

UDK/UDC: 543.272.31:556.53(282)(497.451.1)

Prejeto/Received: 12.02.2021

Izvirni znanstveni članek – *Original scientific paper*

Sprejeto/Accepted: 08.04.2021

DOI: [10.15292/acta.hydro.2021.03](https://doi.org/10.15292/acta.hydro.2021.03)

Objavljeno na spletu/Published online: 30.04.2021

## REŽIMI IZNOŠOV NITRATNEGA DUŠIKA (NO<sub>3</sub>-N) NA PODLAGI MERITEV S KRATKIM ČASOVNIM KORAKOM NA POREČJU VODOTOKA KUZLOVEC

### NITRATE NITROGEN (NO<sub>3</sub>-N) EXPORT REGIMES BASED ON HIGH-FREQUENCY MEASUREMENTS IN THE KUZLOVEC STREAM CATCHMENT

Klaudija Sapač<sup>1,\*</sup>, Nejc Bezak<sup>1</sup>, Andrej Vidmar<sup>1</sup>, Simon Rusjan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani, Jamova 2, Ljubljana, Slovenija

#### Izvleček

V prispevku je predstavljena določitev režimov iznosa nitratnega dušika (NO<sub>3</sub>-N) s porečja vodotoka Kuzlovec med padavinskimi dogodki z različnimi metodami: razmerjem koeficientov variacije koncentracije NO<sub>3</sub>-N in pretoka ( $CV_C/CV_Q$ ), naklonom premice skozi točke logaritmov pretoka in koncentracij ( $b$ ), obeh omenjenih kazalnikov hkrati ter relativne spremembe koncentracije NO<sub>3</sub>-N med dogodkom ( $Crs$ ). Količine NO<sub>3</sub>-N med padavinskimi dogodki namreč po predhodnih ocenah predstavljajo kar 30 % celotne iznesene količine NO<sub>3</sub>-N s porečja, časovno pa padavinski dogodki predstavljajo zgolj 10 % časa. Režime smo opredelili kot kemostatične (koncentracija se s pretokom ne spreminja) in kemodinamične (koncentracija se s pretokom spreminja), slednje pa dodatno še na režim spiranja in redčenja. V analizo je bilo vključenih 43 padavinskih dogodkov iz obdobja april 2018–april 2020, za katere smo razpolagali z 20-minutnimi podatki meritev koncentracije in pretoka. Vsi kazalniki so pokazali, da se porečje z vidika iznosa NO<sub>3</sub>-N glede na spremembo pretoka različno odzove in da je pretežen kemodinamični odziv s pogostejšo prisotnostjo spiranja. Morebitno povezanost raznolikosti režimov z obdobjem leta smo preverili z neparametričnim statističnim Wilcoxonovim testom. Za nobenega od kazalnikov nismo ugotovili statistično značilne razlike med sezonama, smo pa s podrobnejšo analizo kazalnika  $CV_C/CV_Q$  ugotovili, da je zelo verjetno povezan s sezonsko spremenljivostjo lastnosti padavin in posledično hidroloških razmer. V prihodnje bi bilo zato smiselno v raziskavo dodatno vključiti tudi spremenljivke, s katerimi opišemo lastnosti padavin in hidroloških razmer na porečju.

Ključne besede: nitratni dušik (NO<sub>3</sub>-N), režim iznosa, razmerje koncentracija–pretok, Wilcoxonov test.

#### Abstract

In the paper, the determination of nitrate nitrogen (NO<sub>3</sub>-N) export regimes from the Kuzlovec catchment during rainfall events is presented employing various determination methods: the ratio of coefficient of variation of NO<sub>3</sub>-N concentration and discharge ( $CV_C/CV_Q$ ), the slope of the regression line to the points of concentration and discharge logarithms ( $b$ ), both mentioned indices together, and the relative change of the NO<sub>3</sub>-N concentration during the event ( $Crs$ ). According to previous analyses, the amount of exported NO<sub>3</sub>-N during rainfall events comprises approx. 30% of the total export amount, while from a temporal point of view, rainfall

---

\*Stik / Correspondence: [klaudija.sapac@fgg.uni-lj.si](mailto:klaudija.sapac@fgg.uni-lj.si)

© Sapač K. et al.; Vsebina tega članka se sme uporabljati v skladu s pogoji [licence Creative Commons Priznanje avtorstva – Nekomercialno – Deljenje pod enakimi pogoji 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

© Sapač K. et al.; This is an open-access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution – NonCommercial – ShareAlike 4.0 Licence](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

events represent only 10% of the time. Export regimes were identified as chemostatic (concentration does not change with discharge) and chemodynamic (concentration changes with discharge). The latter were further divided into dilution and flushing regimes. 43 rainfall events from the period April 2018–April 2020 were included in the analysis. For these events, high-frequency data of 20-minute intervals were available for concentration and discharge. All applied indices showed that the catchment responds differently from a concentration-discharge perspective and that chemodynamic behaviour is predominant, with flushing most frequently prevalent. A possible seasonal connection with regime diversity was tested using the non-parametric, statistical Wilcoxon test. A statistically significant difference was not found for any of the indices. Nevertheless, a detailed analysis of  $CV_C/CV_Q$  revealed that the ratio is likely related to seasonal variability in rainfall characteristics and consequently to the hydrological conditions in the catchment. Hence, it would be of great importance to include data about rainfall and hydrological properties in future studies.

Keywords: nitrate nitrogen (NO<sub>3</sub>-N), export regime, concentration–discharge relationship, Wilcoxon test.

## 1 Uvod

Dušik (N) je ključni element za vsa živa bitja in hkrati limitirajoči element, saj v obliki N<sub>2</sub>, v kateri med drugim predstavlja 78 % ozračja, ni dostopen živim bitjem (Likens in Bormann, 2013). Dušik se znotraj dušikovega kroga, ki se prepleta med kopenskimi in vodnimi ekosistemi, z različnimi procesi pretvarja v dostopnejše oblike. Voda je medij, ki uravnava transport snovi znotraj neke opazovane enote (npr. porečja) kot tudi vnos (npr. padavine) in iznos (npr. vodna erozija). V vodnih okoljih lahko dušikove spojine razdelimo na raztopljeni organski dušik, organski dušik v delcih in raztopljeni anorganski dušik. Slednjega nadalje delimo na amonij (NH<sub>4</sub>), nitrit (NO<sub>2</sub>) in nitrat (NO<sub>3</sub>). V hidroloških in biogeokemijskih študijah prevladujejo opazovanja nitrata zaradi njegove topnosti in mobilnosti v vodnem okolju (Judd et al., 2007; Rusjan in Vidmar, 2017; van Verseveld et al., 2008). Čeprav tudi nitrit uvrščamo med dobro topne oblike dušika, je ta za razliko od nitrata manj obstojen (Wieben et al., 2013), poleg tega so koncentracije nitrata v naravnih vodah zanemarljivo nizke.

Sprva so bila opazovanja in meritve koncentracij snovi v vodi, kot je nitrat, usmerjena v zagotavljanje in vrednotenje kakovosti vode, danes pa ti podatki služijo tudi za odkrivanje novih znanj (Aubert et al., 2016) in podporo razumevanju poti stekanja vode (Exner-Kittridge et al., 2016), napovedovanju odzivov porečja z vidikov sproščanja in zadrževanja snovi (Rusjan in Vidmar, 2017) ter določanju virov snovi (Bernal et al., 2006). K temu je močno

prispeval predvsem razvoj merske opreme, ki omogoča časovno zvezne meritve kakovosti vode (Pellerin et al., 2016), s katerimi je mogoče opazovati časovno zelo dinamične procese na porečju (Likens in Bormann, 2013). Kljub temu tovrstne meritve še ne morejo nadomestiti točnejših, laboratorijskih meritev, ki jih je treba izvajati vsaj za dodatno kontrolo terenskih meritev.

Da bi razumeli in posledično izboljšali napovedovanje odzivov porečij z vidika zadrževanja in sproščanja hranil in drugih snovi, ki so topne v vodi, je pomembno ovrednotiti in opredeliti režime iznosov hranil s porečja (Musolf et al., 2015). Režimi iznosov hranil se nanašajo na časovne spremembe koncentracij ali iznosa snovi (v našem primeru nitratnega dušika NO<sub>3</sub>-N) glede na časovne spremembe pretoka. Bierozza et al. (2018) so režime iznosov, glede na to, ali je med časovno spremenljivostjo koncentracij in pretokom pozitivna ali negativna zveza oziroma se koncentracija s pretokom ne spreminja, razdelili na spiranje (angl. *flushing*), redčenje (angl. *dilution*) in kemostatični režim (angl. *chemostatic*). V literaturi najdemo različne metode določanja režimov iznosov, ki temeljijo na povezavi pretok–koncentracija (C-Q), povezavi iznos–pretok, koeficientu variacije pretoka in koncentracije ter časovni neenakosti pretoka in koncentracije. Raziskave, ki razpolagajo z dolgimi nizi podatkov, temeljijo večinoma na diskretnem vzorčenju (14-dnevno, mesečno), s katerim ne moremo zajeti časovne dinamike iznosa snovi (Duncan et al., 2017b). Z uporabo meritev s kratkim časovnim korakom pa lahko pridobimo pomembne

informacije za boljše razumevanje oblikovanja odtoka in kemizma vode (Kirchner et al., 2004).

