4 Revue de littérature**

L'explication des facteurs de hausse du COD dans les plans d'eau était le cœur de recherche de plusieurs études vue l'augmentation qui a été observée dans plusieurs régions de l'hémisphère nord (Monteith et al., 2007, De Wit et al., 2021). Sont présentées, dans cette partie, les méthodes et les résultats de divers travaux réalisés dans le but d'expliquer la hausse des concentrations du COD. La revue de littérature présente l'ampleur des hausses du COD observées, les causes proposées auparavant dans la littérature ainsi que la méthodologie adoptée par les travaux précédents (données, analyse statistique, etc.). Comme il est déjà mentionné dans la Section 1.2., la plupart des études précédentes étaient focalisées sur le suivi à long terme des lacs et des rivières. Quant au suivi du COD au sol, il était généralement effectué dans un cadre expérimental au laboratoire avec des échantillons de sol et était très rarement suivi in-situ. L'ensemble des méthodes d'échantillonnage et de suivi du COD dans les lacs et dans le sol ainsi que de leur analyse statistique est présenté dans la Section 1.4.1. Les

explications fournies, en conséquence, par rapport aux causes du problème de hausse du COD dans les eaux de surface sont généralement la diminution des dépôts acides (Section 1.4.2) et l'impact des variables climatiques qui était beaucoup moins observé (Section 1.4.3).

#### **1.4.1 Méthodes de l'étude de la variation du COD**

La variation du COD en fonction des facteurs potentiels était étudiée par trois méthodes différentes : i) une analyse des séries chronologiques du COD, de données climatiques et d'autres éléments chimiques dans les eaux de surface, ii) des manipulations expérimentales au laboratoire ou au terrain et iii) une analyse des séries chronologiques des données chimiques du sol. Une discussion des travaux ayant adopté ces méthodes est présentée dans chacune des parties suivantes.

##### **i) Analyse de tendance et régression des séries de données du COD dans les lacs et les rivières**

Ces analyses statistiques (tendance et régression) se basaient sur le suivi de la variation interannuelle du COD, généralement effectué dans les eaux des lacs et des rivières, pendant des périodes qui dépassent les dix ans. D'autres éléments chimiques jugés connexes au COD ont été aussi suivis, tels que le  $\text{SO}_4^{2-}$ , le pH et la force ionique. L'échantillonnage des solutions d'eau a été effectué à une fréquence qui varie de mensuelle (e.g Freeman et al., 2004) à semestrielle (e.g. Couture et al., 2012) ou bien semestrielle à annuelle (Houle et al., 2020). La vérification de l'existence ou non d'une tendance à la hausse du COD dans le réseau des lacs et des rivières échantillonnés a été faite par le test non paramétrique de Mann-Kendall (Mann, 1945). Cette version originale du test ne tient pas compte de l'autocorrélation dont la mention et/ou la considération n'est pas retrouvée dans les analyses des études précédentes traitant la variation du COD. Ensuite, l'étude de l'impact de ces variables chimiques et l'impact des variables climatiques (précipitations, température, rayonnement solaire), lorsqu'elles sont considérées, a été effectuée à travers la comparaison de leurs tendances tout au long de la période d'étude. La sélection des variables ayant une influence sur le COD a été faite par des analyses de régression linéaire (e.g. Couture et al., 2012; Evans et al., 2012; Lawrence et Roy, 2021; De Wit et al., 2021) ou simplement des analyses de corrélation (e.g. Imtiaz et al., 2020).

Outre la focalisation sur le suivi du COD dans les eaux de surface, le point commun entre ces études est la régionalisation. En effet, l'intérêt était apporté à des régions contenant plusieurs



lacs et rivières. Par exemple, Couture et al. (2012) ont examiné un réseau de 30 lacs situés dans des bassins versants tempérés et boréaux non perturbés par des activités anthropiques dans la province de Québec. De même, Houle et al. (2020) ont examiné 36 lacs dans l'est du Canada avec une fréquence d'échantillonnage similaire (1 à 2 fois par an). Monteith et al. (2007) ont examiné un réseau de 522 lacs et rivières incluant plusieurs pays dont le Canada. Parmi ces sites, 363 (70%) subissaient une hausse des concentrations du COD entre 1990 et 2004. Une étude plus récente par De Wit et al. (2021) confirme la hausse continue du COD après avoir compilé des données de chimie de l'eau échantillonnée au Canada, aux États-Unis, au Royaume-Uni et d'autres pays en Europe, pour la période (1990-2016).

Par ailleurs, l'accent a été mis plutôt sur l'échelle spatiale que sur l'échelle temporelle et la fréquence temporelle d'échantillonnage était relativement faible dans la plupart des études. Bien qu'avec les données utilisées, la variation interannuelle du COD puisse être suivie dans un réseau important de lacs et de rivières, sa modélisation en fonction des variables explicatives reste un défi avec le manque des données intra-annuelles. De plus, l'une des critiques adressées aux études des augmentations du COD dans les eaux est que celles fondées sur la corrélation ne fournissent pas une preuve de cause et effet (Roulet et Moore, 2006). Par conséquent, la relation entre le COD et les variables qui l'influencent nécessite des analyses statistiques plus poussées fondées sur des séries de données assez rapprochées dans le temps. Aussi, pour qu'une analyse dévoile efficacement les causes de l'augmentation du transport du COD terrestre, elle ne doit pas inclure seulement des données d'échantillonnage des eaux de surface mais également des données de la solution du sol. Ceci permettra de parvenir à une meilleure compréhension des facteurs climatiques et chimiques agissant ensemble sur le COD.

## **ii) Manipulation expérimentale au laboratoire et au terrain des échantillons de sol**

Le suivi des concentrations du COD dans la solution du sol est moins reporté que celui dans les eaux de surface. Au laboratoire, des expériences ont été faites pour étudier l'influence de la température et de l'humidité du sol sur le COD. Par exemple, Bertolet et al. (2018) par exemple, se sont basés sur des échantillons de sol organique en connectivité hydrologique avec les écosystèmes lacustres pour mener une expérience d'une durée totale de 28 jours. Un ensemble de 35 carottes de sol ont été prélevées dans les 10 cm supérieurs du sol situé sur le rivage de la zone humide d'un lac dans le nord du Wisconsin, aux États-Unis. Les carottes ont été

manipulées en laboratoire avec des traitements de température et d'humidité. À la fin de la période de 28 jours, les lixiviats du sol des carottes ont été prélevés afin d'analyser la réponse des concentrations du COD aux différentes manipulations effectuées. L'analyse de la significativité des réponses du COD aux changements effectués s'est basée sur des tests d'analyse de la variance (ANOVA).

Bien que ces expériences puissent reproduire la réponse du COD aux variations de la température du sol et de son humidité à un certain degré, ceci peut offrir un appui à l'hypothèse de l'influence du réchauffement climatique sur les concentrations du COD mais ne peut pas confirmer ce qui s'est passé en réalité dans les sols in-situ tant que des suivis à long terme n'ont pas été faits. De plus, dans ce cas d'étude, des perturbations de la structure du sol sont susceptibles de se produire tel qu'un compactage par exemple (Bertolet et al., 2018).

D'autres traitements ont été effectués sur le sol, in-situ, en vue de comprendre les facteurs de hausse du COD. Evans et al. (2012), par exemple, ont conduit une expérience d'une durée de 4 ans dans des sols tourbeux et organo-minéraux au Royaume-Uni. Ils ont testé l'hypothèse selon laquelle la lixiviation du COD était auparavant fortement atténuée par des niveaux élevés d'acidité et donc que l'augmentation du COD est la conséquence de la diminution de l'acidité du sol. Sur quatre sites expérimentaux, l'acidité du sol a été manipulée par des ajouts hebdomadaires d'acide sulfurique (augmentant l'acidité) ou des ajouts de solutions alcalines (diminuant l'acidité). Les ajouts ont été combinés par un mélange à l'eau de pluie ambiante collectée sur chaque site et appliqué uniformément sur les parcelles à l'aide d'arrosoirs. Ce traitement sert à reproduire d'une façon accélérée, d'une part, l'impact des précipitations acides sur la teneur du sol en COD et d'autre part, la réponse du COD à des niveaux d'acidité plus faibles. L'analyse statistique a été, ensuite, faite par des modèles linéaires mixtes analysés par des tests d'ANOVA afin de juger la significativité des différences dans les traitements des quatre sites (Evans et al., 2012).

### **iii) Analyse de tendance et régression des séries de données du COD dans la solution du sol**

Il est mentionné dans la problématique du présent travail, que les études fondées sur des séries temporelles à long terme du COD dans le sol sont rares (Sawicka et al., 2017). Parmi ces études, une a été menée en Ontario, Canada par Kerr et Eimers (2012) où une investigation de la variation du COD dans des horizons organiques et minéraux a été suivie entre 1986 jusqu'à

2009 avec une rupture de 4 ans entre 1995 et 1999. Les données étaient sous une fréquence de moyennes mensuelles. La relation entre le COD et les variables chimiques susceptibles de l'influencer était étudiée par des analyses de corrélation. L'influence potentielle des variables climatiques (température et précipitations) sur le COD au sol a été étudiée en effectuant des analyses de corrélations (Kerr et Eimers, 2012). Ces analyses peuvent sélectionner les variables ayant des relations avec le COD. Ils ne sont, toutefois, pas suffisants pour estimer l'effet de chacune sur le COD et tester sa significativité. En d'autres termes, la variation de COD en fonction de la variation de ces variables demeure, dans ce cas, inconnue. Encore, dans le cas d'une covariance ou d'une corrélation, il est probable que c'est le COD qui fait varier les variables auxquelles il est relié. Il a été confirmé, par exemple, que plutôt que d'être contrôlé par le pH, le COD semble agir davantage comme un contrôle du pH (Lawrence et Roy, 2021).

#### **1.4.2 Impact de la diminution des dépôts acides sur les concentrations du COD**

D'après les résultats des études précédentes sur les facteurs de la hausse du COD, les tendances du COD sont probablement le résultat de divers facteurs superposés agissant à des intensités différentes à la fois dans le temps et dans l'espace (Meyer-Jacob et al., 2019). Le facteur le plus souvent reporté est la diminution des dépôts acides, notamment du  $\text{SO}_4^{2-}$  et la récupération des sols (e.g. Monteith et al., 2007; SanClements et al., 2018; De Wit et al., 2021). Les dépôts acides atmosphériques diminuaient conséquemment aux politiques de l'amélioration de la qualité de l'air en Amérique du Nord et en Europe (Clark et al., 2010; Monteith et al., 2007). En effet, une baisse d'acidité du sol, favorise la solubilité et la mobilisation du COD des sols vers les milieux aquatiques via une réduction de la force ionique des solutions du sol (SanClements et al., 2018). Les résultats d'une étude expérimentale sur le sol ont montré que les concentrations des eaux interstitielles des sols organiques en COD sont fortement sensibles aux changements d'acidité et que la diminution des dépôts acides représente un facteur des augmentations du COD des eaux de surface (Evans et al., 2012). Ceci a été confirmé par une étude comparative entre des lacs fortement affectés par les dépôts acides et des zones qui ne recevaient pas autant de dépôts atmosphériques (Meyer-Jacob et al., 2019). En effet, il a été démontré que les augmentations en COD variaient de 1.5 à 5.5% par an dans les lacs qui sont en récupération de l'acidité contre 0.1 à 0.5 % par an dans les autres.

Contrairement aux défenseurs de la baisse du pH comme étant la cause de l'augmentation du COD (e.g. SanClements et al., 2018), une autre étude a récemment souligné la différence entre

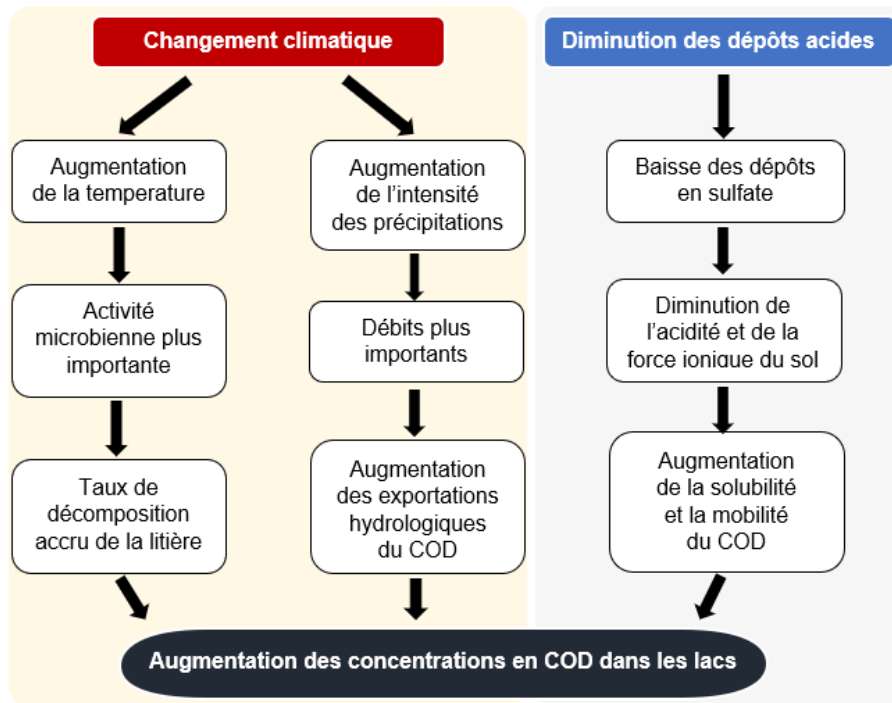
l'effet de la force ionique et celui de la diminution de l'acidité en confirmant que l'augmentation des concentrations du COD est plutôt liée à la force ionique et non au pH (Lawrence et Roy, 2021). Par conséquent, il est possible que les diminutions de la force ionique soient le facteur de la hausse des concentrations du COD au lieu l'augmentation du pH. Enfin, d'après les études basées sur le sol, les résultats suggèrent qu'il n'y a pas de mécanisme unique responsable des tendances du COD des solutions de sol et que ce sont les diminutions des dépôts atmosphériques de sulfate et de nitrogène qui en contribuent.

