

Modeliranje toka vode i pronosa nitrata u nesaturiranoj zoni tla

Maloić, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:777669>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

MODELIRANJE TOKA VODE I PRNOSA NITRATA U NESATURIRANOJ ZONI TLA

DIPLOMSKI RAD

Mario Maloić

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Poljoprivredna tehnika - melioracije

**MODELIRANJE TOKA VODE I PRONOSA NITRATA
U NESATURIRANOJ ZONI TLA**

**MODELING WATER FLOW AND NITRATE
TRANSPORT IN UNSATURATED SOIL ZONE**

Diplomski rad

Mario Maloić

Mentor: Doc. dr. sc. Vilim Filipović
Neposredni voditelj: Dr. sc. Lana Filipović

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Mario Maloić, JMBAG 0178082438, rođen 24.03.1991. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

MODELIRANJE TOKA VODE I PRONOSA NITRATA U NESATURIRANOJ ZONI TLA

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Mario Maloić**, JMBAG 0178082438, naslova

MODELIRANJE TOKA VODE I PRONOSA NITRATA U NESATURIRANOJ ZONI TLA

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Mentor: Doc. dr. sc. Vilim Filipović

2. Član
povjerenstva: Doc. dr. sc. Ivan Mustać

3. Član
povjerenstva: Doc. dr. sc. Vedran Rubinić

Neposredni
voditelj* Dr. sc. Lana Filipović

(titula, ime i prezime)

(Potpis)

Sadržaj

Sažetak	1
1. Uvod	1
2. Cilj rada	2
3. Pregled literature	3
3.1. Tok vode u tlu	3
3.1.1. Kruženje vode u prirodi	3
3.1.2. Količina vode u tlu	4
3.1.3. Vodni potencijal tla	4
3.1.4. Hidraulička provodljivost tla	5
3.1.5. Tok vode u tlu	5
3.2. Hidraulička svojstva tla	6
3.3. Nitrati	8
3.4. Oprema za mjerenje vodne bilance tla	9
3.4.1. Klasifikacija i konstrukcija lizimetara	9
3.5. Modeliranje	12
3.5.1. Općenito o modelima toka podzemne vode i pronosa tvari	13
3.5.2. Modeliranje pronosa tvari u nesaturiranoj zoni tla	13
3.5.3. Tok vode u nesaturiranoj zoni tla	13
3.5.4. Pronos tvari	14
3.5.5. Linearna i nelinearna sorpcija	16
3.5.6. Primjeri korištenja HYDRUS programa u sličnim istraživanjima HYDRUS	17
4. Materijali i metode	22
4.1. Terenska opažanja i laboratorijske metode	22
4.2. Postavke numeričkog modela	25
4.3. Matematički opis toka vode i pronosa nitrata	26
5. Rezultati istraživanja	28
5.1. Izmjereni i optimizirani parametri	28
5.2. Tok vode u lizimetrima	31
5.3. Pronos nitrata u lizimetrima	34
6. Zaključci	41
7. Literatura	42
Životopis	44

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Maria Maloića**, naslova

MODELIRANJE TOKA VODE I PRONOSA NITRATA U NESATURIRANOJ ZONI TLA

Na poljoprivrednim tlima se dušična gnojiva nerijetko koriste u velikim količinama koje biljke ne mogu u potpunosti usvojiti. Zbog navedenog može doći do ispiranja nitrata u dublje slojeve tla i/ili podzemne vode, a što je usko povezano s tokom vode u tlu. Budući da računalni modeli postaju sve važniji za procjenu onečišćenja podzemnih voda, cilj ovog istraživanja bio je procijeniti tok vode i transport nitrata na glejnim tlima i validirati model HYDRUS-1D na temelju prikupljenih podataka na lizimetrima instaliranim na Biđ polju. Podaci na terenu prikupljeni su na 6 lokacija (12 lizimetara) koji obuhvaćaju detaljna fizikalna svojstva tla, prikupljanje procjedne vode iz lizimetara i određivanje koncentracije nitrata, klimatske podatke, plodored uzgajanih kultura i informacije o primjeni gnojiva. Dobiveni rezultati su potvrdili dobru pouzdanost modela koji odgovara promatranom isteku vode iz lizimetara i dinamici nitrata tijekom razdoblja 2016. godine. Povećane koncentracije nitrata uočene su pretežno tijekom razdoblja bez usjeva ili tijekom zimskog / proljetnog razdoblja s povećanim količinama oborina. Rezultati ukazuju da intenzivna poljoprivreda može imati značajnu ulogu u onečišćenju podzemnih voda nitratima, čak i na teksturno težim tlima. Uz navedeno, model se može koristiti kao alat za predviđanje i sprečavanje onečišćenja podzemnih voda, omogućujući optimizaciju primjene gnojiva (količina, vrijeme, oblik).