V prispevku želimo na podlagi podatkov meritev koncentracije in pretoka s kratkim časovnim korakom (20 minut) opredeliti režime iznosov NO<sub>3</sub>-N s porečja vodotoka Kuzlovec med padavinskimi dogodki. Duncan et al. (2017a) so namreč pokazali, da rezultati analiz povezav med pretoki in koncentracijami NO<sub>3</sub>-N z uporabo meritev s kratkim časovnim korakom niso vedno konsistentni z rezultati analiz na podlagi tedenskih vzorčenj. Uporabili smo različne metode: naklon premice logQ-logC (*b*), razmerje med koeficientoma variacije koncentracije in pretoka ( $CV_C/CV_Q$ ) ter kombinacijo obeh naštetih. Na podlagi rezultatov smo preverili še, ali glede na režime iznosov NO<sub>3</sub>-N s pretežno gozdnatega porečja obstajajo sezonske razlike. Ker je porečje vodotoka Kuzlovec zaradi prevladujoče rabe tal v obliki gozda opredeljeno kot naravno porečje, bodo rezultati tega prispevka služili kot osnova za primerjave z raziskavami na porečjih, kjer je vnos snovi dodatno pogojen s človekovimi dejavnostmi (Lewis et al., 1999; Rodríguez-Blanco et al., 2018).

## 2 Metode

### 2.1 Opis območja

Za določitev režimov iznosa NO<sub>3</sub>-N s porečja smo izbrali manjši vodotok Kuzlovec, dolžine 1,3 km, ki drenira vodo s pretežno gozdnatega območja (70 ha). Izbrano porečje je del večjega eksperimentalnega porečja reke Gradaščice, ki je bilo predmet številnih raziskav s področja poplavne varnosti (Bezak et al., 2013) ter erozije in transporta sedimentov (Bezak et al., 2017, 2015; Rusjan et al., 2014). Teren na porečju je strm z najvišjimi nadmorskimi višinami na povirnem delu čez 840 m, ki se spusti do višine okoli 394 m (slika 1, desno). Povprečna nadmorska višina znaša 631 m, povprečni naklon pa 52 %, pri čemer najstrmejši deli znašajo več kot 100 %. Rabo tal v več kot 90 % predstavlja gozd, sledijo trajni travniki s 7-odstotnim deležem (slika 1, levo). Preostali delež površine je uvrščen med naslednje rabe tal, pri čemer nobena od naštetih ne presega 1 % površine: odprto zemljišče s posebnim rastlinskim pokrovom,

drevesa in grmičevje, pozidano in sorodno zemljišče, njive, kmetijska zemljišča v zaraščanju in neobdelana kmetijska zemljišča (MKGP, 2018).

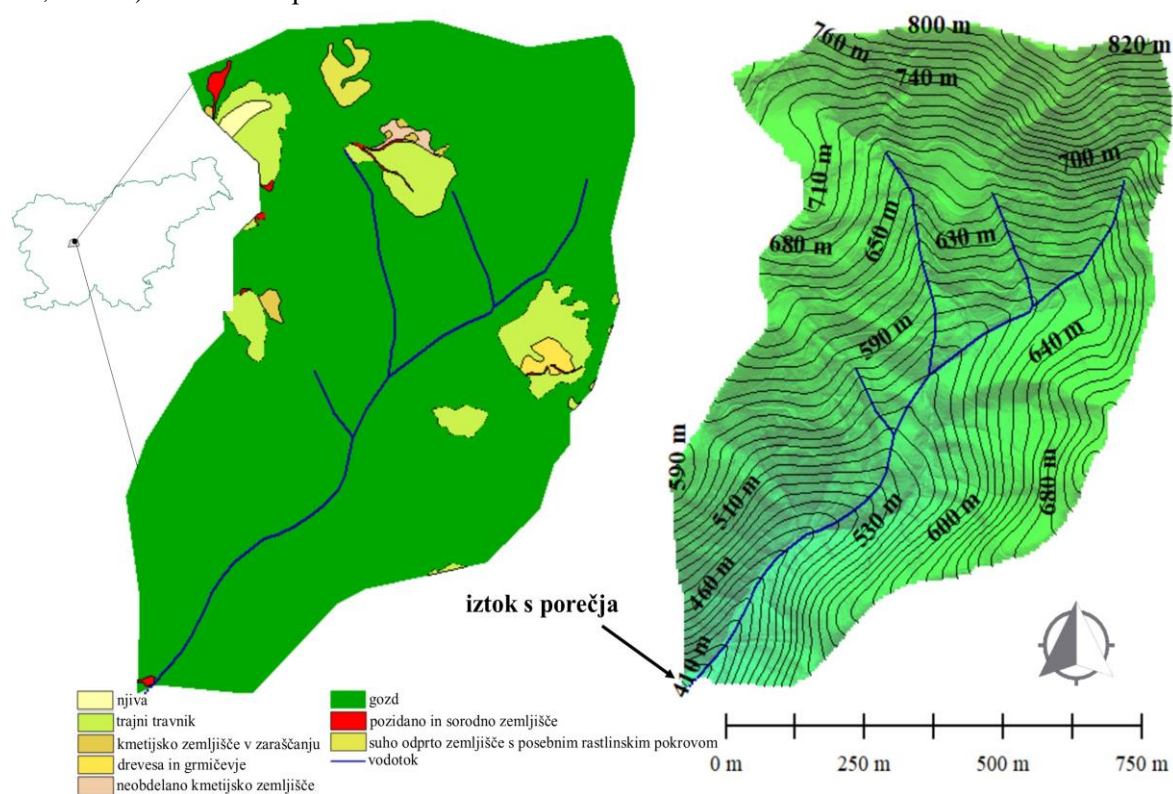
V dvoletnem obdobju meritev april 2018–april 2020 smo zabeležili 2.795 mm padavin, od tega v letu 2019 1.656 mm. Bezak et al. (2013) so v predhodni analizi ocenili povprečno letno količino padavin na 1600–1800 mm, kar je primerljivo z našimi meritvami. Velika večina padavin v obravnavanem obdobju je padla v obliki dežja, medtem ko je bilo snega le za vzorec. Podatke o snegu in snežni odeji smo povzeli po samodejni postaji ARSO Ljubljana-Bežigrad, kjer je bila v istem obdobju izmerjena primerljiva skupna količina padavin, in sicer so snežne padavine zabeležili v 26 dnevih, višina snežne odeje pa je znašala 13 cm (ARSO, 2020a). Povprečna letna temperatura v letu 2019 je znašala 10,2 °C.

### 2.2 Podatki

Na porečju je bila v okviru projekta SedAlp (2012–2015) nameščena merska oprema za spremljanje količine, trajanja in lastnosti padavin, iznosa sedimentov in hidroloških razmer (Bezak et al., 2013). V letih 2018 in 2019 smo mersko mrežo posodobili z opremo za časovno zvezno spremljanje koncentracij NO<sub>3</sub>-N in vlažnosti tal (Sapač et al., 2020). V prispevku smo uporabili podatke meritev iz obdobja april 2018–april 2020. Podatke o koncentracijah NO<sub>3</sub>-N smo pridobili z meritvami z multiparametrsko sondo Hydrolab MS5, ki koncentracije določi na podlagi ionsko-selektivnega tipala, poleg tega pa omogoča spremljanje tudi drugih fizikalno-kemijskih parametrov, kot so temperatura, pH, slanost, električna prevodnost, skupna količina raztopljenih trdnih snovi in motnost (OTT, 2020). Tipala smo redno, vsakih 14 dni ali vsaj enkrat na mesec, umerjali skladno z navodili proizvajalca, da smo zagotavljali ustrezno kakovost meritev. Za umerjanje smo uporabljali standardne raztopine za pH, električno prevodnost in koncentracije NO<sub>3</sub>-N. Tipalo za meritve koncentracij NO<sub>3</sub>-N smo zamenjali na približno pol leta, saj je tipalo ionsko selektivno in se s časom izrabi, to pa lahko vpliva na kakovost podatkov. Umerjanje tipal in menjavo tipal smo izvajali v kontroliranih razmerah v prostorih UL FGG na