### **1.4.3 Impact des variables climatiques sur les concentrations du COD**

Des études menées à l'est du Canada ont montré que les concentrations des lacs en COD sont corrélées à l'évolution de la température (Couture et al., 2012; Reed et al., 2018). Ceci a été expliqué par le fait que l'augmentation de la température entraîne une plus grande activité microbienne et une décomposition de la litière et donc une production importante de COD dans le sol (Freeman et al., 2001). Ainsi, avec la diminution du nombre de jours de neige (Yagouti et al., 2008), la température pourra affecter les stocks du carbone organique dans les sols forestiers. Ceci est d'autant plus probable avec la prolongation de la période sans neige et l'augmentation jusqu'à 4 °C de la température du sol des forêts au Québec (Houle et al., 2012 ; Ouranos, 2015). Une production plus importante du COD causée par le réchauffement est susceptible d'affecter l'exportation du COD vers les eaux de surface par la suite (Houle et al., 2020). En revanche, d'après une autre étude, les changements de température lorsqu'ils sont autour de 1°C à long terme, sont insuffisants pour expliquer l'ampleur des augmentations observées et qu'ils doivent être amplifiés par d'autres mécanismes pour donner des effets importants sur le taux de COD exporté vers les rivières (Worrall et al., 2004). D'autre part, des résultats ont montré que les changements dans la température n'avaient pas d'influence significative sur le taux de changement de la concentration du COD dans les lacs, qui était plutôt influencée par les attributs du bassin versant telle que sa superficie de drainage (Houle et al., 2020). De même, l'effet du réchauffement sur les concentrations du COD dans le sol était insignifiant d'après Sawicka et al. (2017) d'où la controverse.

La hausse des niveaux du COD dans les lacs a été liée aux précipitations pour les raisons suivantes. Le taux d'exportation hydrologique du COD terrestre est déterminé par le taux de production à l'horizon organique combiné avec le taux de sorption par les sols minéraux et la disponibilité des voies d'accès de l'eau à travers le paysage (Roulet et Moore 2006). Ce sont la

décomposition et le lessivage subséquent de la litière organique dans les tourbières, les forêts et les zones humides qui constituent les principales sources du COD dans un bassin versant (Roulet et Moore, 2006). Par conséquent, on retrouve que les exports de COD terrestre sont plus importants dans les bassins entièrement boisés et sont accentués par l'existence de zones humides riveraines bordant les chenaux des cours d'eau (Laudon et al., 2004).



**Figure 1.1: Les facteurs possibles de l'augmentations des concentrations du COD dans les lacs selon la littérature ; diminution des dépôts acides et proposition des changements climatiques comme hypothèse par les études précédentes**

C'est pour ces raisons que, selon les études précédentes, les concentrations du COD dans les lacs étaient positivement corrélées avec le débit et les précipitations antérieures (e.g. Laudon et al., 2004 ; Hudson et al., 2003 ; Rouhani et al., 2021). D'après Rouhani et al. (2021), le taux d'exportation du COD d'une année donnée peut être influencé par les concentrations du COD stockées au sol durant les années précédentes. Sous l'effet des changements climatiques, des précipitations plus élevées associées à des changements dans les voies hydrologiques et à des débits plus élevés qui en découlent, peuvent entraîner une exportation plus élevée de la matière organique des sols vers les eaux de surface (Erlandsson et al., 2008; Couture et al., 2012). Toutefois, l'effet des changements climatiques sur le COD fait encore l'objet d'une hypothèse basée sur quelques corrélations trouvées entre les précipitations, la température et le COD par quelques études et non confirmée par d'autres. Un résumé de littérature des mécanismes

énumérés ci-haut concernant l'influence des variables climatiques et de la diminution des dépôts acides sur les concentrations de COD est illustré dans la Figure 1.1.

## **1.5 Structure du mémoire**

Ce mémoire est rédigé sous forme de mémoire par article et est divisé en trois chapitres. Le présent chapitre (Chapitre 1) est constitué d'une introduction au sujet d'intérêt. Cette dernière couvre la mise en contexte, la problématique, les objectifs de recherche et une revue de littérature générale, sur laquelle se basent les hypothèses de cette étude.

Le deuxième chapitre présente un article scientifique rédigé en anglais, intitulé « Factors governing dissolved organic carbon concentration in the soil solution of a boreal forest organic soil ». L'article répond à la totalité des objectifs du mémoire, à savoir, l'étude de la variation du COD dans le sol, l'estimation de l'impact des variables climatiques et de la diminution des dépôts atmosphériques sur les concentrations du COD dans le lixiviat de la couche d'humus. Ainsi, nous testons les hypothèses selon lesquelles le COD augmente en réponse au réchauffement climatique et diminue en réponse à la diminution des dépôts acides atmosphériques.

Pour répondre aux objectifs et vérifier ces hypothèses, nous nous sommes basés sur une base de données à une fréquence hebdomadaire couvrant la période 1994-2018, spécifique au bassin versant du lac Clair situé au Québec. Cette base regroupe des séries chronologiques de la chimie du lixiviat du sol, des pluviolessivats et des précipitations en vrac ainsi que des séries chronologiques de température et de précipitations couvrant la même période. Une analyse de tendance a été effectuée pour vérifier l'existence ou non et la significativité ou non des tendances à la hausse ou à la baisse du COD et des indicateurs de l'acidité dans le site. Tous les tests de tendance ont été effectués au moyen du test Mann-Kendall modifié pour des séries autocorrélées. Les pentes ont été estimées par la méthode de Sen pour sa robustesse contre les valeurs aberrantes. Ensuite, deux modèles statistiques ont été estimés pour expliquer la variation du COD en fonction des variables explicatives à effets significatifs : Un modèle de régression linéaire multiple et un modèle de régression linéaire multiple avec erreurs ARIMA (Reg-ARIMA). Une comparaison des deux modèles et une description détaillée de la méthodologie statistique adoptée est fournie dans l'article.

Enfin, le troisième chapitre comporte une discussion générale et une conclusion. Nous revenons à travers la discussion, sur les objectifs de l'étude et sur les éléments originaux de la recherche qui ont permis de les atteindre. Nous discuterons les principaux résultats tout en les comparant et les reliant aux hypothèses et explications des travaux précédents. Nous clôturons la discussion par les limites du présent travail et les recommandations pour des éventuels travaux futurs. Une synthèse sera ensuite présentée dans la conclusion où une récapitulation couvrant tous les axes de l'étude est fournie.

## 2 ARTICLE

---

# FACTORS GOVERNING DISSOLVED ORGANIC CARBON CONCENTRATION IN THE SOIL SOLUTION OF A BOREAL FOREST ORGANIC SOIL

Amal Jeljli <sup>a\*</sup>, Daniel Houle <sup>b</sup>, Louis Duchesne <sup>c</sup>, Abdelhamid El-Shaarawi <sup>d</sup>, Fateh Chebana <sup>a</sup>

<sup>a</sup> INRS-ETE, Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9, Canada.

<sup>b</sup> Science and Technology Branch, Environment and Climate Change Canada (ECCC), Montreal, QC, H2Y 2E7 Canada

<sup>c</sup> Direction de la Recherche Forestière, Ministère de la Forêt, de la Faune et des Parcs, 2700 rue Einstein, Sainte-Foy, Québec

<sup>d</sup> Department of Mathematics & Statistics, McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton Ontario, L8S 4K1, Canada

En tant que première auteure, l'étudiante a analysé les données, a produit tous les résultats (Modèles, figures, tableaux) et a rédigé le texte. M. Chebana a contribué à la démarche statistique et à l'amélioration de l'ensemble du manuscrit après révision. M. Houle a développé l'idée principale et les hypothèses du travail, a contribué à la revue bibliographique ainsi qu'à l'amélioration de la rédaction du manuscrit. M. El-Shaarawi a soutenu le projet par son expertise en statistiques et en environnement, a guidé la démarche statistique et a révisé le texte. M. Duchesne a fourni les données utilisées et a participé à leur traitement primaire permettant leur intégration dans les modèles.

Manuscript ready to be submitted to the journal: Science of the Total Environment

November 2021

\*Corresponding author: Amal Jeljli (amal.jeljli@inrs.ca)



## Abstract

The persistent upward trend in surface water dissolved organic carbon (DOC) concentrations is raising concerns over water brownification and a possible destabilization of soil carbon stocks. DOC increases have been generally attributed to the recovery from acidic deposition. However, the sensitivity of DOC's production and transport to climatic variations raises the possibility that DOC concentration in surface waters may be exceeding pre-industrial levels. The long-term responses of DOC to climatic stressors remain unclear due to a lack of the mechanisms understanding particularly at the soil level. Here, we assess the long-term variation (25 years) of DOC concentration in the solution leaching from the soil organic layer (DOC<sub>OL</sub>) of a temperate forest to determine its response to decreased acidic deposition and to climatic variations. Our results show that DOC<sub>OL</sub> increased by 32% ( $p < 0.001$ ) during the period of study. We estimated DOC<sub>OL</sub> and the weekly rate of change in DOC<sub>OL</sub> by two models that respectively explained 26 and 41% of the variance. Both models included throughfall DOC, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , humus leachate pH, throughfall precipitation and air temperature as significant variables. Our results are consistent with reduced  $\text{SO}_4^{2-}$  inputs as a driver of DOC<sub>OL</sub> increase but contrary to our expectations, pH<sub>OL</sub>, that increased from 3.9 to 4.1 during the study period, was positively correlated with DOC<sub>OL</sub>. Climatic variations were amongst the factors influencing DOC<sub>OL</sub> with a positive significant effect from temperature, probably due to increased microbial activity, and a negative effect from precipitation, most probably due to a dilution effect. While other environmental factors related to forest ecosystems processes could improve the variance explanation of DOC<sub>OL</sub>, our results provide additional proof of the impact of decreasing acidic inputs and climate, on the main locus of DOC production in forest ecosystems, i.e., the organic soil layer.

**Keywords:** Dissolved organic carbon, humus, soil leachate, sulfate, climate, temperate forest, modelling

## 2.1 Introduction

Widespread increases in dissolved organic carbon (DOC) concentrations in surface waters have been massively reported over the last decades across eastern Canada (Bouchard et al., 1997; Hudson et al., 2003; Couture et al., 2012; Meyer-Jacob et al., 2019; Houle et al., 2020; Imtiaz, et al., 2020) and the Northern Hemisphere (Monteith et al., 2007; De Wit et al., 2021). This increase gave rise to concerns over water quality issues and eventual repercussions on the aquatic ecosystems. Exported hydrologically from soil stocks to surface waters, terrestrial DOC has been found to be a major cause of water brownification, a term referring to an increase in water colour (Monteith et al., 2007; Kritzberg et al., 2020; De Wit et al., 2021). In fact, important loads in DOC notably affect water transparency and light penetration which are key elements to the photosynthetic activity (Thrane et al., 2014), nutrient availability and hence the aquatic food web (Creed et al., 2018). Higher DOC concentrations can also induce an increase in water treatment costs (Ritson et al., 2014) as well as in the transport of pollutants (Braaten et al., 2018). Furthermore, water browning can increase greenhouse gas emissions from lake watersheds since it is the primary fuel for lake CO<sub>2</sub> emissions (Duarte and Prairie, 2005). Concerns have also been raised about the possible destabilization of terrestrial carbon stocks due its increasing exports (Freeman et al., 2001).

The causes behind the increase in DOC were the core of a considerable debate. It was often linked to decreasing levels of acidic deposition that followed clean air policies in Europe and North America (Monteith et al., 2007; Clark et al., 2010). Based on surface water long-term monitoring, the relationship between decreasing levels of acidic compounds and increasing DOC concentrations was proved by a large number of studies (Evans et al., 2005; Monteith et al., 2007; SanClements et al., 2018; De Wit et al., 2021). It was, in particular, most prominently related to the decline in sulphur deposition (Monteith et al., 2007).