Ključne riječi: kakvoća vode, numeričko modeliranje, pronos nitrata

Summary

Of the master's thesis – student **Mario Maloić**, entitled

MODELING WATER FLOW AND NITRATE TRANSPORT IN UNSATURATED SOIL ZONE

Nitrogen fertilizers are frequently used on agricultural soils in large amounts which cannot be completely absorbed by plants and therefore leaching, usually closely linked with the soil water flow, is likely to occur. As computer models are becoming more important in the assessment of groundwater pollution, the objectives of this research were to assess water flow and nitrate transport in gley soils and to validate HYDRUS-1D model based on collected field data from lysimeters installed at the Biđ field (12 lysimeters at 6 locations). Extensive measurements of soil physical properties, lysimeter outflow and nitrate concentration were performed and coupled with the climatic data and collected information about the crop rotation and fertilizer application. Results confirmed good reliability of a model to fit the observed lysimeter water outflow and nitrate dynamics during 2014-2016 period. Increased nitrate concentrations were observed mostly during the period without crop, or during winter/spring period with a large amount of rainfall. Results suggest that groundwater nitrate concentration may significantly increase due to agricultural practices, even in soils with heavier texture. Results also show that the tested model, by indicating optimal application of different fertilizer (amount, timing, type), can be used as a tool for prevention of groundwater pollution.

Keywords: water quality, numerical modeling, nitrate transport

1. Uvod

U svrhu stjecanja novih znanja o sustavu tlo-voda-biljka i zaštite navedenih prirodnih resursa, posljednjih se nekoliko desetljeća sve veća pozornost posvećuje razvoju i poboljšanju efikasnosti numeričkih modela za rješavanje problema toka vode i transporta onečišćivača u nesaturiranoj i saturiranoj zoni tla (Šimůnek i Bradford, 2008.). Numerički modeli koji omogućuju simulaciju kompleksnih procesa transformacije i kretanja dušika u tlu sve češće se koriste kao jedan od osnovnih alata za predviđanje mogućih štetnih utjecaja intenzivne poljoprivredne proizvodnje na okoliš. Dušik je jedan od esencijalnih i najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka, no neki njegovi spojevi (primjerice nitrati) nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu (Wendland i sur., 2005.). Zbog navedenog, vrlo je važno razumjeti procese koji se javljaju u ciklusu kruženja dušika kao što su nitrifikacija, denitrifikacija, ispiranje nitrata ili volatilizacija amonijaka. Koncentracije nitrata u podzemnim vodama nerijetko prelaze 50 mg L^{-1} , što je propisana granična vrijednost Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2004.), a ujedno i u Republici Hrvatskoj (Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, N.N. 125/2013). U održivoj poljoprivrednoj proizvodnji bi primjena mineralnog dušika kao hranjiva trebala biti predmet preciznog planiranja upotrebe agrokemikalija, a zbog kompleksnosti i varijabilnosti procesa koji utječu na njegovo primanje u biljku i transformacije u tlu, važno je predvidjeti navedene procese u promatranim agroekološkim uvjetima. Pokusi koji se koriste za kalibraciju i verifikaciju numeričkih modela najčešće se provode primjenom laboratorijskih istraživanja koja uključuju kolone s tlima u kontroliranim uvjetima te praćenje velikog broja parametara (Köhne, i sur. 2006.). Nasuprot laboratorijskim eksperimentima, lizimetarske studije koriste se za simuliranje stvarnih poljskih uvjeta. Za kalibraciju i verifikaciju modela transporta onečišćivača te njihovu evaluaciju u poljskim uvjetima lizimetri se sve češće koriste jer omogućuju prikupljanje podataka u realnim agroekološkim uvjetima uz primjenu standardnih agrotehničkih mjera (Jiang i sur., 2010.).

Jedan od najvažnijih ciljeva provedbe numeričkih simulacija kretanja vode i onečišćivača u nesaturiranoj zoni tla je primjena modela u poljskim uvjetima, kako bi se efikasno mogli procijeniti učinci gnojidbe na kakvoću podzemne vode, ali i povećati efikasnost i ekološku prihvatljivost gnojidbe. Navedeni modeli se baziraju na fizikalnim pretpostavkama toka vode i pronosa tvari u nesaturiranim uvjetima.