Hajdrihovi 28 v Ljubljani, saj se po navodilih proizvajalca temperatura med umerjanjem tipala za NO<sub>3</sub>-N ne sme spremeniti za več kot 0,2 °C. Postopek umerjanja je relativno zamuden in od uporabnika zahteva zbranost ter natančno sledenje navodilom proizvajalca. Točnost meritev ionsko selektivnega NO<sub>3</sub>-N tipala znaša ±5 % z natančnostjo meritev 0,01 mg/L-N. Tipalo deluje v medijih s koncentracijami NO<sub>3</sub>-N med 0 in 100 mg/L in v globinah do 15 m (OTT, 2020). Vrednosti koncentracij NO<sub>3</sub>-N smo kontrolirali z laboratorijskimi analizami vzorcev, ki smo jih na terenu odvzeli ob vsakokratnem vzdrževanju opreme in pobiranju podatkov na porečju. Za analizo odvzetih vzorcev smo uporabili spektrofotometer HACH DR1900. Dodatno kontrolo meritev z multiparametrsko sondo smo naredili s primerjavo z uradnimi podatki Agencije RS za okolje, ki na vodotokih Gradaščica (Dvor) in dolvodno na Malem Grabnu (Dolgi most) nekajkrat letno opravlja meritve vsebnosti dušikovih spojin (ARSO, 2020b). Vrednosti pretokov smo določili

na podlagi meritev gladine vode s tlačnim senzorjem, nameščenim na iztoku s porečja, natančneje na območju zapolnjene hudourniške pregrade s stabilnim merskim profilom. Tlačni senzor je pred mehanskimi poškodbami zaščiten s PVC cevjo, ki je fiksno pritrjena in obenem omogoča, da je senzor po vsakem vzdrževanju ali pobiranju podatkov nameščen na isti višini, kar je ključnega pomena za zagotavljanje kakovostnih hidroloških podatkov in njihovo medsebojno primerjavo ter analizo. V neposredni bližini je nameščena tudi multiparametrsko sonda. Za obe spremljivki smo uporabili podatke s časovnim korakom 20 minut. Vrednosti pretokov smo iz višin vode preračunali s pomočjo enačbe pretočne krivulje. Pretočno krivuljo smo določili na podlagi ročnih meritev, ki smo jih v času višjih vod opravljali z akustičnim Dopplerjevim merilnikom hitrosti vode, v času nizkih vod pa z merilnikom Flo-Tracer, ki deluje na principu razredčenja sledila.



**Slika 1:** Območje porečja vodotoka Kuzlovec s prikazom rabe tal (levo) in nadmorskih višin terena (desno). Meritve koncentracij NO<sub>3</sub>-N in pretokov se izvajajo na iztoku s porečja (označeno s puščico).

**Figure 1:** Area of the Kuzlovec catchment with land use (left) and terrain elevations (right). Measurements of NO<sub>3</sub>-N concentration and discharge are taken at the outlet of the catchment (marked with an arrow).

### 2.3 Zasnova raziskave

Trajanje oziroma obdobje posameznega padavinskega dogodka smo opredelili na podlagi časovnih podatkovnih nizov o padavinah na porečju in količini padavin. Prvi pogoj pri tem je bil, da je kumulativno padlo vsaj 10 mm padavin. Ta mejnik smo uporabili na podlagi vedenja o vrednostih dnevne evapotranspiracije, ki v obravnavanem obdobju niso bile višje od 6 mm (ARSO, 2020c), in literature, saj so tako merilo za analizo padavinskih dogodkov uporabili tudi Huebsch et al. (2014). Dva zaporedna padavinska dogodka smo med seboj ločili s šesturnim obdobjem brez padavin, kar je odraz hitrega odziva hudourniškega porečja na padavine, ki se kaže v hitrem naraščanju in upadanju hidrograma (slika 2). V obdobju april 2018–april 2020 smo zabeležili 83 takih dogodkov, od katerih smo v analizo režimov iznosov NO<sub>3</sub>-N vključili 43 dogodkov, za katere smo imeli vse potrebne podatke (slika 2, rumeni kvadratki).

Opredelitve režimov iznosov temeljijo na analizi časovnih vrst pretoka in koncentracije NO<sub>3</sub>-N. Vendar pa v literaturi lahko najdemo več načinov določitve režimov iznosa. Eden najpogosteje uporabljenih načinov je določitev naklona prilegajoče se premice parom točk logaritmov koncentracij (log C) in logaritmov pretokov (log Q). Diagrami točk koncentracija–pretok (C-Q) so najpogosteje linearni, če uporabimo logaritemske osi, kar nakazuje na dejstvo, da med spremenljivkama obstaja potenčna zveza (Godsey et al., 2009):  $C = aQ^b$ , kjer sta  $a$  in  $b$  konstanti,  $C$  in  $Q$  pa koncentracija in pretok. Eksponent  $b$  predstavlja naklon premice logaritmov točk C-Q. Pozitivni naklon ( $b > 0$ ) nakazuje na spiranje hranila s porečja, negativni naklon ( $b < 0$ ) na njegovo redčenje oziroma zadrževanje na porečju, vrednosti  $b = 0$  pa kažejo, da se porečje obnaša kemostatično, kar pomeni, da se koncentracija ne spremeni kljub spremembi pretoka (Godsey et al., 2009). V prispevku smo dodatno preverili, ali je izračunani naklon premice  $b$  statistično značilen, pri čemer smo upoštevali stopnjo zaupanja  $\alpha = 0,05$ . Na ta način preverimo, ali med spremenljivkama obstaja statistično značilna linearna povezava.

Drugi način določitve je z izračunom koeficientov variacije koncentracije (CV<sub>C</sub>) in pretoka (CV<sub>Q</sub>)

oziroma njenega razmerja. Koeficient variacije izračunamo kot razmerje med standardnim odklonom in srednjo vrednostjo. S to metodo so Thompson et al. (2011) spremenljivost koncentracij glede na pretok opredelili relativno, pri čemer so Barros et al. (2020) za opredelitev režimov uporabili kriterij, pri katerem so  $CV_C/CV_Q \leq 0,5$  opredelili kot kemostatični režim,  $CV_C/CV_Q \geq 0,5$  pa kot kemodinamični režim. Thompson et al. (2011) namreč menijo, da je uporaba naklona premice lahko zavajajoča v primerih, ko ni korelacije med koncentracijo in pretokom ( $b = 0$ ), saj to ne pomeni nujno majhnih sprememb koncentracije.

Musolff et al. (2015) so zato uporabili oba omenjena kazalnika, njune vrednosti pa so interpretirali na podlagi diagrama, kjer so na navpični osi prikazani nakloni  $b$ , na vodoravni osi pa razmerja koeficientov variacij. Pri vrednostih razmerja koeficientov variacije  $CV_C/CV_Q \ll 1$  lahko govorimo o iznosu snovi, do katerega pride primarno zaradi spremembe v pretoku, gre torej za kemostatični režim iznosa (Thompson et al., 2011). Skladno z metodologijo, uporabljeno v Musolff et al. (2015), smo režime določili tudi v tem prispevku. Slednji so dogodke z vrednostjo razmerja  $CV_C/CV_Q > 1$  opredelili kot kemodinamične, saj je relativna sprememba koncentracij bistveno višja od spremenljivosti pretoka, kar kaže na visoko reaktivnost snovi (Basu et al., 2010).

Poleg omenjenih kazalnikov smo v prispevku režime iznosa NO<sub>3</sub>-N s porečja opredelili še na podlagi relativne spremembe koncentracije  $C_{rs}$  (Butturini et al., 2006):

$$C_{rs} [\%] = 100 \cdot \frac{C_k - C_b}{C_{max}}, \quad (1)$$

kjer so  $C_k$  koncentracija NO<sub>3</sub>-N pri konici pretoka,  $C_b$  koncentracija pri baznem odtoku,  $C_{max}$  pa najvišja izmerjena koncentracija. Kot  $C_b$  smo določili vrednost na začetku padavinskega dogodka.  $C_{rs}$  lahko zavzame vrednosti med  $-100$  in  $100$ , pri čemer negativne vrednosti kažejo na redčenje snovi, pozitivne vrednosti pa na spiranje snovi s porečja.

### 2.4 Statistične metode

Ker je kroženje dušika v okolju pogojeno s sezonskimi biogeokemijskimi razmerami, smo

posamezne dogodke glede na obdobje v letu razvrstili v dve sezoni, in sicer v obdobje mirovanja (13. september–26. marec), ki ga v grobem lahko opišemo kot jesen in zimo, in obdobje vegetacije (27. marec–12. september), ki mu v grobem pripadata pomlad in poletje. Obdobji smo določili na podlagi podatkov o indeksu listne površine (Čotar et al., 2018; Ogris et al., 2018) in z uporabo metodologije, predstavljene v Zhang et al. (2003). Za izračunane kazalnike režimov iznosov smo z neparametričnim statističnim Wilcoxonovim testom vsote rangov (poznani tudi pod imenom test Mann Whitney U) preverili, ali čas dogodka (fenološka faza gozda) vpliva na to, do kakšnega režima iznosa NO<sub>3</sub>-N s porečja bo prišlo med padavinskim dogodkom. V praksi se Wilcoxonov test uporablja, ko predpostavke (najpogosteje predpostavka o normalni porazdelitvi vzorca) za t-test niso izpolnjene. S tem testom preverjamo ničelno hipotezo, da za dve naključno izbrani vrednosti X in Y iz dveh populacij velja, da je verjetnost  $X > Y$  enaka verjetnosti  $Y > X$  (Gotway et al., 1994). Preverjamo torej, ali imata primerjani skupini enako mediano.