This causal relationship between decreasing acidic deposition and DOC in surface waters was explained by two potential physicochemical mechanisms affecting DOC in the soil: reduced acidity (i.e increasing pH) and/or reduced ionic strength. While reduced acidity increases the solubility and mobility of soil organic matter, ionic strength decreases the potential for DOC to adsorb or coagulate and both are therefore claimed to be the main reasons behind the increase in DOC concentrations in the soil solution (Evans et al., 2012; Lawrence and Roy, 2021). However, the effects of pH and ionic strength on DOC are still not well understood. Some

studies reported negative effect of pH on DOC and highlighted the role of the ionic strength instead as the driver of DOC's increase (Lawrence and Roy, 2021, Hruska et al., 2009). Moreover, increases in DOC in freshwater are widespread and they were reported even in regions that were not highly affected by acidic deposition (Meyer-Jacob et al., 2019).

Attention has therefore been given, to another potential driver of DOC's increase, i.e., climate. Variations in temperature and precipitation can affect both, DOC soil production (Freeman et al., 2001) and its hydrologic transport to surface water (Hongve et al., 2004; Ågren et al., 2010). An increase in temperature is susceptible to increase microbial activity, litter decomposition and therefore enhance DOC production in the soil (Freeman et al., 2001). In addition, based on long term monitoring, positive correlations between surface water DOC and precipitation have been reported (Laudon et al., 2004; Hudson et al., 2003; Rouhani et al., 2021). In fact, higher precipitation coupled with changes in hydrological paths and subsequent higher flows can result in higher export of dissolved organic matter from soils to surface waters and were claimed to be principal drivers of DOC instead of decreasing acid deposition (Erlandsson et al., 2008; Couture et al., 2012). Also, although their effect is still persistent, it is suggested that the decreasing levels of acidic deposition are very likely to stabilize (De Wit et al., 2021). Thus, understanding the effect of climate on DOC is increasingly important given the observed sensitivity of DOC to climatic variations (De Wit et al., 2021). The hydrologic transport of DOC involves supply from soils and particularly higher organic horizons and those are known to be the source of most surface water DOC (Brooks et al. 1999; Evans et al. 2012). Consequently, shallow soil water was proved to be a major contributor to surface water DOC trends (Sawicka et al., 2016)

There is a deficiency in the literature to integrate long-term soil DOC concentrations impacts because of the scarcity of these data (Sawicka et al., 2017). In addition, even though it is known that the mechanisms of DOC production related to acidic deposition, temperature, and precipitation all occur in the soil (Löfgren et al., 2010) most of the studies trying to explain the causes of long-term DOC variations are based on lakes. To our knowledge, analysis based on a combination of data series of soil solution DOC and data series of climatic and acid related variables has rarely been reported. Furthermore, previous explanations of the variation of DOC derived, in a large number of cases, from correlation analysis (e.g. Monteith et al., 2007; Zhang et al., 2010; Rouhani et al., 2021; Bertolet et al., 2018; Marty et al., 2021) even though correlation cannot be a proof of causation (Roulet and Moore, 2006). Whether increases in DOC will continue as a response to climate change or will stabilize when atmospheric pollution of

acidic compounds is approaching pre-industrial levels is not known yet. Identifying the complex processes controlling DOC in the soil solution is crucial for future prediction (De Wit et al., 2021). Among the few studies that focused on DOC concentrations in soil solutions, positive trends in DOC in the organic layer and shallow soil have been reported (Borken et al., 2011; Camino-Serrano et al., 2016). Nevertheless, the variation in DOC in this layer of soil could not be fully explained by the recovery from acidity and further investigations are needed (Löfgren et al., 2010).

This study was undertaken to focus on long-term DOC variation in the soil solution of the organic horizon of a boreal forest in order to better understand the complex interactions between chemical and climatic drivers. Hence, the main objectives of this paper were to (a) Assess the long-term variation in DOC concentrations in the upper organic soil solution (humus layer); (b) Estimate responses of DOC levels to the reduction in acidic deposition and (c) Evaluate the impact of climatic variation on DOC by quantifying its response to temperature variation and precipitation changes. We then apply our findings of significant effects to provide a statistical model explaining DOC's variation as a function of its main drivers.

## **2.2 Methodology**

### **2.2.1 Site and data description**

#### **Study site**

The Lake Clair watershed (LCW) is a forested watershed located approximately 50 km northwest of Québec city in the province of Quebec, Canada (46°57'N, 71°40'W). It is 226 ha in size and the elevation varies between 270 and 390 m above sea level. The region has a temperate continental climate with an annual average of 1225 mm of precipitation and an average temperature of 3.7°C (Duchesne et al., 2001). This site is one of the intensively monitored watersheds within the Forest Ecosystem Research and Monitoring Network in the province of Quebec. A study plot of 0.5 ha of the watershed was used for sampling activities. The soil is a sandy loam classified as Podzol according to FAO (1998) and Ferro-Humic Podzol according to the Canadian System of Soil Classification (Agriculture Canada Expert Committee on Soil Survey, 1987). It is also classified as strongly acidic (Houle et al., 1997). The vegetation is dominated by deciduous species (83%) with small patches of conifers (17%).

## **Data collection and sampling**

To examine long-term soil DOC concentrations in the catchment and to determine its main drivers, we collected data regrouping a set of chemical and climatic variables during the period 1994-2018. The chemical variables were analyzed from the water solution sampled in site from three different compartments: Bulk precipitation, throughfall precipitation, and the humus layer leachate. The sampling was conducted weekly all year round for bulk precipitation and during the snow free period (Mai/June to October) only for throughfall precipitation and humus leachate. Bulk precipitation was collected at the center of a forest clearing located at the catchment boundary. Throughfall precipitation was collected under the canopy with 36 collectors distributed following a grid sampling method (40 m x 90 m). At each sampling date, the volume of water was measured, and the collector emptied for the following week. Soil water data have been collected using a set of seven zero-tension lysimeter located beneath the humus layer. All water samples were filtered using a 0.45  $\mu\text{m}$  filter prior to laboratory analysis. Further information about sampling and laboratory analysis are provided in Duchesne et al. (2001).

### ***Chemical data:***

The chemical data included in this study are the ones measured in the humus leachate ( $\text{DOC}_{\text{OL}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and pH), in the throughfall precipitation (DOC and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and in the bulk precipitation (DOC and  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

### ***Climatic data:***

The climatic data were mainly throughfall precipitation amounts and mean air temperature with weekly and daily frequency respectively. Precipitation throughfall amount was used in this study (rather than bulk precipitation amount) since it represents the amount of water received by the humus i.e., bulk precipitation minus canopy interception. Air temperature data were simulated because available observation measures were insufficient for that period. Therefore, air temperature was generated by BioSIM (Régnière, 1996; Régnière and St-Amant, 2007). The software generates temperature values by interpolating data from nearby meteorological stations with a consideration of the altitude of the catchment as input. Daily temperature data were averaged to weekly data for the modeling exercise.

### 2.2.2 Statistical analysis

All analysis were performed using weekly measurements from June to October each year of the study period (1994 to 2018). Trend analysis as well as regression analysis were performed to identify the DOC trends, the drivers of DOC temporal variation in the organic soil solution as well as the change in DOC concentration ( $\Delta\text{DOC}$ ) from week to week. For the regression analysis a set of climatic and chemical variables were included as explanatory variables in two models described below. We hypothesised that the system has a memory with no longer than one week and that the response of  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  to the explanatory variables (humus  $\text{SO}_4^{2-}$ , humus pH, throughfall DOC, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , bulk DOC, weekly total precipitation, and temperature) is likely to occur during the week prior to sampling. This hypothesis was confirmed after preliminary analysis (not shown) in which biweekly lags were chosen and results confirmed the weekly memory of the system. No lags were therefore considered. Models were estimated on weekly scale for a better representativeness of the original data and their temporal pattern. All statistical analyses were performed using the software R 4.0.5.

#### Trend analysis

We analysed temporal trends of the weekly timeseries for all the climatic and chemical variables i.e., air temperature, throughfall precipitation (volume), bulk precipitation DOC, bulk precipitation  $\text{SO}_4^{2-}$ , bulk precipitation pH, throughfall DOC, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , throughfall pH as well as  $\text{DOC}_{\text{OL}}$ , humus  $\text{SO}_4^{2-}$ , and humus pH from 1994 to 2018. Given the assumption of independence of observation in the Mann-Kendall test (Mann, 1945), the hypothesis of serial correlation was checked. Then, due to the existence of autocorrelation in our weekly timeseries, we considered the modified Mann-Kendall trend test adapted for autocorrelated data (Hamed and Rao, 1998). The estimation of the magnitude of the linear trends was done according to Sen's method for its robustness against outliers' (Sen, 1968).

#### $\text{DOC}_{\text{OL}}$ modeling

The weekly variation of both  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  and  $\Delta\text{DOC}_{\text{OL}}$  concentration over time was assessed in light of the explanatory variables: humus  $\text{SO}_4^{2-}$ , humus pH, throughfall DOC, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , bulk DOC as well as temperature and total throughfall precipitation. Most of the chemical and climatic variables were chosen for their known influence on DOC temporal variations in surface waters (Monteith et al., 2007; De Wit et al., 2021). The addition of throughfall DOC and throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$

as explanatory variables was based on their expected direct influence on the solution chemistry of the organic layer.

To select the best predictors explaining  $\text{DOC}_{\text{OL}}$ 's variation, two methods were used. First, a multiple linear regression model was run where all the explanatory variables were included and the significance of each effect on  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  was tested. Then, a linear model was obtained by backward stepwise regression to identify the best subset of predictors. The selection of this model was based on the minimization of the Akaike information criterion (AIC) (Akaike, 1998). The following step consisted in the validation of the multiple regression model (denoted M1). To this end, a residual analysis was performed to see whether the assumptions of the linear regression are fulfilled. The latter consist in normality, homoscedasticity, and independence of the residuals. The methodology behind model selection is detailed Figure 2.1. Our data didn't raise issues regarding the normality and homoscedasticity assumptions. However, due to the high frequency (weekly scale), residuals were very likely to show serial correlation which is a violation of the independence assumption (Zuur et al., 2009). A violation of independence can pose a serious problem because it invalidates the significance t-tests and can therefore lead to misleading results regarding the significance of explanatory variables (Zuur et al., 2009). In our case, as expected, dependency was confirmed by autocorrelation analysis (ACF) which showed significant serial auto-correlation between residuals at different time lags. Therefore, although M1 can provide responses regarding the potential drivers of  $\text{DOC}_{\text{OL}}$ , for a better reliability and to steer clear of the problem of potential spurious regression, a second model (denoted M2) was estimated by performing a linear regression with Autoregressive Integrated Moving Average errors (Reg-ARIMA) (Gómez and Maravall (1998). This model successfully resolves the dependence problem by taking advantage of the serial correlation to enhance the fitting. It is a combination between estimates of linear regression and errors satisfying an ARIMA (time series) model. That is the same as considering a regression model in differences with an ARMA errors as expressed below,

$$y'_t = \beta x'_t + \eta'_t, \quad t = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

where  $y'_t$  is the differenced  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  measure ( $y_t - y_{t-1}$ ) with  $t$  referring to the given week and  $N$  to the total number of weeks. The vector of the differenced explanatory variables is given by  $x'_t = (x_{t,1}, \dots, x_{t,k})$  and  $\beta = (\beta_1, \dots, \beta_k)$  is the vector of regression parameters.  $\eta'_t$  is the differenced error term estimated as an ARMA model. The estimation of the model parameters in

(1) is done by maximum likelihood and the final model with the best subset of predictors was selected based on the minimization of AIC. The differencing of one order (i.e., one week) was done because of the violation of the assumption of variables' stationarity in Reg-ARIMA modeling, according to the trend analysis results. Thus, to steer clear of the potential spurious regression problem and to maintain the form of the relationship between  $y_t$  and the predictors, all the variables were differenced. This conveys that the regression parameters ( $\beta_1, \dots, \beta_k$ ) of M2 are relative to the rate of change of the potential  $k$  explanatory variables. Accordingly, the final M2 model estimates  $DOC_{OL}$  as a function of its predictors, the ARIMA errors and  $DOC_{OL}$  concentrations of the previous week ( $DOC_{OL,t-1}$ ). The interpretation of estimates of a Reg-ARIMA model is similar to the one of linear regression estimates (Hyndman and Athanasopoulos, 2018). Hence, this statistical method makes possible the identification of the drivers of DOC and the estimation of their independent effects.