2. Cilj rada

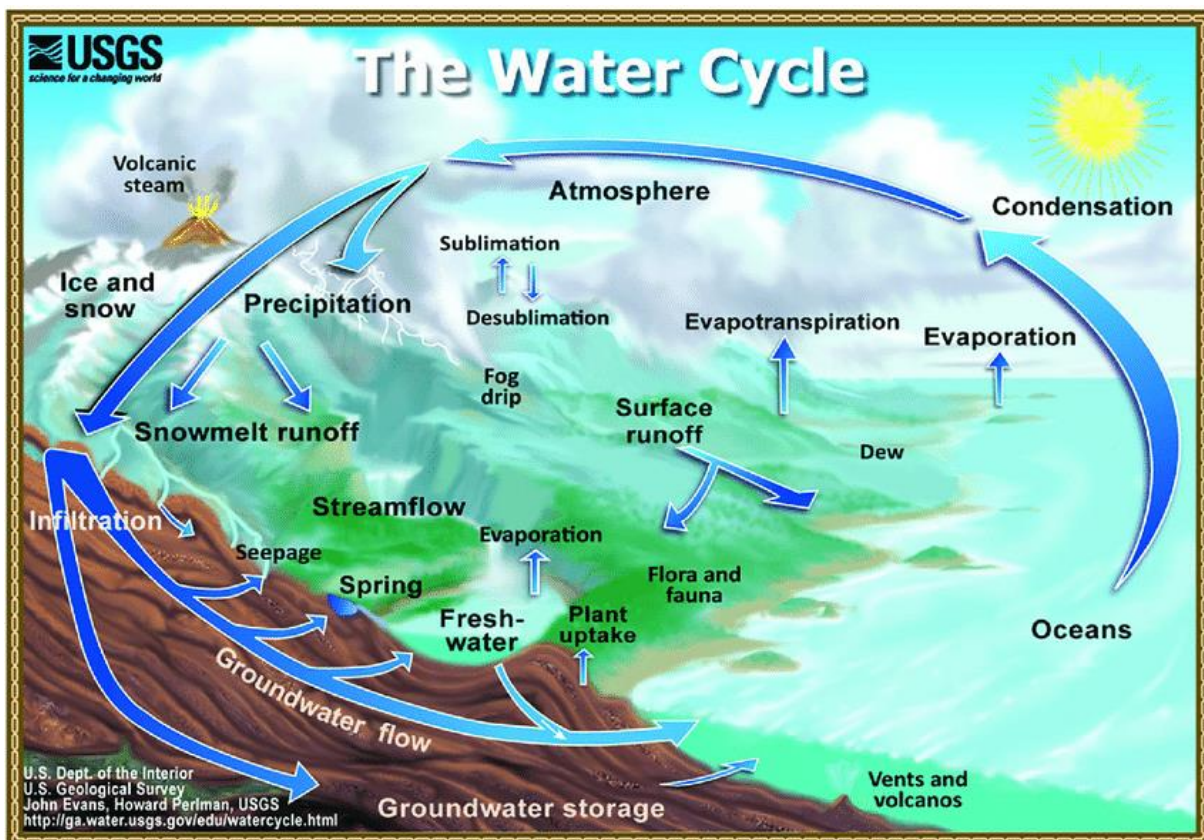
Cilj rada je procijeniti tok vode i kretanje nitrata u tlu pomoću lizimetara i numeričkih simulacija te validirati primijenjeni model. Uz navedeno, modeliranje će se provesti i kako bi se procijenio mogući utjecaj povećane aplikacije dušičnih gnojiva (ureja, KAN i NPK) na onečišćenje tla i voda na istraživanom području.

3. Pregled literature

3.1. Tok vode u tlu

3.1.1. Kruženje vode u prirodi

Voda je u prirodi u stalnom kruženju. Isparavanjem vode s vodnih površina, te transpiracijom putem biljaka voda odlazi u atmosferu u obliku vodene pare. Procesima kondenzacije vodene pare, voda se na zemljinu površinu vraća u obliku oborina. Dio vode pada izravno na vodene površine s kojih se ponovno isparava. Dio vode koji pada na tlo izravno se isparava u atmosferu ili površinski otječe, a dio se procijedi u tlo iz kojeg se putem biljaka transpiracijom vraća u atmosferu ili otječe u podzemlje formirajući podzemnu vodu. (Slika 1.) Vodni režim tla obuhvaća primanje (infiltracija), zadržavanje i gubitak vode kruženjem vode u prirodi.



Slika 1. Kruženje vode u prirodi (Izvor: Public communications, <https://water.usgs.gov/edu/watercycle.html>. U.S. Geological Survey, Department of the Interior. Illustration by J. Evans and H. Perlman.)