## 2.5 Negotovosti raziskave

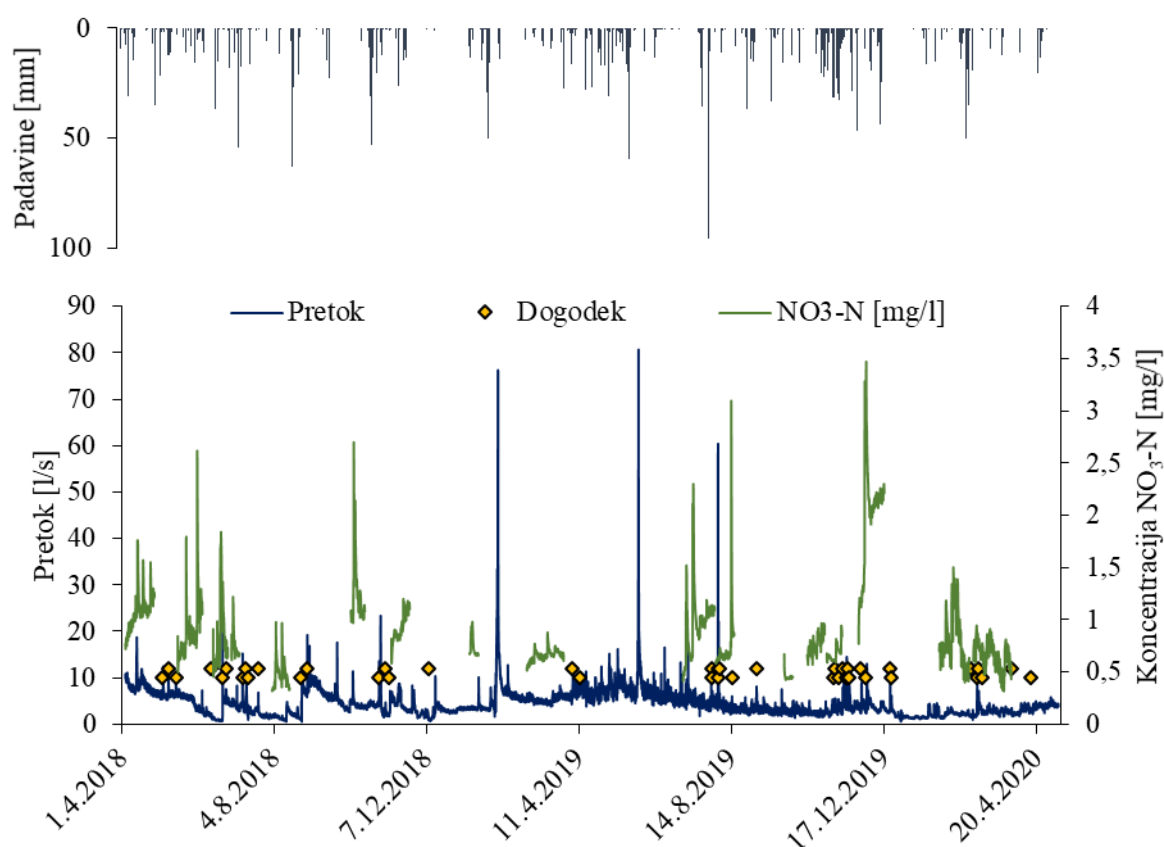
V dvoletnem obdobju meritev smo zabeležili 83 padavinskih dogodkov, ki so ustrezali vnaprej določenim kriterijem. Zaradi tehničnih težav z mersko opremo in odsotnosti multiparametrskе sonde s terena v času umerjanja in nizkih temperatur, ki bi lahko povzročile poškodbe na instrumentu, je vzorec dogodkov, vključenih v analizo, zožen na 43. Izpad posameznih podatkov o dogodkih lahko predstavlja tveganje za izgubo dragocenih informacij, ki jih z upoštevanimi podatki morda nismo zajeli (npr. dogodki z redko pojavnostjo z vidika hidroloških in/ali meteoroloških razmer), kar pa ne vpliva na opredelitev režima iznosa NO<sub>3</sub>-N posameznega dogodka. Ne glede na to se bodo v prispevku predstavljene raziskave nadaljevale tudi v prihodnje, kar bo zmanjšalo negotovost glede prevladujočih režimov iznosov NO<sub>3</sub>-N s porečja.

## 3 Rezultati in razprava

### 3.1 Analiza osnovnih meritev

Iznos hranil, ki ga sprožijo padavinski dogodki, lahko predstavlja pomemben delež celotne iznesene količine glede na njihovo trajanje (Baker in Showers, 2019; Oeurng et al., 2010). Z upoštevanjem povprečne vrednosti iznosov NO<sub>3</sub>-N med padavinskimi dogodki (slika 2, rumeni kvadratki) med aprilom 2018 in aprilom 2020 (0,43 g/min) ugotovimo, da bi bil iznos enak 0,6 kg/ha, pri čemer so padavinski dogodki skupaj trajali 75 dni. Za ostali čas v obdobju (656 dni), ki ni bil vključen med padavinske dogodke, smo upoštevali povprečne iznose glede na razmere v času baznega odtoka (0,13 g/min). Izračunali smo, da bi skupni iznos znašal 1,6 kg/ha. Iznosi med padavinskimi dogodki na porečju vodotoka Kuzlovec, ki so skupaj trajali 10 % časa, tako v masni bilanci predstavljajo pribl. 30 % celotne iznesene količine NO<sub>3</sub>-N.

Med analiziranimi dogodki je v povprečju padlo 28,1(±19,9) mm padavin, z razponom od 10 mm do 95 mm. Povprečni dogodek je trajal dobrih 1000(±813) min, najdaljši je trajal 3400 min, najkrajši pa 380 min (preglednica 1). Med dogodki se je pretok spreminjal med 0,5 l/s in 75,9 l/s, s povprečno vrednostjo 6,3(±6,0) l/s. Koncentracije in iznosi NO<sub>3</sub>-N med padavinskimi dogodki so bili višji kot med baznim odtokom, in sicer se je koncentracija spreminjala med 0,4 in 3,5 mg/l, povprečno pa je dosegla vrednost 1,1(±0,5) mg/l (preglednica 1). V času baznega odtoka je bila povprečna koncentracija 0,9(±0,5) mg/l, vendar pa smo opazili razlike med sezonama, saj so bile povprečne koncentracije NO<sub>3</sub>-N v obdobju mirovanja (1,1(±0,6) mg/l) višje kot v obdobju vegetacije (0,8(±0,2) mg/l). Porazdelitev pretokov v analiziranem obdobju je zaradi hudourniških lastnosti vodotoka Kuzlovec levo asimetrična s povprečnim pretokom 4,5 l/s. Večji del leta prevladujejo nizki pretoki, vendar se med padavinskimi dogodki lahko pretoki povečajo tudi za več kot 15-krat. Najvišja izmerjena pretoka smo zabeležili 29. maja 2019 (80,6 l/s) in 3. februarja 2019 (75 l/s).



**Slika 2:** Dnevne padavine (zgoraj), pretok in koncentracije NO<sub>3</sub>-N na porečju vodotoka Kuzlovec med aprilom 2018 in aprilom 2020. Z rumenimi kvadrati so označeni začetki analiziranih dogodkov.

**Figure 2:** Daily precipitation (above), discharge, and NO<sub>3</sub>-N concentration in the Kuzlovec catchment between April 2018 and April 2020. Yellow squares represent the start of the analysed rainfall events.