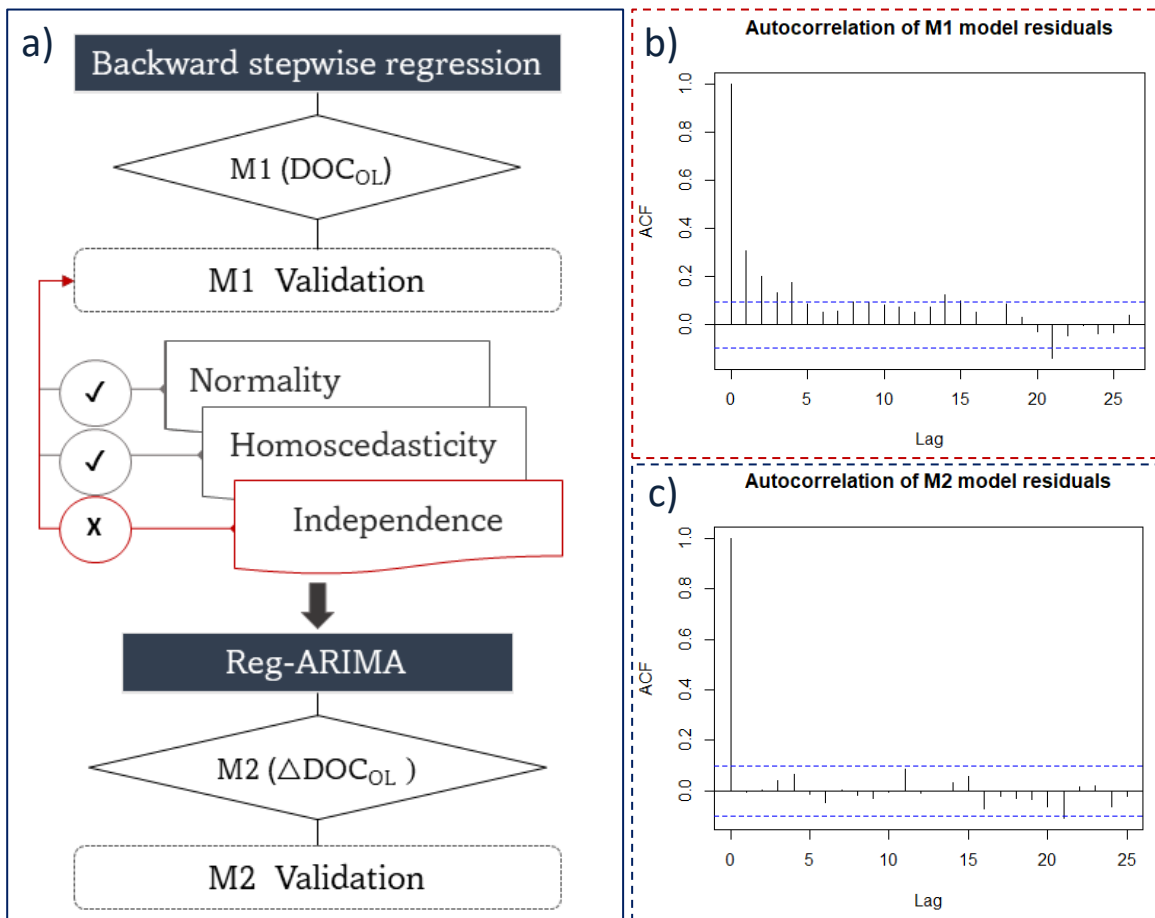


Figure 2.1: Graphic summary of statistical methodology (a) Model selection and validation (b) Autocorrelation of M1 residuals (c) Autocorrelation of M2 residuals for independence fulfillment and model validation



## 2.3 Results

### 2.3.1 Trends

The modified Mann-Kendall test resulted in a set of trend parameters for both Mann-Kendall tests: the classic and the modified test. Results show the difference in the magnitude and the significance of the trend when the serial autocorrelation is considered (Table 2.1). Throughfall precipitation amounts showed no significant trend over time (Figure 2.2). Nevertheless, more frequent high amount of water exceeding a volume of 60 mL per week since 2010 can be easily noticed from the boxplots shown in Figure 2.2. More frequent high precipitation events may impact DOC concentrations in the humus leachate that can be assessed with the regression analysis models (Section 3.2). Temperature showed a significant increase of 1.4°C in total (Corrected p-value =0.03) during the June to October period from 1994 to 2018 (Figure 2.2). In addition, higher maximums of the weekly average temperature tend to exceed 20° C more frequently in the 2006-2018 period compared to 1994-2005 period (Figure 2.2).

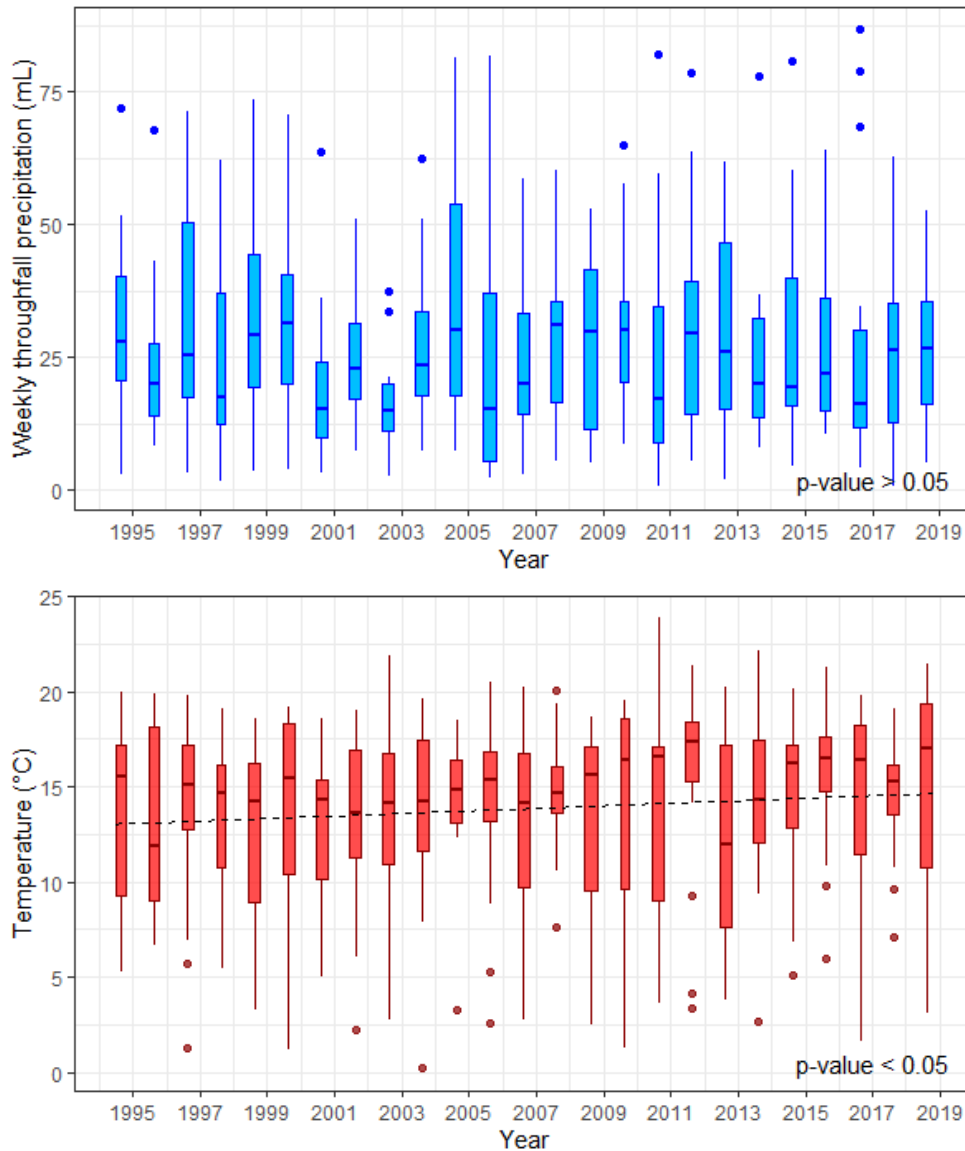
**Table 2.1: Results of the temporal trends of DOC and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the three compartments according to the modified Mann-Kendall test**

Compartment	Variable (mg/L)	Z	Corrected Z	p-value	Corrected p-value
<b>Bulk precipitation</b>	DOC	-2.73	-1.79	0.006	0.073
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-13.18	-13.23	< 0.001	< 0.001
<b>Throughfall</b>	DOC	-0.63	-0.42	0.539	0.680
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-13.24	-13.23	< 0.001	< 0.001
<b>Humus leachate</b>	DOC	6.31	3.85	< 0.001	< 0.001
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-14.50	-12.22	< 0.001	< 0.001

**Z (Mann-Kendall test statistic), Corrected Z (Modified Mann-Kendall test statistic), p-value (of the Mann-Kendall test), Corrected p-value (of the modified Mann-Kendall test)**

Concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> decreased significantly (corrected p<0.05) in bulk precipitation and throughfall as well as in humus leachate. The estimated annual decrease was 0.068 mg L<sup>-1</sup> and 0.085 mg L<sup>-1</sup> for bulk precipitation and throughfall respectively. A more marked decrease was observed in humus leachate with an annual rate of 0.120 mg L<sup>-1</sup> (Figure 2.3). Overall, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

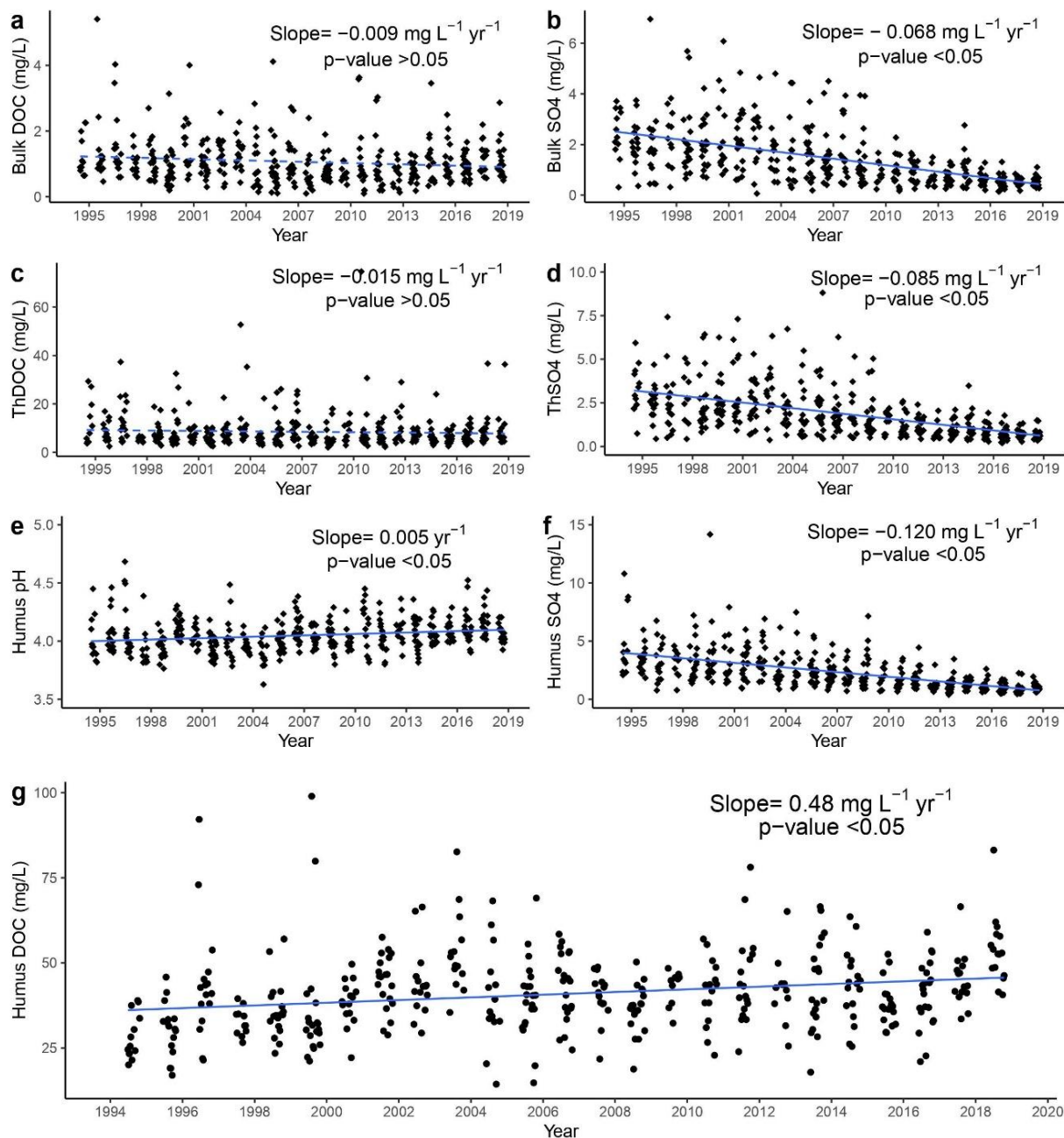
decreased by 82% in bulk precipitation, by 80% in throughfall and by 85% in humus leachate over the studied period (Figure 2.3). The marked bulk precipitation  $\text{SO}_4^{2-}$  decrease was accompanied by a strong pH increase which in turn lead to significant pH increases in throughfall and humus leachate (Figure 2.4). The increase in the humus leachate's pH (3% throughout the period of study) was much less prominent than the increase in bulk precipitation (27%) and throughfall (21 %) (Figure 2.4).



**Figure 2.2: Yearly boxplots of the climatic variables: weekly total throughfall precipitation (upper panel) and weekly average temperature (lower panel) (1994-2018)**

Dashed lines represent the estimated modified Mann-Kendall trend and p-value the corresponding significance

DOC concentrations in both throughfall and bulk precipitation showed a temporal stability during the study period and no significant trends were identified (corrected p-value > 0.05) (Table 2.1). However, DOC concentration in the humus leachate significantly increased by 32 % between 1994 and 2018 at a rate of  $0.48 \text{ mg l}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  (Figure 2.3).



**Figure 2.3: Fitted linear trends and estimated Sen's slopes of the observed weekly variations in the chemical variables during the 1994-2018, June to October period**

(a) DOC concentrations in bulk precipitation, (b)  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in bulk precipitation, (c) DOC concentrations in the throughfall, (d)  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in the throughfall, (e) pH of the humus leachate, (f)

$\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in the humus leachate, (g) DOC concentrations in the humus leachate. Solid lines indicate significant trends, dashed lines indicate non-significant trends.

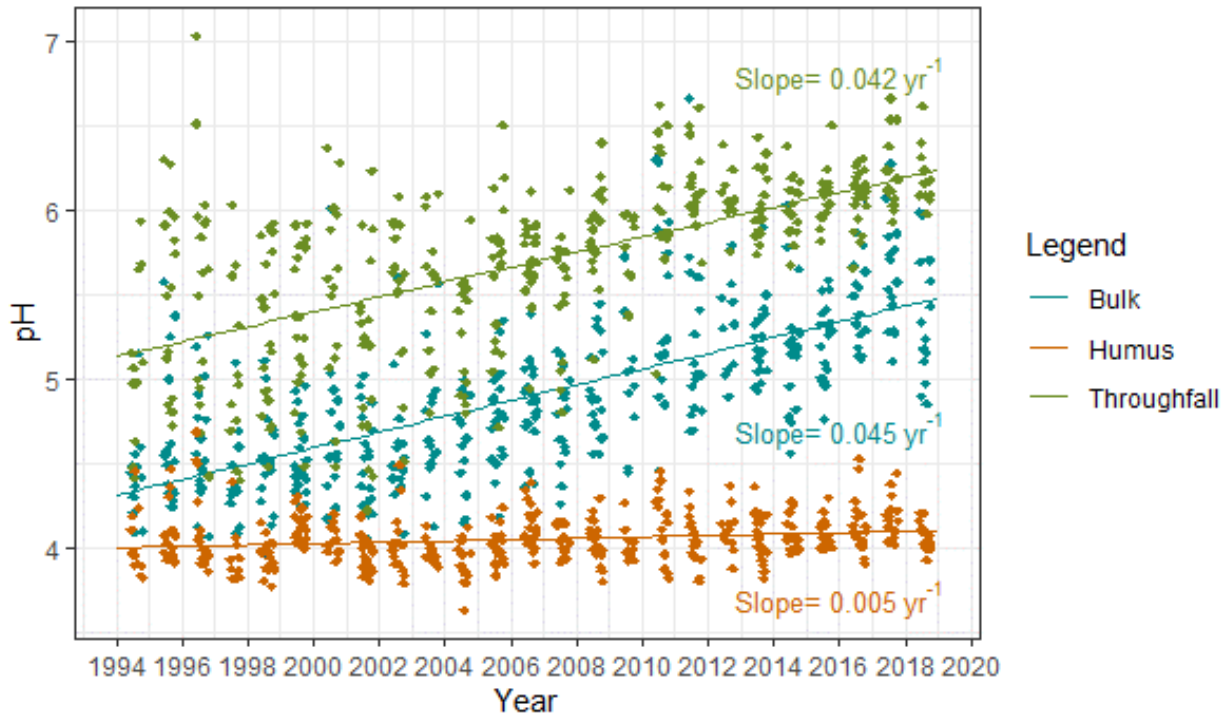


Figure 2.4: Fitted linear trends and estimated Sen’s slopes of the observed weekly pH values in bulk precipitation, throughfall and the humus leachate

### 2.3.2 Multiple linear regression results: DOC drivers

Among the seven explanatory variables included in the multiple linear model (M1), five variables had a highly significant effect on humus DOC’s variation ( $p < 0.001$ ): Throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , throughfall DOC, humus pH, temperature, and precipitation. For the remaining two variables (humus  $\text{SO}_4^{2-}$  and bulk DO), the effects were not significant ( $p > 0.05$ ) (Table 2.2). Among the variables with significant influence, throughfall DOC and temperature had a positive relationship with DOC’s concentrations in the humus leachate (Figure 2.5). In contrast, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , pH and precipitation were negatively correlated to DOC (Figure 2.5). In consistency with the MLR model results, the final model selected by backward stepwise regression included the same five variables whose effect was significant based on the t-test (i.e., throughfall DOC, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , humus pH, temperature, and precipitation). Those are variables included in the multiple linear model M1 that explained 27 % of humus DOC’s variance.

It is important to note, as it was previously mentioned, that M1 could not be considered optimal due to the autocorrelation related to the high frequency of the data. Nevertheless, here M1

results are presented for maximum information purposes about DOC's potential drivers as well as for comparison the M2 model estimated by Reg-ARIMA modeling (results in section 3.3).

**Table 2.2: Multiple linear regression (M1 model) results: Estimates, partial R<sup>2</sup> and p-values of all explanatory variables**

<b>Explanatory variable</b>	<b>Coefficient</b>	<b>Partial R<sup>2</sup></b>	<b>p-value</b>
<b>Bulk DOC</b>	0.998	0.00	2.62 10 <sup>-1</sup>
<b>Throughfall DOC</b>	0.455	0.07	4.81 10 <sup>-8</sup> ***
<b>Throughfall SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	- 2.244	0.03	2.34 10 <sup>-4</sup> ***
<b>Humus SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0.853	0.01	1.06 10 <sup>-1</sup>
<b>Humus pH</b>	- 26.189	0.11	5.49 10 <sup>-12</sup> ***
<b>Temperature</b>	0.416	0.03	9.13 10 <sup>-4</sup> ***
<b>Precipitation</b>	- 0.200	0.10	1.01 10 <sup>-10</sup> ***

Level of significance \*\*\* p< 0.001, \*\*p<0.01, \* < 0.05

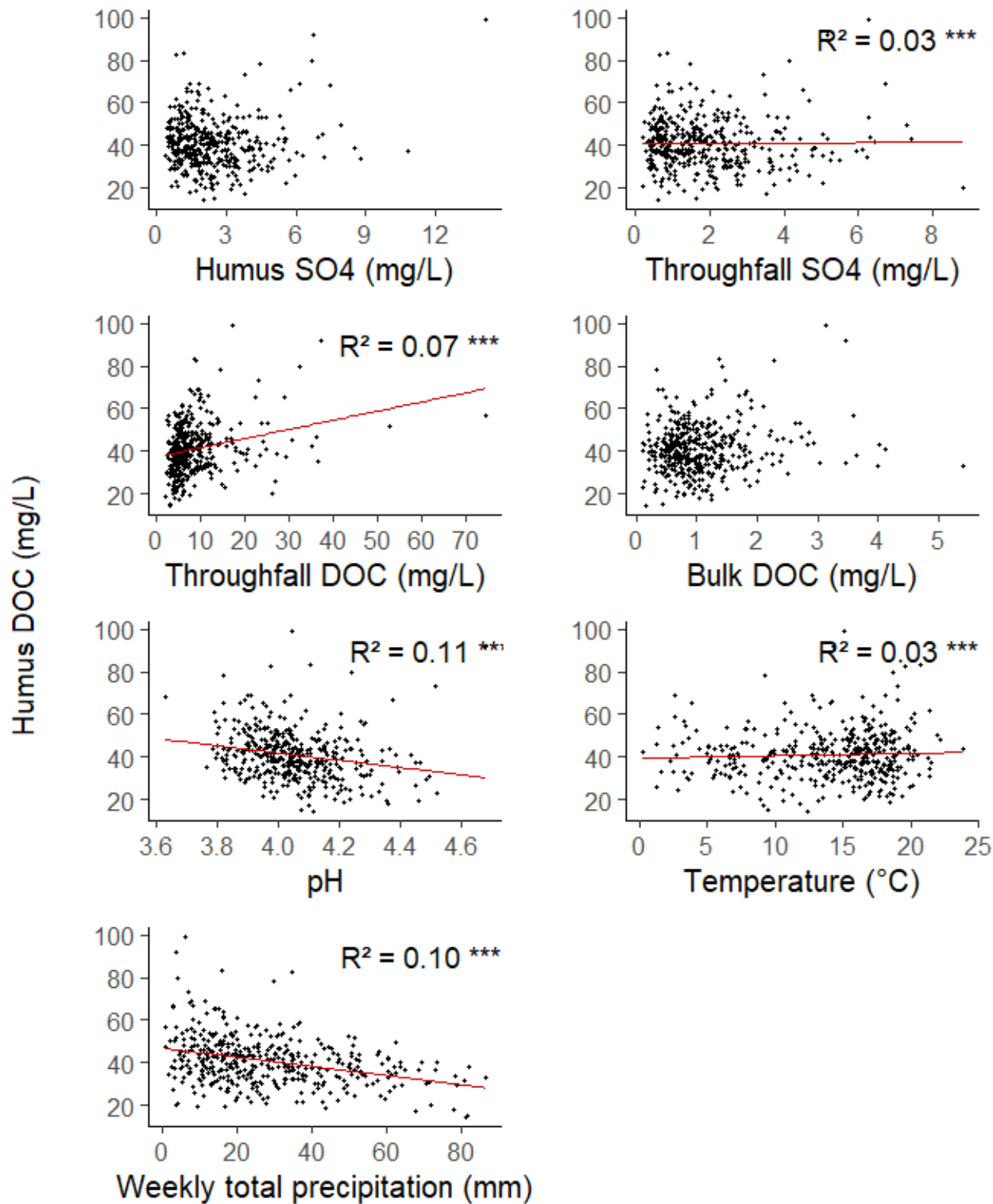


Figure 2.5: Estimated linear regression (with partial  $R^2$ ) between humus DOC concentrations and the explanatory variables

From upper left to lower left: Humus SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, throughfall SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, throughfall DOC, bulk DOC, humus pH, Temperature and Weekly total throughfall precipitation

### 2.3.3 Reg-ARIMA model results: $\Delta$ DOC drivers

The Reg-ARIMA model explained 0.41 % of weekly DOC variation. (Table 2.3). While the final Reg-ARIMA model is predicting humus DOC concentrations, the estimated regression parameters ( $\hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_k$ ) are related to the weekly rate of change of the explanatory variables and thus, explain their relationship with weekly rate of change in humus DOC ( $\Delta$ DOC) as it was explained in section 2.2. The M2 model expression is shown in Table 2.3. It is the selected Reg-ARIMA model with the minimum AIC and it included six out of the seven explanatory variables used in this study. Positive significant relationships were found between  $\Delta$ DOC and the rate of change of humus leachate concentrations ( $\Delta$ HSO<sub>4</sub>), the rate of change in throughfall DOC concentrations ( $\Delta$ THDOC) and the rate of change in mean air temperature ( $\Delta$ T) (Table 2.3). The variables with significant negative estimates were the rate of change in total weekly precipitation (TWP), the rate of change in pH and the rate of change in throughfall SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations ( $\Delta$ THSO<sub>4</sub>). No significant relationship was found between  $\Delta$ DOC and the rate of change in bulk DOC concentrations ( $p > 0.05$ ).