**Preglednica 1:** Osnovne statistične informacije o padavinskih dogodkih, upoštevanih v analizah.

**Table 1:** Basic statistical information about the rainfall events included in the analyses.

	Padavine [mm]	Trajanje dogodka [min]	Pretok [l/s]	Koncentracija NO <sub>3</sub> -N [mg/l]	Iznos NO <sub>3</sub> -N [g/min]
<b>Povprečje</b>	28,1	1257	6,3	1,1	0,43
<b>Mediana</b>	21	1120	5,1	0,9	0,32
<b>Standardni odklon</b>	19,9	813	6,0	0,5	0,42
<b>Minimum</b>	10,0	380	0,5	0,4	0,025
<b>Maksimum</b>	95,0	3400	75,9	3,5	4,12

### 3.2 Določitev režimov iznosa NO<sub>3</sub>-N

Razmerje  $CV_C/CV_Q$  opisuje relativno varianco koncentracij NO<sub>3</sub>-N glede na varianco pretoka. Glede na ta kazalnik so izstopali štirje dogodki (4, 21, 26, 41) (preglednica 2, slika 3), kjer je izračunano razmerje preseglo vrednost 1. Za te

dogodke so bile značilne bistvene spremembe koncentracij glede na spremembe pretoka med dogodkom, kar kaže na kemodinamične razmere (Basu et al., 2010). Pri ostalih dogodkih so bile vrednosti manjše od 1. Od tega je bilo razmerje  $CV_C/CV_Q$  pri več kot polovici dogodkov (24

dogodkov) nižje od vrednosti 0,5, ki so jo Barros et al. (2020) določili kot ločnico med kemodinamičnim in kemostatičnim režimom, kar pomeni, da sta režima iznosov NO<sub>3</sub>-N s porečja vodotoka Kuzlovec glede na ta kriterij približno enakovredno zastopana ne glede na sezono, v kateri se je dogodek zgodil.

Naklon premice med točkami logC-logQ je bil pri 12 od 43 dogodkov negativen, kar nakazuje na režim redčenja pri teh dogodkih (preglednica 2). 10 od teh dogodkov se je zgodilo v spomladansko-poletnem obdobju (obdobju vegetacije), dva pa v obdobju mirovanja vegetacije (jesensko-zimski čas). Absolutni najvišji naklon (-0,84) je bil izračunan pri dogodku 27. julija 2019, ko je v treh urah padlo 18,6 mm padavin. Sledijo dogodki z najvišjim pozitivnim naklonom med spremembo koncentracije in spremembo pretoka (0,62–0,70), med katerimi je bilo izrazito spiranje NO<sub>3</sub>-N. Dogodki so se zgodili 6. marca 2020, 14. maja 2018 in 21. decembra 2019. Pri 70 % dogodkov je bil naklon statistično značilen (p-vrednost < 0,05), kar pomeni, da se spremembe neodvisne spremenljivke (pretoka) odražajo v spremembah odvisne spremenljivke, tj. koncentracije (preglednica 2). Nadalje smo dogodke kategorizirali glede na režim iznosa NO<sub>3</sub>-N s porečja še z vidika upoštevanja obeh prej omenjenih kazalnikov hkrati, kot so predlagali (Musolff et al., 2015). 25 dogodkov (58,1 %) je s to metodo izkazalo režim spiranja NO<sub>3</sub>-N s porečja. Dogodke s 13. junija 2018, 28. julija 2019 in 2. septembra 2019 lahko kategoriziramo kot dogodke z visoko reaktivnostjo, dogodek s 6. marca 2020 pa celo kot dogodek, pri katerem je iznos pogojen s pragom (npr. z erozijo tal) (slika 3). Za te dogodke je značilno, da je koeficient variacije koncentracije NO<sub>3</sub>-N višji od koeficienta variacije pretoka. Sedem dogodkov, kjer je bil naklon manjši od 0,2 in razmerje koeficientov variacij manjše od 0,3, je izkazalo kemostatični režim, kar pomeni, da se koncentracija med dogodkom ni bistveno spremenila glede na

spremembe pretoka. Tudi s tem kazalnikom je bil režim razredčenja med dogodki najmanj prisoten, saj smo ga opredelili za 11-krat (25,6 %).

Relativna sprememba koncentracije med padavinskim dogodkom ( $C_{rs}$ ) je bila negativna samo pri dveh dogodkih, in sicer pri zaporednih dogodkih, ki sta se zgodila 2. in 3. avgusta 2019 (preglednica 2). Samo na podlagi tega kazalnika bi tako sklepali, da je do režima razredčenja prišlo le pri 5 % dogodkov. Pri dveh dogodkih glede na ta kazalnik ni prišlo do spremembe koncentracije ( $C_{rs} = 0$ ), kar glede na naravo izračuna kazalnika (enačba 1) pomeni, da je bila koncentracija pri konici pretoka enaka kot koncentracija na začetku dogodka. Ostale dogodke (91 %) smo na podlagi pozitivnih vrednosti  $C_{rs}$  uvrstili med dogodke z režimom spiranja.

### 3.3 Kategorizacija dogodkov glede na obdobje

S statističnim dvostranskim Wilcoxonovim testom za vsote rangov smo za vse tri uporabljene kazalnike preverili, ali obstaja statistično značilna razlika ( $\alpha = 0,05$ ) med vrednostmi kazalnika, določenega za dogodke v obdobju vegetacije (pomlad, poletje) in v obdobju mirovanja (jesen, zima), (slika 4). Ugotovili smo, da med vrednostmi kazalnikov  $b$ ,  $CV_C/CV_Q$  in  $C_{rs}$  ni statistično značilnih razlik med obdobjem vegetacije in obdobjem mirovanja (p-vrednost > 0,05). Najbližjo vrednost stopnji zaupanja (p-vrednost = 0,055) smo sicer dobili v primeru razmerij koeficientov korelacije, razlog za to bi lahko bile razlike v lastnostih padavinskih dogodkov. Padavine so namreč v obdobju vegetacije (poleti) intenzivnejše in trajajo krajši čas kot v obdobju mirovanja (slika 5), kar se nato odraža tudi na pretoku. Višje konice pretokov, do katerih pride zaradi večje količine padavin v krajšem času, so vzrok za višje vrednosti standardnega odklona, zaradi česar je  $CV_Q$  višji kot v primeru manj intenzivnih in dlje časa trajajočih dogodkih, kjer konice pretokov niso tako ekstremne.

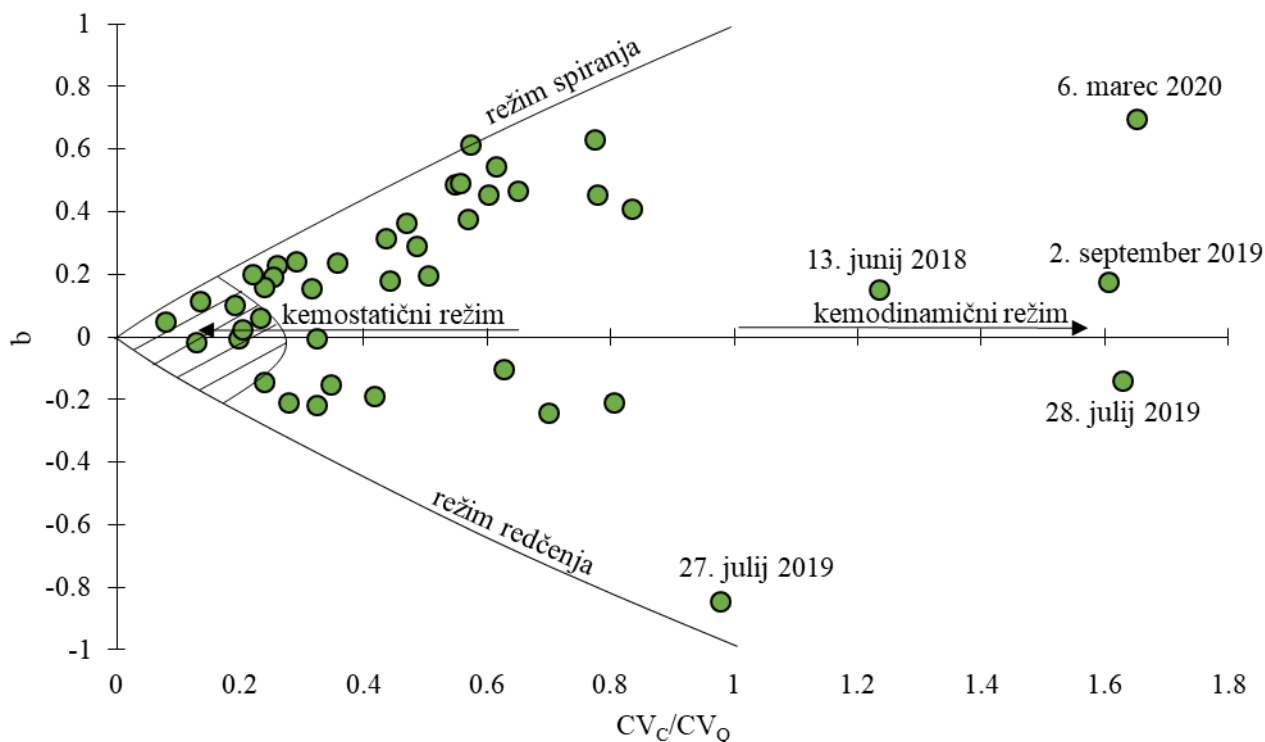


**Preglednica 2:** Vrednosti kazalnikov za določitev režimov iznosa NO<sub>3</sub>-N s porečja vodotoka Kuzlovec med padavinskimi dogodki april 2018–april 2020. Osenčeni dogodki so iz obdobja vegetacije, ostali dogodki pa iz obdobja mirovanja.