**Table 2.3: M1 and M2 model expressions including the selected best predictors, their R<sup>2</sup>, root mean square error (RMSE) and AIC**

Model	Model expression	R <sup>2</sup>	RMSE	AIC
<b>M1</b>	$\text{DOC}_{\text{OL } t} = 0.45 \times \text{THDOC }_{t-1} - 2.24 \times \text{THSO}_4 t - 26.2 \times \text{pH}_t - 0.20 \times \text{TWP}_t + 0.42 \times T_t + \varepsilon_t$	0.26	10.1	2935
<b>M2</b>	$\text{DOC}_{\text{OL } t} = \text{DOC}_{\text{OL } t-1} + 0.46 \times \Delta\text{THDOC} - 1.52 \times \Delta\text{THSO}_4 + 2.33 \times \Delta\text{HSO}_4 - 30.02 \times \Delta\text{pH} - 0.14 \times \Delta\text{TWP} + 0.55 \times \Delta T + \eta'_t$	0.41	9.2	2863

with  $\eta'_t = -0.72 \mu_{t-1} - 0.11 \mu_{t-2} - 0.10 \mu_{t-3} + \mu_t$

Variables are summarized as: DOC concentrations in the humus leachate (DOC<sub>OL</sub>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in the humus leachate (HSO<sub>4</sub>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in throughfall precipitation (THSO<sub>4</sub>), throughfall DOC concentrations (THDOC), total weekly throughfall precipitation (TWP), weekly mean air temperature (T). “ $\varepsilon$ ” refers to the week, “ $\varepsilon$ ” to the residuals of M1, “ $\eta$ ” to the differenced residual term of M2 expressed below as a moving average MA (0,3) model and  $\mu$  to the error term of  $\eta'$ .

Results in Table 2.3 show that the regression parameters of M1 and M2 are close and similar in terms of effect on DOC and  $\Delta$ DOC except for humus leachate's SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations (HSO<sub>4</sub>) that was selected among the significant in M2 solely. However, results show an improvement in the estimation of DOC for M2 with a higher variance explanation. Both RMSE and AIC, used for model comparison also confirm the better performance of M2 in predicting DOC (Table 2.3). This can be partially attributed to the expression of the residuals of the regression as a moving

average model MA (3) but also to DOC's value of the previous week ( $DOC_{OL, t-1}$ ). Both the residuals and  $DOC_{OL, t-1}$  are related to previous observations. This result highlights the importance of the humus layer as a reservoir of DOC. It also shows the presence of dependency between  $DOC_{OL}$  measured in the leachate at a given week and  $DOC_{OL}$  of the previous weeks. In other words, DOC leachates from the organic layer at interdependent rates for several weeks.

To make further comparison between the two models on the one hand and between the drivers on the other hand, we present the estimates after standardisation of the explanatory variables in Table 2.4. The results show that, despite the difference between the effects (increasing or reducing DOC), the estimates do not vary much. Therefore, the explanation of DOC cannot be related to one or two variables solely but to the entire set of the selected predictors.

**Table 2.4: Model coefficients of the standardized variables with significant effects for M1 and M2 models**

Explained variable	Explanatory standardized variables ( $p < 0.001$ )					
	THDOC	THSO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub>	Humus pH	TWP	T
$DOC_{OL}$	0.29	- 0.16	ns	-0.33	-0.32	0.16
$\Delta DOC_{OL}$	0.26	-0.14	0.31	-0.38	-0.21	0.21

Throughfall DOC concentrations (THDOC), total weekly precipitation (TWP), throughfall  $SO_4^{2-}$  concentrations (THSO<sub>4</sub>), humus leachate  $SO_4^{2-}$  concentrations, humus leachate's pH, weekly mean air temperature (T). ns refers to not significant.

## 2.4 Discussion

### 2.4.1 Trends in climate and atmospheric pollution

The absence of significant trend in precipitation (i.e., throughfall precipitation) here is in line with previous trend analysis in southern Quebec (Almaraz et al., 2008). Nevertheless, we found distinguishable higher number of rainy events during the June to October (2006-2018) period and their consideration in both regression models (M1 and M2) will help to better understand the response of DOC concentrations in the organic layer's leachate to such events. On the other hand, we observed a significant rise in temperature of 1.4 °C during the study period.

Indeed, temperature's increase during summer in southern Quebec was previously reported by Yagouti et al., (2008) in the 1960-2005 and it ranged between 1° and 1.5° C at 53 stations. Therefore, such a high temperature increase (+ 1.4 °C) over such a relatively short period (25 years) has rarely been observed.



The strong downward trend of  $\text{SO}_4^{2-}$  in bulk precipitation observed at the lake Clair watershed during the entire study period (1994-2018) is in concordance with the decrease reported at many sites in Quebec (Houle et al., 2010; Couture et al., 2012; Marty et al., 2021), in the USA (Meingast et al., 2020) and all over the northern hemisphere (De Wit et al., 2021). In Quebec, the decrease in precipitation  $\text{SO}_4^{2-}$  was estimated at 37% between 1989 and 2006 (Houle et al., 2010) and to 85% in more recent studies where the analysis included data from 1981 to 2016, which is in good agreement with the observed decrease of 82% (from 2.06 to 0.36 mg L<sup>-1</sup>) at lake Clair. Overall, the decline in precipitation  $\text{SO}_4^{2-}$  is persistent and along with the nitrate decrease in precipitation at the site (data not shown), contributes to a remarkable increase of approximately 1.2 units in precipitation pH (from 4.3 to 5.5) during the studied period, as it is shown in Figure 2.4. Therefore, with the ongoing increase in pH, precipitation's acidity is now ten times lower than it was 25 years ago given the logarithmic scale of pH (Likens et al., 1979).

#### Trends in throughfall and humus leachate

In response to the overall decreasing trends in bulk precipitation sulfate, our trend analysis showed a pronounced  $\text{SO}_4^{2-}$  decline in throughfall and in humus leachates during the 1994-2018 period (Figure 2.3). It is noteworthy that the resulting rate of decline in  $\text{SO}_4^{2-}$  in these two compartments was more rapid and pronounced than the actual trigger (i.e., bulk precipitation) and it was even more important in the humus leachate than in the throughfall precipitation (Figure 2.3). Similarly, the increase in bulk precipitation pH led to a significant and similar increase in throughfall pH but the increase was much smaller in the humus leachate's pH (Figure 2.4) showing that the system rather reacted slowly, probably due to the very acidic nature of the site (Figure 2.4). However, the increase from approximately 3.9 to 4.1 between 1994 and 2018 is substantial when compared to mean pH of the humus leachate in lake Clair watershed during the 1988-1994 which was 3.05 (Houle et al., 1997).

On the other side, even though no significant trends were observed for DOC in both bulk and throughfall, DOC increased considerably in the humus leachate by 32 % during the period of study (from 34 mg L<sup>-1</sup> to 45 mg L<sup>-1</sup> for a rate of 0.48 mg L<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). Most data reported in the literature are for lakes (e.g., Houle et al., 2020, Imtiaz et al., 2020), streams (e.g., De Wit et al., 2007; Meingast et al., 2020) or both (e.g., Monteith et al., 2007; De Wit et al., 2021). In these studies, the annual rate of change in lakes was about 0.10 mg L<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> between 1998 to 2015 in eastern Ontario (average of 8 lakes) and about 0.11 mg L<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> in Nova Scotia between 2000 to

2015 (average of 37 lakes) (Imtiaz et al., 2020). In Quebec, the average total increase in 26 out of 36 lakes from 1993 to 2015 was about  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (from 4 to 5  $\text{mg L}^{-1}$ ) (Houle et al., 2020).

Among the few studies that analyzed DOC concentrations in the leachate of organic layers, Kerr and Eimers, (2012) reported an increase of  $0.49 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  from 1997 to 2009 in an acid impacted upland forested catchment in Ontario. Studies conducted in acid impacted forested catchments in Europe (Hruska et al., 2009; Borken et al., 2011). Borken et al., (2011) reported a significant increase in 12 out of 22 sites in Bavaria, Germany, that varied from 0.5 to  $3.1 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  during the 1994-2008 period. Hruska et al., (2009) reported an increase (from approximately 20 to  $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) during the 1994-2007 period in western Czech Republic. Furthermore, analyses of a set of 97 European forests across several countries showed an increase in DOC concentrations in the organic layers' leachates in 35% of the entire forests while 25 % were positive and 40% non-significant during different periods of time that ranged between 1991 to 2011 (Camino-Serrano et al., 2016). To sum up, as the DOC trend analyses reported in surface waters largely outnumber those in the soil solution (Camino-Serrano et al., 2016), there are still no strong evidence that the widespread DOC increases that have occurred in lakes and streams are also occurring in the soil leachates.

#### **2.4.2 Chemical and climatic control of DOC in humus leachate**

Both DOC models, M1 and M2, that respectively explained 26 and 41% of the variance, included the same set of climatic and chemical variables as best predictors by stepwise multiple regression and Reg-ARIMA modelling. These included throughfall DOC, throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$ , throughfall precipitation amount, humus pH leachate and air temperature. The exception was that humus  $\text{SO}_4^{2-}$  was included as a significant predictor only in M2 model. The latter model should be considered as the most accurate and realistic since it successfully integrated the autocorrelation in the model, which M1 model did not. It is interesting to note that the effects (the estimated coefficients) of the selected explanatory variables and the effects of their rate of change on weekly DOC variations and on the rate of change between weekly concentrations of DOC were very close (Table 2.4). That being so, the improvement in variance explanation and the fitting in the M2 model is very likely due to presence of both terms of previous DOC value and moving average error which together, highlight the importance of a memory effect in the system. In other words, given that the humus layer is an important site of continuous and most

probably increasing production of DOC (Michalzik et al., 2003), it is quite normal to find out interdependence between the  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  on weekly lags.

Although throughfall DOC did not show a significant temporal trend, the former was positively related to  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  weekly temporal variation. This was somehow expected as the humus is directly receiving loads of DOC from throughfall which may represent substantial inputs (Moffat et al., 2002; Michalzik et al., 2003). However, in our study, average throughfall DOC concentration ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ) is much lower than humus leachate ( $41 \text{ mg L}^{-1}$ ). Although throughfall DOC is a significant input, it cannot be solely attributed to the important production of DOC in the humus layer. In addition, throughfall DOC is known to be highly biodegradable as compared to humus leachates (Qualls and Haines, 1991). As such, its influence on  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  is most probably limited to short time impacts.

Throughfall  $\text{SO}_4^{2-}$  had a significant inverse relationship with  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  which was expected knowing that the decrease  $\text{SO}_4^{2-}$  was massively reported as a main driver of DOC trends in freshwaters (Monteith et al., 2007; Evans et al., 2012; Sawicka, et al., 2017; Meingast et al., 2020; De Wit et al., 2021). Our results are also in agreement with the small number of studies that reported links between decreasing  $\text{SO}_4^{2-}$  and increasing DOC in soil organic leachates (Hruska et al., 2009; Borken et al., 2011; Camino-Serrano et al., 2016). Here, the inverse relationship between DOC and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the humus leachate is probably linked to a reduction in the ionic strength (Hruska et al., 2009). As a response to reduced  $\text{SO}_4^{2-}$  throughfall inputs, a decrease in ionic strength may promote DOC solubility in the organic layer (Borken et al., 2011).

However, the absence of humus  $\text{SO}_4^{2-}$  in the linear regression model (M1) and the appearance of a positive effect of its weekly rate of change on  $\Delta\text{DOC}_{\text{OL}}$  is contrary to our expectations but such an effect may be this may be caused by the fine temporal frequency used in our study (weekly). In addition, since both elements ( $\text{DOC}_{\text{OL}}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) have relatively low stabilization (low sorption capacity) in the humus layer, a sensitivity to precipitation events is probably the reason behind their relatively similar or synchronized variation (increase or decrease) (Borken et al., 2011).

Our findings also support the decreasing  $\text{SO}_4$  inputs as one of the drivers of  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  rather than pH since the humus leachate's pH had a negative effect (impact opposite to what could be expected if ionic strength effects would be involved) on DOC according to both models. A similar negative relationship between stream DOC concentration and pH was previously

reported by Lawrence and Roy (2019) after analyzing 142 streams. Furthermore, the relationship between pH and DOC in the soil solution is interrelated as DOC being an organic acid, can control pH levels and increase acidity (Lawrence and Roy, 2021).

Unlike previous studies' conclusion that decreasing  $\text{SO}_4^{2-}$  was the only driver of DOC changes (Broken et al., 2011; Hruska et al., 2009), we found important links between  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  and climatic variables, the latter contributing for half of the explained variance (estimates of 0.48 for climate against 0.49 for chemical variables by cumulating the standardized coefficients presented in Table 4).

The positive link between temperature and  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  was somehow expected as the biological processes involved in DOC production, including microbial activity, are sensitive to temperature (Davidson and Janssens 2006; Moldan et al., 2012). However, such positive relationship was not detected in previous studies of DOC in soil solution (Hruska et al., 2009; Kerr and Eimers, 2012; Camino-Serrano et al., 2016). Instead, a positive relationship between air temperature and DOC has been found in central Canadian lakes based on 200-year long DOC reconstructions from lake sediments (Meyer-Jacob et al., 2019). The latter study found that the warming's effect on DOC could be observed particularly for lakes receiving relatively low acidic atmospheric deposition and that DOC concentrations already exceeded pre-industrial levels. Hence, with the expected increase of air and soil temperature and the extension of the snow-free period in snowmelt- dominated watershed (Houle et al., 2012; Ouranos, 2015), the upward trend in surface DOC's concentrations due to higher export of DOC from soils (Houle et al., 2020) can be expected to persist in the near future.

Precipitation was generally positively correlated to the temporal variations of DOC in surface waters (e.g. Couture et al., 2012; De Wit et al., 2021) but our results demonstrate that the relationship between throughfall precipitation amounts and  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  is the exact opposite. The decrease in  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  with higher precipitation is probably due to dilution effects, especially for the short time scales (weeks) used in our study. Therefore, higher precipitation episodes promote the hydrologic export of DOC from the organic layer (in which it will decrease) to rivers and lakes where it will increase. Indeed, organic-rich topsoil probably directly contribute to an increase in DOC through superficial runoff (De Wit et al., 2021). Another but less likely explanation for the inverse relationship between  $\text{DOC}_{\text{OL}}$  and throughfall precipitation amounts,

could be that elevated soil moisture inhibit decomposition (Fang and Moncrieff, 2001) while highest rates of DOC<sub>OL</sub> production occur at intermediate soil moisture (Bertolet et al., 2018).

Overall, our modeling results shows that DOC<sub>OL</sub> control is a complex process implicating a set of environmental factors that are acting in different ways while no single variable could be considered as a major driver of DOC<sub>OL</sub>. The part of the unexplained variance could be due to other variables not considered in our study such as annual variation in litterfall carbon inputs to the organic layer for instance. Knowing that yearly litterfall variation could likely play a role on DOC in the humus layer, we tested its long-term variation and although litterfall inputs significantly increased with time (data not shown) the latter was not significantly related to DOC<sub>OL</sub> as an explanatory variable when an annual time scale was considered (Figure A1).

Even though long-term water monitoring data are key for a better understanding of DOC's response to its various drivers and its future concentrations in surface water, we would caution against a spatial generalization of our findings to larger spatial scales.

## **2.5 Conclusion**

The main aim of this study was to examine DOC<sub>OL</sub> variation which contributes to exports of DOC from soil to surface waters. Based on weekly time series of DOC<sub>OL</sub> and chemical and climatic variables, we conducted trend analyses and provided two statistical models that improve the understanding of the drivers of DOC<sub>OL</sub>. As important as the weekly scale is in terms of description of variability in predictors and predictands, this time scale revealed serial dependence that required a regression model with ARIMA errors to be more realistic and obtain maximum information of variables' relationships.

A comparison has been done between DOC's sensitivity to climate and its long-term response to the prominent decreased acidity that occurring in the study site during the 1994-2018 period.

Our findings emphasize the possibility that while decreasing levels of sulfate are still deriving DOC<sub>OL</sub> to increase, the latter also responded positively to higher temperatures and therefore, DOC<sub>OL</sub> may continue to increase with the possibility that it may outrun pre-industrial levels (Meyer-Jacob et al., 2019). As it was negatively related to precipitation, soil DOC stock may be subject to destabilisation from soil to surface waters due to higher precipitation events. In contrast, longer drought episodes along with higher temperatures are favorable to promote DOC concentrations in the humus layer. While this study was conducted in a single watershed, it

may contribute to a better understanding in DOC's variation in the organic layers. The focus on this layer represents a key in the problem of the widespread increase of DOC in lakes. However, we would caution against a spatial extrapolation of the mentioned results. We therefore recommend similar analysis for a larger scale, regrouping soils from different types and different watersheds.

## 3 DISCUSSION ET CONCLUSION

---

### 3.1 Discussion générale

La présente étude avait pour objectif d'étudier la variation à long terme du carbone organique dissous dans la couche organique d'un sol forestier et de l'expliquer en fonction des facteurs internes (chimiques) et externes (chimique et climatique) qui l'influencent.

En analysant les tendances des séries temporelles des principaux éléments chimiques et climatiques impliqués dans la problématique et en estimant deux modèles : Régression multiple et Reg-ARIMA, le dernier étant plus réaliste que l'autre, nous avons présenté une analyse complète et exhaustive de tous les impacts possibles des variables.

Nous avons observé une hausse significative de 32% des concentrations du COD dans la percolation de la couche d'humus durant la période d'étude (1994-2018). D'après nos résultats, la variation du COD s'explique par plusieurs facteurs agissant simultanément dans le temps. Ainsi, la hausse du COD ne s'explique pas par un facteur isolé. Le modèle Reg-ARIMA (M2) et celui de la régression multiple (M1) ont expliqué respectivement 41 % et 26 % de la variance. Les variables ayant de l'influence significative sur les concentrations de COD percolant la couche d'humus sélectionnées par les deux modèles ensemble, étaient : les concentrations du COD et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les pluviollessivats, le pH de la percolation d'humus, le volume des pluviollessivats et la température. Par ailleurs, nos résultats sont en bon accord avec la cause générale largement défendue par les études des eaux de surface, qui est la diminution des niveaux de  $\text{SO}_4^{2-}$ , mais ont également mis en évidence la sensibilité du COD aux variations climatiques qui étaient un sujet de débat à propos de leur significativité.

D'après les modèles, la température a exercé un effet positif sur le COD à long terme et son taux de changement hebdomadaire expliquait significativement le taux de changement du COD. En revanche, les précipitations avaient une relation inverse avec le COD qui percole l'humus qui s'explique par un effet de dilution dans cette couche qui est le premier récepteur du sol à réagir aux événements pluvieux. Cette relation COD-précipitations bien que négative dans l'humus, n'implique pas nécessairement une relation positive entre les précipitations et les concentrations en COD transportés vers le lac. Au contraire, puisque la couche d'humus constitue un producteur du COD (qui est en hausse) et puisqu'elle est reconnue par sa grande implication dans les apports de COD transporté vers eaux de surfaces, elle est probablement de

plus en plus susceptible d'alimenter les lacs par des charges plus importantes de COD, suite à des événements pluvieux.

Parmi les contributions originales de cette étude, la focalisation sur cette couche qui représente une clé dans le problème de la hausse répandue du COD dans les lacs. En étant conscient que l'humus du sol forestier peut être influencé par le feuillage et les exsudats racinaires, ces deux facteurs font probablement partie de la variance non expliquée par les modèles. Tout de même, les questions abordées dans cette étude ont pu avoir des réponses quant à l'impact de la baisse de l'acidité et l'impact des variations climatiques et ont montré que ceux-ci ont des rôles très proches de point de vue performance dans les modèles.

### **3.2 Conclusion**

Nous concluons que bien que la diminution persistante des niveaux de sulfate entraîne toujours une augmentation du COD, les concentrations du COD répondent de manière significative à des températures plus élevées et, par conséquent, soulignent la possibilité d'une future augmentation du COD susceptibles de dépasser les niveaux préindustriels. Comme il était négativement lié aux précipitations, le stock de COD du sol peut être sujet à une déstabilisation du sol vers les eaux de surface en raison d'épisodes de précipitations plus élevés. Bien que cette étude, soit menée dans un seul bassin versant, elle a permis une meilleure compréhension de la variation du COD dans la percolation de l'humus qui alimente l'eau de surface via le transport hydrologique. Toutefois, les interprétations fournies sont relatives à la forêt boréale étudiée qui est celle du bassin du lac Clair, précédemment touché par des niveaux d'acidité élevées. De ce fait, nous recommandons donc une analyse similaire sur une échelle régionale, regroupant des sols de différents types et différents bassins versants.



## 4 REFERENCES

---

- Ågren, A., Buffam, I., Bishop, K., & Laudon, H. (2010). Modeling stream dissolved organic carbon concentrations during spring flood in the boreal forest: A simple empirical approach for regional predictions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 115(G1).
- Agriculture Canada Expert Committee on Soil Survey. (1987). The Canadian system of soil classification. 2nd ed. Agric. Can. Publ.1646, Ottawa.
- Akaike, H. (1998). Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. In *Selected papers of hirotugu akaike* (pp. 199-213). Springer, New York, NY.
- Almaraz, J. J., Mabood, F., Zhou, X., Gregorich, E. G., & Smith, D. L. (2008). Climate change, weather variability and corn yield at a higher latitude locale: Southwestern Quebec. *Climatic change*, 88(2), 187-197.
- Bellamy, P. H., Loveland, P. J., Bradley, R. I., Lark, R. M., & Kirk, G. J. (2005). Carbon losses from all soils across England and Wales 1978–2003. *Nature*, 437(7056), 245-248.
- Bertolet, B. L., Corman, J. R., Casson, N. J., Sebestyen, S. D., Kolka, R. K., & Stanley, E. H. (2018). Influence of soil temperature and moisture on the dissolved carbon, nitrogen, and phosphorus in organic matter entering lake ecosystems. *Biogeochemistry*, 139(3), 293-305.
- Borken, W., Ahrens, B., Schulz, C., & Zimmermann, L. (2011). Site-to-site variability and temporal trends of DOC concentrations and fluxes in temperate forest soils. *Global change biology*, 17(7), 2428-2443.
- Bouchard, A. (1997). Recent lake acidification and recovery trends in southern quebec,
- Braaten, H. F. V., de Wit, H. A., Larssen, T., & Poste, A. E. (2018). Mercury in fish from Norwegian lakes: the complex influence of aqueous organic carbon. *Science of the Total Environment*, 627, 341-348.
- Brooks, P. D., McKnight, D. M., & Bencala, K. E. (1999). The relationship between soil heterotrophic activity, soil dissolved organic carbon (DOC) leachate, and catchment-scale DOC export in headwater catchments. *Water Resources Research*, 35(6), 1895-1902.
- Camino-Serrano, M., Graf Pannatier, E., Vicca, S., Luysaert, S., Jonard, M., Ciais, P., ... & Janssens, I. A. (2016). Trends in soil solution dissolved organic carbon (DOC) concentrations across European forests. *Biogeosciences*, 13(19), 5567-5585.
- Clark, J. M., Bottrell, S. H., Evans, C. D., Monteith, D. T., Bartlett, R., Rose, R., ... & Chapman, P. J. (2010). The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics. *Science of the total environment*, 408(13), 2768-2775.
- Couture, S., Houle, D., & Gagnon, C. (2012). Increases of dissolved organic carbon in temperate and boreal lakes in Quebec, Canada. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(2), 361-371.
- Creed, I. F., Bergström, A. K., Trick, C. G., Grimm, N. B., Hessen, D. O., Karlsson, J., ... & Weyhenmeyer, G. A. (2018). Global change-driven effects on dissolved organic

matter composition: Implications for food webs of northern lakes. *Global change biology*, 24(8), 3692-3714.

- Davidson, E. A., & Janssens, I. A. (2006). Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature*, 440(7081), 165-173.
- De Wit, H. A., Mulder, J., Hindar, A., & Hole, L. (2007). Long-term increase in dissolved organic carbon in streamwaters in Norway is response to reduced acid deposition. *Environmental Science & Technology*, 41(22), 7706-7713.
- De Wit, H. A., Stoddard, J. L., Monteith, D. T., Sample, J. E., Austnes, K., Couture, S., ... & Evans, C. D. (2021). Cleaner air reveals growing influence of climate on dissolved organic carbon trends in northern headwaters. *Environmental Research Letters*. de Wit, H.
- Duarte, C. M., & Prairie, Y. T. (2005). Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO<sub>2</sub> emissions from aquatic ecosystems. *Ecosystems*, 8(7), 862-870.
- Duchesne, L., Ouimet, R., Camiré, C., & Houle, D. (2001). Seasonal nutrient transfers by foliar resorption, leaching, and litter fall in a northern hardwood forest at Lake Clair Watershed, Quebec, Canada. *Canadian Journal of Forest Research*, 31(2), 333-344. *econometric society*, pages 245–259.
- Erlandsson, M., Buffam, I., Fölster, J., Laudon, H., Temnerud, J., Weyhenmeyer, G. A., & Bishop, K. (2008). Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology*, 14(5), 1191-1198.
- Evans, C. D., Freeman, C., Cork, L. G., Thomas, D. N., Reynolds, B., Billett, M. F., ... & Norris, D. (2007). Evidence against recent climate-induced destabilisation of soil carbon from 14C analysis of riverine dissolved organic matter. *Geophysical Research Letters*, 34(7).
- Evans, C. D., Jones, T. G., Burden, A., Ostle, N., Zieliński, P., Cooper, M. D., ... & Freeman, C. (2012). Acidity controls on dissolved organic carbon mobility in organic soils. *Global Change Biology*, 18(11), 3317-3331.
- Evans, C. D., Monteith, D. T., & Cooper, D. M. (2005). Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental pollution*, 137(1), 55-71.
- Fang, C., & Moncrieff, J. B. (2001). The dependence of soil CO<sub>2</sub> efflux on temperature. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(2), 155-165.
- FAO (1998) World reference base for soil resources, vol vii. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 88 pp
- Freeman, C., Evans, C. D., Monteith, D. T., Reynolds, B., & Fenner, N. (2001). Export of organic carbon from peat soils. *Nature*, 412(6849), 785-785.
- Freeman, C., Fenner, N., Ostle, N. J., Kang, H., Dowrick, D. J., Reynolds, B., ... & Hudson, J. (2004). Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels. *Nature*, 430(6996), 195-198.
- Gómez, V., Maravall, A. (1998), Automatic Modeling Methods For Univariate Series, Working Paper 9808, Servicio de Estudios, Banco de España
- Hamed, K. H., & Rao, A. R. (1998). A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. *Journal of hydrology*, 204(1-4), 182-196.