**Table 2:** Values of indexes for determination of NO<sub>3</sub>-N regimes from Kuzlovec catchment during rainfall events in the period April 2018–April 2020. The shadowed events are from vegetation periods, the other events are from dormancy periods.

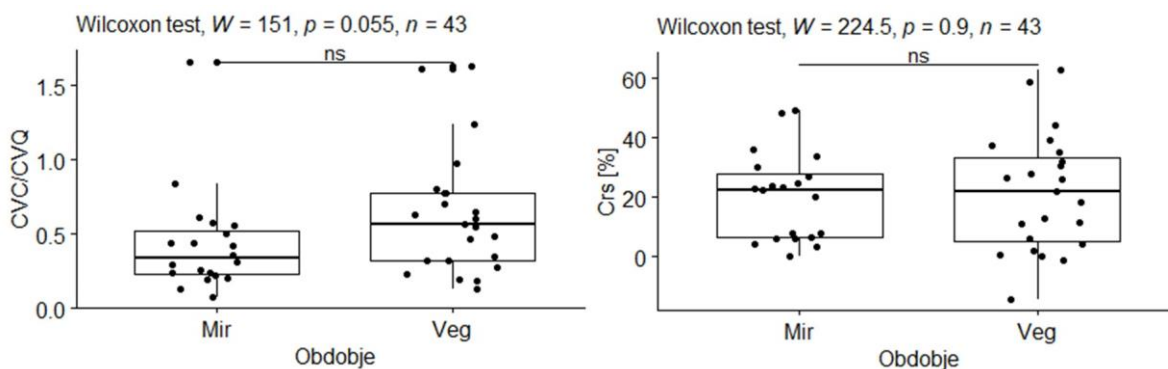
Dogodek	Začetek	Konec	b	CV <sub>d</sub> /CV <sub>Q</sub>	Crs [%]
1	4. 05. 2018 08:20	4. 05. 2018 15:20	0,38*	0,57	39,20
2	8. 05. 2018 20:20	9. 05. 2018 05:40	0,46*	0,60	30,57
3	14. 05. 2018 22:00	15. 05. 2018 10:20	0,63*	0,77	27,74
4	13. 06. 2018 05:00	13. 06. 2018 07:00	0,15	1,23	34,82
5	22. 06. 2018 00:20	22. 06. 2018 13:00	0,37*	0,47	44,20
6	25. 06. 2018 00:40	25. 06. 2018 10:20	-0,10	0,63	0,44
7	8. 07. 2018 17:40	8. 07. 2018 17:40	0,06	0,23	37,20
8	10. 07. 2018 23:20	12. 07. 2018 03:00	0,46*	0,78	58,45
9	13. 07. 2018 02:20	13. 07. 2018 08:40	-0,01	0,32	2,07
10	21. 07. 2018 15:20	21. 07. 2018 20:20	-0,15	0,35	18,03
11	25. 08. 2018 09:40	26. 08. 2018 16:20	0,23*	0,26	31,78
12	30. 08. 2018 18:40	31. 08. 2018 00:40	0,47*	0,65	62,86
13	28. 10. 2018 02:00	30. 10. 2018 04:20	0,32*	0,43	36,06
14	2. 11. 2018 10:20	3. 11. 2018 04:40	0,10*	0,19	0,00
15	5. 11. 2018 20:00	6. 11. 2018 11:40	0,05*	0,08	6,14
16	7. 12. 2018 23:40	8. 12. 2018 08:40	-0,19*	0,42	3,29
17	1. 02. 2019 08:40	3. 02. 2019 02:40	0,12*	0,13	22,32
18	5. 04. 2019 07:40	5. 04. 2019 18:20	0,49*	0,55	25,94
19	10. 04. 2019 19:40	12. 04. 2019 06:20	0,29*	0,48	11,36
20	27. 07. 2019 21:20	28. 07. 2019 00:00	-0,84*	0,98	0,00
21	28. 07. 2019 06:40	29. 07. 2019 00:40	-0,14	1,63	21,71
22	2. 08. 2019 10:00	2. 08. 2019 13:00	-0,21	0,28	4,27
23	2. 08. 2019 19:40	3. 08. 2019 02:40	-0,22*	0,32	-14,35
24	3. 08. 2019 15:20	3. 08. 2019 15:40	-0,02	0,13	-1,41
25	13. 08. 2019 19:40	14. 08. 2019 04:40	0,00	0,20	12,61
26	2. 09. 2019 23:40	3. 09. 2019 05:40	0,18	1,61	26,48
27	5. 11. 2019 00:40	6. 11. 2019 02:20	0,24*	0,36	19,97
28	6. 11. 2019 09:20	7. 11. 2019 02:40	0,15*	0,31	7,93
29	8. 11. 2019 20:00	9. 11. 2019 12:20	0,20*	0,50	26,78
30	12. 11. 2019 04:40	13. 11. 2019 20:00	0,19*	0,25	23,27
31	15. 11. 2019 12:00	16. 11. 2019 07:20	0,16*	0,24	7,66
32	16. 11. 2019 20:20	17. 11. 2019 07:00	0,02*	0,20	6,41
33	17. 11. 2019 16:00	18. 11. 2019 05:00	-0,15	0,24	3,94
34	27. 11. 2019 15:00	28. 11. 2019 12:00	0,24*	0,29	22,70
35	1. 12. 2019 17:40	2. 12. 2019 18:40	0,20*	0,22	24,68
36	21. 12. 2019 09:00	21. 12. 2019 23:00	0,62*	0,57	49,09
37	22. 12. 2019 06:40	22. 12. 2019 18:40	0,18*	0,44	6,05
38	25. 02. 2020 20:00	26. 02. 2020 16:40	0,41*	0,83	29,92
39	1. 03. 2020 05:40	2. 03. 2020 00:40	0,55*	0,61	48,01
40	2. 03. 2020 14:00	4. 03. 2020 05:00	0,49*	0,56	33,65
41	6. 03. 2020 01:20	6. 03. 2020 13:40	0,70*	1,65	23,63
42	30. 03. 2020 06:40	30. 03. 2020 17:00	-0,24*	0,70	5,88
43	14. 04. 2020 08:20	14. 04. 2020 14:40	-0,21	0,80	10,79

\*statistično značilen naklon s stopnjo zaupanja  $\alpha = 0,05$



**Slika 3:** Graf kazalnikov  $b$  in  $CV_c/CV_Q$  za določitev režimov iznosov  $\text{NO}_3\text{-N}$  na podlagi metodologije Musolff et al. (2015).

**Figure 3:** Plot of indexes  $b$  and  $CV_c/CV_Q$  for determining  $\text{NO}_3\text{-N}$  regimes based on the methodology presented by Musolff et al. (2015).



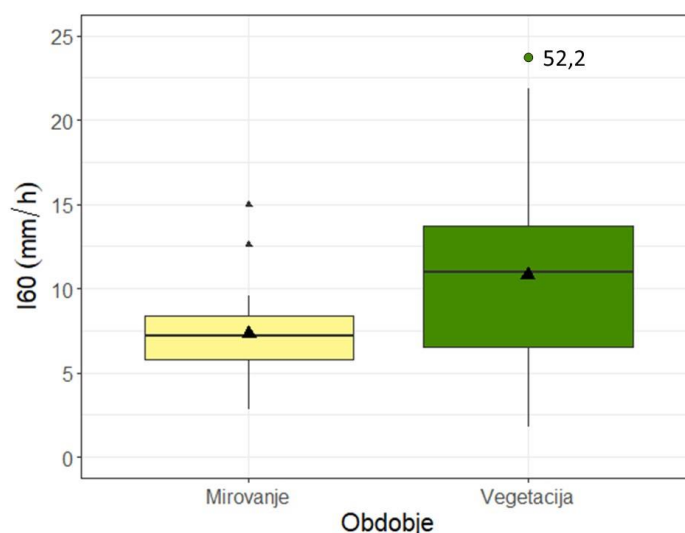
**Slika 4:** Rezultati Wilcoxonovega statističnega testa, s katerim smo preverili, ali obstaja med vrednostmi kazalnikov  $CV_c/CV_Q$  (levo) in  $Crs$  (desno) glede na obdobje leta, v katerem se dogodek zgodi, statistično značilna razlika.  $W$  podaja vrednost Wilcoxonove statistike.

**Figure 4:** Results of the Wilcoxon statistical test if there are statistically significant differences in values  $CV_c/CV_Q$  (left) and  $Crs$  (right) related to the time of the year when the event occurred.  $W$  gives the value of Wilcoxon statistics.