- Hongve, D., Riise, G., & Kristiansen, J. F. (2004). Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes and drinking water—a result of increased precipitation?. *Aquatic sciences*, 66(2), 231-238.
- Houle, D., Bouffard, A., Duchesne, L., Logan, T., & Harvey, R. (2012). Projections of future soil temperature and water content for three southern Quebec forested sites. *Journal of Climate*, 25(21), 7690-7701.
- Houle, D., Couture, S., & Gagnon, C. (2010). Relative role of decreasing precipitation sulfate and climate on recent lake recovery. *Global biogeochemical cycles*, 24(4).
- Houle, D., Khadra, M., Marty, C., & Couture, S. (2020). Influence of hydro-morphologic variables of forested catchments on the increase in DOC concentration in 36 temperate lakes of eastern Canada. *Science of The Total Environment*, 747, 141539.
- Houle, D., Paquin, R., Camiré, C., Ouimet, R., & Duchesne, L. (1997). Response of the Lake Clair Watershed (Duchesnay, Quebec) to changes in precipitation chemistry (1988-1994). *Canadian Journal of Forest Research*, 27(11), 1813-1821.
- Hruska, J., Krám, P., McDowell, W. H., & Oulehle, F. (2009). Increased dissolved organic carbon (DOC) in Central European streams is driven by reductions in ionic strength rather than climate change or decreasing acidity. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4320-4326.
- Hudson, J. J., Dillon, P. J., & Somers, K. M. (2003). Long-term patterns in dissolved organic carbon in boreal lakes: the role of incident radiation, precipitation, air temperature, southern oscillation and acid deposition. *Hydrology and Earth System Sciences*, 7(3), 390-398.
- Hyndman, R. J., & Athanasopoulos, G. (2018). *Forecasting: principles and practice*. OTexts.
- Imtiaz, M. N., Paterson, A. M., Higgins, S. N., Yao, H., Couture, S., & Hudson, J. J. (2020). Dissolved organic carbon in eastern Canadian lakes: Novel patterns and relationships with regional and global factors. *Science of The Total Environment*, 726, 138400.
- Kerr, J. G., & Eimers, M. C. (2012). Decreasing soil water Ca<sup>2+</sup> reduces DOC adsorption in mineral soils: Implications for long-term DOC trends in an upland forested catchment in southern Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 427, 298-307.
- Kritzberg, E. S., Hasselquist, E. M., Škerlep, M., Löfgren, S., Olsson, O., Stadmark, J., ... & Laudon, H. (2020). Browning of freshwaters: Consequences to ecosystem services, underlying drivers, and potential mitigation measures. *Ambio*, 49(2), 375-390.
- Laudon, H., Köhler, S., & Buffam, I. (2004). Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern Sweden. *Aquatic Sciences*, 66(2), 223-230.
- Lawrence, G. B., & Roy, K. M. (2021). Ongoing increases in dissolved organic carbon are sustained by decreases in ionic strength rather than decreased acidity in waters recovering from acidic deposition. *Science of The Total Environment*, 766, 142529.
- Likens, G. E., Wright, R. F., Galloway, J. N., & Butler, T. J. (1979). Acid rain. *Scientific American*, 241(4), 43-51.

- Löfgren, S., Gustafsson, J. P., & Bringmark, L. (2010). Decreasing DOC trends in soil solution along the hillslopes at two IM sites in southern Sweden—Geochemical modeling of organic matter solubility during acidification recovery. *Science of the Total Environment*, 409(1), 201-210.
- Mann, H. B. (1945). Nonparametric tests against trend. *Econometrica : Journal of the*
- Marty, C., Duchesne, L., Couture, S., Gagnon, C., & Houle, D. (2021). Effects of climate and atmospheric deposition on a boreal lake chemistry: A synthesis of 36 years of monitoring data. *Science of The Total Environment*, 758, 143639.
- Meingast, K. M., Kane, E. S., Coble, A. A., Marcarelli, A. M., & Toczydlowski, D. (2020). Climate, snowmelt dynamics and atmospheric deposition interact to control dissolved organic carbon export from a northern forest stream over 26 years. *Environmental Research Letters*, 15(10), 104034.
- Meyer-Jacob, C., Michelutti, N., Paterson, A. M., Cumming, B. F., Keller, W. B., & Smol, J. P. (2019). The browning and re-browning of lakes: Divergent lake-water organic carbon trends linked to acid deposition and climate change. *Scientific reports*, 9(1), 1-10.
- Michalzik, B., Tipping, E., Mulder, J., Lancho, J. G., Matzner, E., Bryant, C. L., ... & Esteban, M. V. (2003). Modelling the production and transport of dissolved organic carbon in forest soils. *Biogeochemistry*, 66(3), 241-264.
- Moffat, A. J., Kvaalen, H., Solberg, S., & Clarke, N. (2002). Temporal trends in throughfall and soil water chemistry at three Norwegian forests, 1986–1997. *Forest Ecology and Management*, 168(1-3), 15-28.
- Moldan, F., Hruška, J., Evans, C. D., & Hauhs, M. (2012). Experimental simulation of the effects of extreme climatic events on major ions, acidity and dissolved organic carbon leaching from a forested catchment, Gårdsjön, Sweden. *Biogeochemistry*, 107(1), 455-469.
- Monteith, D. T., Stoddard, J. L., Evans, C. D., De Wit, H. A., Forsius, M., Høgåsen, T., ... & Vesely, J. (2007). Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature*, 450(7169), 537-540.
- Ouranos (2015). Vers l'adaptation. Synthèse des connaissances sur les changements climatiques au Québec. Ouranos Montréal, Québec
- Prairie, Y. T., Bird, D. F., & Cole, J. J. (2002). The summer metabolic balance in the epilimnion of southeastern Quebec lakes. *Limnology and Oceanography*, 47(1), 316-321.
- Qualls, R. G., & Haines, B. L. (1991). Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Science Society of America Journal*, 55(4), 1112-1123.
- Reed, D. E., Dugan, H. A., Flannery, A. L., & Desai, A. R. (2018). Carbon sink and source dynamics of a eutrophic deep lake using multiple flux observations over multiple years. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 285-292.
- Régnière, J., 1996. Generalized approach to landscape-wide seasonal forecasting with
- Régnière, J., St-Amant, R., 2007. Stochastic simulation of daily air temperature and precipitation from monthly normals in North America north of Mexico. *Int. J. Biometeorol.* 51, 415–430.

- Ritson, J. P., Graham, N. J. D., Templeton, M. R., Clark, J. M., Gough, R., & Freeman, C. (2014). The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies: A UK perspective. *Science of the Total Environment*, 473, 714-730.
- Roehm, C. L., Prairie, Y. T., & Del Giorgio, P. A. (2009). The pCO<sub>2</sub> dynamics in lakes in the boreal region of northern Québec, Canada. *Global biogeochemical cycles*, 23(3).
- Rouhani, S., Schaaf, C. L., Huntington, T. G., & Choate, J. (2021). Simulation of Dissolved Organic Carbon Flux in the Penobscot Watershed, Maine. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 21(2), 256-270.
- Roulet, N., & Moore, T. R. (2006). Browning the waters. *Nature*, 444(7117), 283-284.
- SanClements, M. D., Fernandez, I. J., Lee, R. H., Roberti, J. A., Adams, M. B., Rue, G. A., & McKnight, D. M. (2018). Long-term experimental acidification drives watershed scale shift in dissolved organic matter composition and flux. *Environmental science & technology*, 52(5), 2649-2657.
- Sawicka, K., Monteith, D. T., Vanguelova, E. I., Wade, A. J., & Clark, J. M. (2016). Fine-scale temporal characterization of trends in soil water dissolved organic carbon and potential drivers. *Ecological indicators*, 68, 36-51.
- Sawicka, K., Rowe, E. C., Evans, C. D., Monteith, D. T., Vanguelova, E. I., Wade, A. J., & Clark, J. M. (2017). Modelling impacts of atmospheric deposition and temperature on long-term DOC trends. *Science of the Total Environment*, 578, 323-336.
- Sen, P.K. (1968). Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *Journal of the American Statistical Association* 63, 1379-1389
- Thrane, J. E., Hessen, D. O., & Andersen, T. (2014). The absorption of light in lakes: negative impact of dissolved organic carbon on primary productivity. *Ecosystems*, 17(6), 1040-1052.
- Worrall, F., Harriman, R., Evans, C. D., Watts, C. D., Adamson, J., Neal, C., ... & Stevens, P. (2004). Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes. *Biogeochemistry*, 70(3), 369-402.
- Yagouti, A., Boulet, G., Vincent, L., Vescovi, L., & Mekis, E. (2008). Observed changes in daily temperature and precipitation indices for southern Québec, 1960–2005. *Atmosphere-Ocean*, 46(2), 243-256.
- Zhang, J., Hudson, J., Neal, R., Sereda, J., Clair, T., Turner, M., ... & Hesslein, R. (2010). Long-term patterns of dissolved organic carbon in lakes across eastern Canada: Evidence of a pronounced climate effect. *Limnology and Oceanography*, 55(1), 30-42.
- Zuur, A. F., Ieno, E. N., Walker, N. J., Saveliev, A. A., & Smith, G. M. (2009). *Mixed effects models and extensions in ecology with R* (Vol. 574). New York: Springer

## 5 ANNEXE

---

Cette annexe présente les résultats de l'analyse des données de chute de litière mesurés d'avril à novembre durant la période 1997-2018. Un modèle de régression a été estimé et l'hypothèse nulle du test de significativité du coefficient de la chute de litière est la suivante :

$H_0$  : La somme totale de chute de litière durant la période Avril-Novembre de l'année  $x$  n'a pas de l'influence sur la moyenne annuelle des concentrations de COD à la couche d'humus de l'année  $x+1$ .

La Figure A1 présente le résultat de régression linéaire des concentrations de COD à la percolation de l'humus en fonction de la chute de litière.

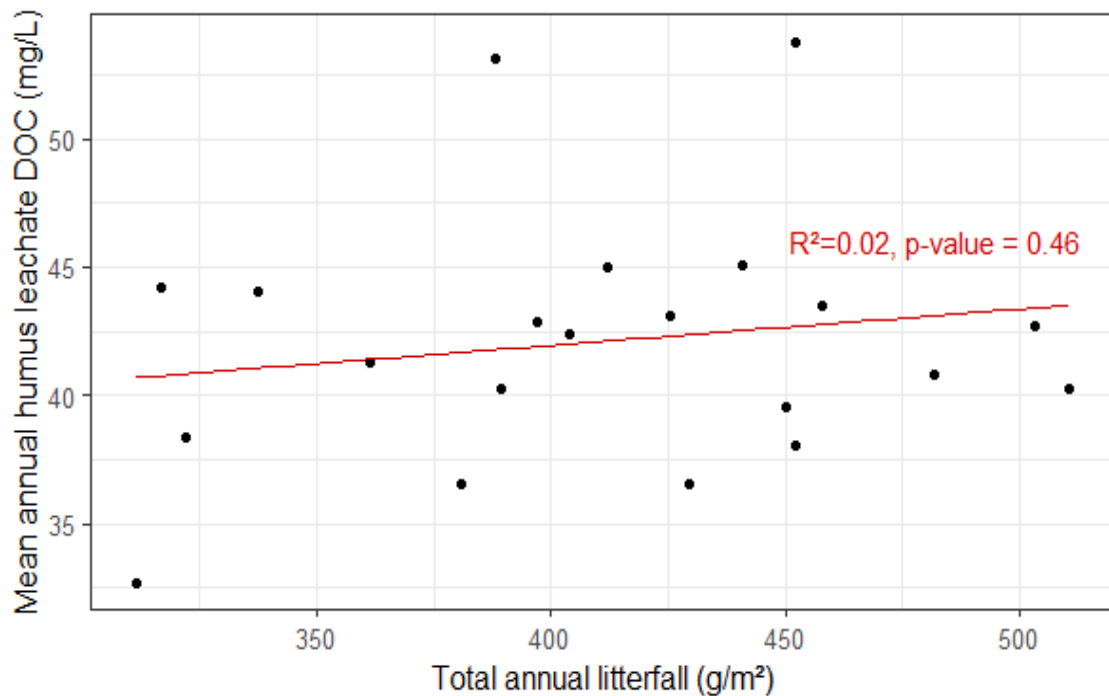


Figure A1: Régression linéaire des concentrations annuelles moyennes de  $DOC_{OL}$  en fonction de la chute de litière annuelle totale de 1997 à 2018