Ne glede na to, da z vidika režimov iznosa snovi s porečja sezonskost ni bila eksplicitno zaznana, pa je študija časov zakasnitve pretoka in iznosa snovi (Sapač et al., 2020) pokazala, da so časi zakasnitve v obdobju vegetacije oziroma v spomladansko-poletnem obdobju krajši kot v obdobju mirovanja oziroma jesensko-zimskem obdobju. Slednje potrjuje domnevo o vplivu sezonske raznolikosti padavin na oblikovanje hidrogramov odtoka in posledično na časovno dinamiko koncentracij NO<sub>3</sub>-N v vodotoku. Šraj et al. (2010) so namreč v študiji vplivov oblike hietograma na modelirani hidrogram odtoka ugotovili, da se čas od centroida hietograma do konice pretoka daljša, če so padavine daljše. Dodatno pa so ugotovili povezavo tudi med časom pojava najvišje intenzitete padavin in časom konice pretoka. Na obravnavanem porečju vodotoka Kuzlovec, kjer poglavito rabo tal predstavlja gozd, rezultati tako dodatno kažejo, da ima vloga sezonske raznolikosti lastnosti padavin izrazitejšo vlogo v primerjavi z vlogo vegetacije (prestrezanje padavin) pri upočasnjevanju padavinskega odtoka. Rusjan in Vidmar (2017) sta v raziskavi na porečju gozdnatega porečja Padež zaznala sezonske razlike v količinah iznesenega raztopljenega anorganskega dušika, vendar so njuni zaključki temeljili na

mesečnih vsotah, zato ugotovitve niso neposredno primerljive z iznosi oziroma dinamiko iznosov samo med padavinskimi dogodki. Ne glede na to pa sta sezonske spremembe iznosov prav tako pripisala predvsem spremenljivim hidrološkim razmeram. Duncan et al. (2017a), ki so primerjali povezave med koncentracijami in pretoki tako na podlagi meritev s kratkim časovnim korakom kot na podlagi občasnih vzorčenj, so ugotovili, da ugotovitve analiz niso vedno konsistentne, dodatno pa so analize na podlagi meritev s kratkim časovnim korakom pokazale, da v obdobju rasti vegetacije režimi iznosov NO<sub>3</sub>-N s porečja variirajo.

Ne glede na ugotovitve te in podobnih študij, kjer so bili uporabljeni podatki kakovosti vode, pridobljeni z meritvami s kratkim časovnim korakom, so dolgi podatkovni nizi večinoma diskretnih podatkov še vedno neprecenljivi (Burt et al., 2011). Za izboljšanje fizikalnega razumevanja časovne dinamike NO<sub>3</sub>-N so namreč pomembni tako dolgi nizi z manjšo frekvenco meritev kot nizi podatkov s krajšo frekvenco zajema, saj so Dupas et al. (2016) pokazali, da so prvi pomembni predvsem za odkrivanje trendov, drugi pa za opredelitev dogodkov z najvišjimi iznosi.



**Slika 5:** Najvišje 60-minutne intenzitete padavin ( $I_{60}$ ) med padavinskimi dogodki glede na fenološko fazo za 83 padavinskih dogodkov. Najvišja vrednost v obdobju vegetacije ni prikazana v merilu.

**Figure 5:** Maximum 60-minute rainfall intensities ( $I_{60}$ ) during two phenological phases. The maximum value of the vegetation period is not shown in scale.

#### 4 Zaključki

V prispevku smo analizirali iznose NO<sub>3</sub>-N s porečja vodotoka Kuzlovec, ki je del večjega eksperimentalnega porečja vodotoka Gradaščice. Glavni cilj analize je bil opredeliti režime iznosov med padavinskimi dogodki, med katerimi se je po naši oceni v obravnavanem obdobju izneslo okoli 30 % celoletne količine dušika v nitratu. Za določitev režimov smo uporabili tri v literaturi najpogosteje uporabljane metode za analize sprememb koncentracije snovi v vodotoku glede na spremembe pretoka, tj. naklon regresijske premice parom točk  $\log Q - \log C$  (označeno kot  $b$ ), razmerje koeficientov variacij koncentracije in pretoka ( $CV_C/CV_Q$ ) in relativno spremembo koncentracije ( $Crs$ ) med padavinskim dogodkom. Kljub pogostosti uporabe omenjenih metod pa je njihova celovita analiza na ravni padavinskih dogodkov novost.

Glede na kazalnik  $Crs$  je za porečje značilen izrazit režim spiranja hranila s porečja (95 %), kar glede na naravo izračuna pomeni, da so koncentracije NO<sub>3</sub>-N ob konici pretoka višje kot na začetku dogodka. Podobno smo ugotovili tudi glede na naklon  $b$ , s katerim smo režim redčenja (negativen  $b$ ) izračunali za 30 % dogodkov. S samostojno rabo  $CV_C/CV_Q$  z mejnikom 0,2 med kemodinamičnimi in kemostatičnimi dogodki je slabih 70 % izkazalo kemodinamični režim. Podrobnejša, hkratna analiza kazalnikov  $CV_C/CV_Q$  in  $b$  pa je razkrila, da je pogostost režima spiranja 58 %, razredčenje se je zgodilo pri 25,6 % dogodkov. Celovita analiza kaže, da je režim spiranja NO<sub>3</sub>-N na porečju vodotoka Kuzlovec pogosteje prisoten, vendar pa še zdaleč ne prevladujoč, kar kaže na kompleksnost in raznolikost procesov, ki se na porečju odvijajo. Za jasnejšo sliko bomo zato z meritvami nadaljevali tudi v prihodnje, da bomo pridobili čim večji vzorec podatkov za analize in tako zajeli najrazličnejše hidrometeorološke razmere, do katerih lahko pride na porečju. Dodatna analiza, s katero smo preverili, ali med režimi, opisanimi z omenjenimi kazalniki, obstaja statistično značilna razlika glede na čas dogodka (faza vegetacije, faza mirovanja), ni pokazala razlik. Ne glede na to pa kazalnik  $CV_C/CV_Q$  nakazuje razlike med sezonama (p-vrednost blizu  $\alpha = 0,05$ ), ki pa so najverjetneje

posledica odzivnosti porečja na dogodke z različnimi lastnostmi padavin (npr. intenzitete) in/ali hidroloških razmer v porečju (npr. predhodne namočenosti). Zato bi bilo treba prihodnje raziskave režimov iznosa snovi s porečja usmeriti tudi v analize povezav s spremenljivkami, s katerimi opišemo lastnosti padavinskih dogodkov ter predhodnih hidroloških razmer na porečju. Tovrstni izsledki bi lahko služili za razvoj in testiranje modelskih orodij ter podporo upravljanju predvsem netočkovnih virov dušika na porečjih, kar je še posebej pomembno na območjih, kjer je vnos dušika povečan v primerjavi z naravnimi porečji (npr. kmetijska, urbana območja).

#### Zahvala

Raziskava je potekala v sklopu doktorske naloge, ki sta jo finančno podprla Agencija RS za raziskovalno dejavnost v okviru financiranja prve avtorice po programu usposabljanja mladih raziskovalcev in v okviru raziskovalnega programa P2-0180 Vodarstvo in geotehnika ter Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport, Urad za UNESCO v okviru sofinanciranja programa IHP.

#### Viri

ARSO. (2020a). Arhiv opazovanih in merjenih meteoroloških podatkov po Sloveniji. <http://www.meteo.si/met/sl/archive/> (Pridobljeno 8. julija 2020).

ARSO (2020b). Arhivski podatki: kakovost voda. <https://www.arso.gov.si/vode/podatki/> (Pridobljeno 20. julija 2020).

ARSO. (2020c). Referenčna evapotranspiracija in padavine samodejnih postaj (dnevni podatki od leta 2017)

[https://meteo.arso.gov.si/met/sl/agromet/data/arhiv\\_etp/](https://meteo.arso.gov.si/met/sl/agromet/data/arhiv_etp/) (Pridobljeno 20. decembra 2020).

Aubert, A. H., Thrun, M. C., Breuer, L., Ultsch, A. (2016). Knowledge discovery from high-frequency stream nitrate concentrations: Hydrology and biology contributions. *Scientific Reports*. 6, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep31536>.

Baker, E. B., Showers, W. J. (2019). Hysteresis analysis of nitrate dynamics in the Neuse River, NC. *Science of Total Environment* 652: 889–899. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.254>.

- Barros, C. A. P. d., Tiecher, T., Ramon, R., Santos, D. R. do., Bender, M. A., Evrard, O., Ayrault, S., Minella, J. P. G. (2020). Investigating the relationships between chemical element concentrations and discharge to improve our understanding of their transport patterns in rural catchments under subtropical climate conditions. *Science of Total Environment* 748, 141345. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141345>.
- Basu, N. B., Destouni, G., Jawitz, J. W., Thompson, S. E., Loukinova, N. V., Darracq, A., Zanardo, S., Yaeger, M., Sivapalan, M., Rinaldo, A., Rao, P. S. C. (2010). Nutrient loads exported from managed catchments reveal emergent biogeochemical stationarity. *Geophysical Research Letters* 37, 1–5. <https://doi.org/10.1029/2010GL045168>.
- Bernal, S., Butturini, A., Sabater, F. (2006). Inferring nitrate sources through end member mixing analysis in an intermittent Mediterranean stream. *Biogeochemistry* 81, 269–289. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-9041-7>.
- Bezak, N., Rusjan, S., Fijavž, M.K., Mikoš, M., Šraj, M. (2017). Estimation of suspended sediment loads using copula functions. *Water* 9. <https://doi.org/10.3390/w9080628>.
- Bezak, N., Rusjan, S., Petan, S., Sodnik, J., Mikoš, M. (2015). Estimation of soil loss by the WATEM/SEDEM model using an automatic parameter estimation procedure. *Environmental Earth Sciences* 74, 5245–5261. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4534-0>.
- Bezak, N., Šraj, M., Rusjan, S., Kogoj, M., Vidmar, A., Sečnik, M., Brilly, M., Mikoš, M. (2013). Primerjava Dveh Sosednjih Eksperimentalnih Hudourniških Porečij: Kuzlovec in Mačkov Graben = Comparison Between Two Adjacent Experimental Torrential Watersheds: Kuzlovec and Mačkov Graben. *Acta Hydrotechnica* 45, 85–97.
- Bieroza, M. Z., Heathwaite, A. L., Bechmann, M., Kyllmar, K., Jordan, P. (2018). The concentration-discharge slope as a tool for water quality management. *Science of Total Environment* 630, 738–749. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.256>.
- Burt, T. P., Howden, N. J. K., Worrall, F., McDonnell, J. J. (2011). On the value of long-term, low-frequency water quality sampling: Avoiding throwing the baby out with the bathwater. *Hydrological Processes* 25, 828–830. <https://doi.org/10.1002/hyp.7961>.
- Butturini, A., Gallart, F., Latron, J., Vazquez, E., Sabater, F. (2006). Cross-site comparison of variability of DOC and nitrate c-q hysteresis during the autumn-winter period in three Mediterranean headwater streams: A synthetic approach. *Biogeochemistry* 77, 327–349. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-0711-7>.
- Čotar, K., Pehani, P., Veljanovski, T. (2018). Leaf Area Index, MODIS MCD15A3, obdobje 2002–2016.
- Duncan, J. M., Band, L. E., Groffman, P. M. (2017a). Variable nitrate concentration–discharge relationships in a forested watershed. *Hydrological Processes* 31, 1817–1824. <https://doi.org/10.1002/hyp.11136>.
- Duncan, J. M., Welty, C., Kemper, J. T., Groffman, P.M., Band, L.E. (2017b). Dynamics of nitrate concentration-discharge patterns in an urban watershed. *Water Resources Research* 53, 7349–7365. <https://doi.org/10.1002/2017WR020500>.
- Dupas, R., Jomaa, S., Musolff, A., Borchardt, D., Rode, M. (2016). Disentangling the influence of hydroclimatic patterns and agricultural management on river nitrate dynamics from sub-hourly to decadal time scales. *Science of Total Environment* 571, 791–800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.05>.
- Exner-Kittridge, M., Strauss, P., Blöschl, G., Eder, A., Saracevic, E., Zessner, M. (2016). The seasonal dynamics of the stream sources and input flow paths of water and nitrogen of an Austrian headwater agricultural catchment. *Science of Total Environment* 542, 935–945. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.15>.
- Godsey, S. E., Kirchner, J.W., Clow, D. W. (2009). Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrological Processes* 23, 1844–1864. <https://doi.org/10.1002/hyp.7315>.
- Gotway, C. A., Helsel, D. R., Hirsch, R. M. (1994). *Statistical Methods in Water Resources*. Technometrics 36, 323. <https://doi.org/10.2307/1269385>.
- Huebsch, M., Fenton, O., Horan, B., Hennessy, D., Richards, K.G., Jordan, P., Goldscheider, N., Butscher, C., Blum, P. (2014). Mobilisation or dilution? Nitrate response of karst springs to high rainfall events. *Hydrology and Earth System Sciences* 18, 4423–4435. <https://doi.org/10.5194/hess-18-4423-2014>.
- Judd, K. E., Likens, G. E., Groffman, P. M. (2007). High nitrate retention during winter in soils of the Hubbard Brook Experimental Forest. *Ecosystems* 10, 217–225. <https://doi.org/10.1007/s10021-007-9027-x>.
- Kirchner, J. W., Feng, X., Neal, C., Robson, A. J. (2004). The fine structure of water-quality dynamics: The (high-frequency) wave of the future. *Hydrological Processes* 18, 1353–1359. <https://doi.org/10.1002/hyp.5537>.

- Lewis, W. M., Melack, J. M., McDowell, W. H., McClain, M., Richey, J. E. (1999). Nitrogen yields from undisturbed watersheds in the Americas. *Biogeochemistry* 46, 149–162. <https://doi.org/10.1007/BF01007577>.
- Likens, G. E., Bormann, F. H. (2013). *Biogeochemistry in a Forested Ecosystem*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7810-2>.
- MKGP. (2018). Grafični podatki RABA za celo Slovenijo. Ministrstvo za kmetijstvo gozdarstvo in prehrano. <https://rkg.gov.si/vstop/> (Pridobljeno 6. maja 2019).
- Musloff, A., Schmidt, C., Selle, B., Fleckenstein, J. H. (2015). Catchment controls on solute export. *Advances in Water Resources* 86, 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2015.09.026>.
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J. M. (2010). Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Science of Total Environment* 409, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.006>.
- Ogris, N., Kobler, A., Čotar, K., Pehani, P., Veljanovski, T. (2018). VegX–Vegetacijski indeksi v Sloveniji, spletna aplikacija in interaktivna karta. <https://www.zdravgozd.si/projekti/vegx/> (Pridobljeno 15. maja 2020)
- OTT. (2020). Hydrolab MS5 - Multiparameter Mini Sonde. <https://www.ott.com/products/water-quality-2/hydrolab-ms5-multiparameter-mini-sonde-57/> (Pridobljeno 15. maja 2019)
- Pellerin, B. A., Stauffer, B. A., Young, D. A., Sullivan, D. J., Bricker, S. B., Walbridge, M. R., Clyde, G. A., Shaw, D. M. (2016). Emerging Tools for Continuous Nutrient Monitoring Networks: Sensors Advancing Science and Water Resources Protection. *Journal of the American Water Resources Association* 52, 993–1008. <https://doi.org/10.1111/1752-1688.12386>.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., Arias, R., Taboada-Castro, M. T. (2018). Inter- and Intra-Annual Variability of Nitrogen Concentrations in the Headwaters of the Mero River. V: Amanullah, K. (ur.), Fahad, S. (ur.). *Nitrogen in Agriculture*. Croatia, Rijeka, IntechOpen: 3–16. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69996>.
- Rusjan, S., Mikoš, M., Bezak, N. (2014). Vodna erozija v porečju Gradaščice. *Ujma* 21, 79–84.
- Rusjan, S., Vidmar, A. (2017). The role of seasonal and hydrological conditions in regulating dissolved inorganic nitrogen budgets in a forested catchment in SW Slovenia. *Science of Total Environment* 575, 1109–1118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.178>.
- Sapač, K., Vidmar, A., Bezak, N., Rusjan, S. (2020). Lag Times as Indicators of Hydrological Mechanisms Responsible for NO<sub>3</sub> -N Flushing in a Forested Headwater Catchment. *Water* 12: 1092. <https://doi.org/10.3390/w12041092>.
- Šraj, M., Dirnbek, L., Brilly, M. (2010). The influence of effective rainfall on modeled runoff hydrograph. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 58: 3–14. <https://doi.org/10.2478/v10098-010-0001-5>.
- Thompson, S. E., Basu, N. B., Lascurain, J., Aubeneau, A., Rao, P. S. C. (2011). Relative dominance of hydrologic versus biogeochemical factors on solute export across impact gradients. *Water Resources Research* 47: 1–20. <https://doi.org/10.1029/2010WR009605>.
- van Verseveld, W. J., McDonnell, J. J., Lajtha, K. (2008). A mechanistic assessment of nutrient flushing at the catchment scale. *Journal of Hydrology* 358: 268–287. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.009>.
- Wieben, C. M., Baker, R. J., Nicholson, R. S. (2013). Nutrient Concentrations in Surface Water and Groundwater, and Nitrate Source Identification Using Stable Isotope Analysis, in the Barnegat Bay-Little Egg Harbor Watershed, New Jersey, 2010–11. Scientific Investigations Report 2012-5287. Virginia, Reston, U.S. Geological Survey: 44 str.
- Zhang, X., Friedl, M. A., Schaaf, C. B., Strahler, A. H., Hodges, J. C. F., Gao, F., Reed, B. C., Huete, A. (2003). Monitoring vegetation phenology using MODIS. *Remote Sensing of Environment* 84: 471–475. [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(02\)00135-9](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(02)00135-9).