3.1.2. Količina vode u tlu

Hidropedologija proučava vodu u tlu. Naziv potječe od grčkih riječi *hydor* voda i *pedon* tlo. Najvažniji čimbenik koji utječe na rast i razvoj biljaka je dostupna voda u tlu. Voda utječe i na procese u tlu jer otapa hranjive tvari koje biljka pomoću korijenovog sustava prima s vodenom otopinom tla i raspodjeljuje u organe biljke, pri čemu iz jednostavnih tvari fiziološkim procesom nastaju složene organske tvari. Pomoću vode u tlu neprekidno se dešavaju pedogenetski procesi što obuhvaća trošenje primarnih i stvaranje sekundarnih minerala gline, akumulacija i transformacija organske tvari i dr. Biološki procesi kao što su humifikacija i mineralizacija utječu na tvorbu tla. Voda i mikroorganizmi uzrokuju neprestano kruženje tvari i energije u tlu. Količina vode u tlu ovisi o više čimbenika, kao što su tekstura i struktura tla, ukupni sadržaj pora u tlu, odnos makropora i kapilarnih pora, sadržaj organske tvari u tlu. Organska tvar (humus) ima veliku sposobnost vezanja i zadržavanja vode u tlu, i do nekoliko puta veću od njezina sadržaja u tlu.

3.1.3. Vodni potencijal tla

Voda u tlu može sadržavati različite količine i oblike energije. Potencijalna energija je važna za gibanje vode u tlu. Razlika u potencijalnoj energiji vode omogućuje njezino gibanje i to od vlažnijeg mjesta u tlu, odnosno višeg potencijala vode (manjeg podtlaka) mjestu ili nižem potencijalu vode (većem podtlaku). Gibanje vode u tlu odvija se dok se ne postigne ujednačena vlažnost ili stanje ujednačenog potencijala. Sposobnost gibanja vode u tlu izražava se kao potencijal vode u tlu (ψ), a definira se kao energija koja je potrebna da bi se neka količina vode premjestila u nezasićenom tlu. Potencijal vode u tlu je mjera stanja energije vode u tlu. Izrazuje se u barima negativnog tlaka, Schofieldovim pF brojem i pascalima (Pa).

Ukupni potencijal vode u tlu obuhvaća matrični, gravitacijski i osmotski potencijal, a može se odrediti pomoću izraza:

$$\psi_t = \psi_m + \psi_g + \psi_o$$

ψ_t = ukupni vodni potencijal

ψ_g = gravitacijski potencijal

ψ_m = matrični potencijal (sila koja utječe na vodu napetošću (tenzijom) između tla i vode u tlu) ima ključni utjecaj na kretanje vode između tla i biljke.

ψ_o = osmotski potencijal (razlika u koncentraciji soli između polu propusne membrane biljnog korijena i otopine)

3.1.4. Hidraulička provodljivost tla

Hidraulička provodljivost je sposobnost tla za prijenos (transport) vode i kao takva je inverzno povezana s otporom toka vode u tlu. Smanjuje se tijekom sušenja tla i sa smanjenjem volumena pora koje su ispunjene vodom. Hidraulička provodljivost tla mnogo je veća kod teksturno lakših tala (pijesak) nego u tlima glinovite ili ilovaste teksture. Hidraulička provodljivost se drastično smanjuje kako tlo prelazi iz saturirane u nesaturiranu fazu.

3.1.5. Tok vode u tlu

Gibanje ili kretanje vode može biti kroz nezasićeno (nesaturirano) i skroz zasićeno (saturirano) tlo. Brzina i smjer gibanja ovise o agregatnom stanju vode, količini vode u tlu, teksturi, strukturi i porozitetu tla, sadržaju organske tvari u tlu i silama koje uzrokuju gibanje. Voda u tlu se može gibati u svim smjerovima: descendentno, ascendentno i lateralno. Smjer gibanja ovisi o djelovanju kohezivnih sila u kapilarama tla. Prilikom prirodnog vlaženja tla obarinama ili dodavanjem vode navodnjavanjem voda se giba prema dolje (descendentno), kada se giba prema gore (ascendentno), tlo se vlaži kapilarno od podzemne vode, a kada se voda giba lateralno (bočno) tlo se vlaži u svim smjerovima.

3.1.5.1. Kapilarno gibanje vode (kapilarna vodljivost)

Kapilarno gibanje vode se odvija u nezasićenom tlu u kapilarnim porama. Gibanje vode uzrokovano je razlikom energetskeg potencijala vode. Visina kapilarnog uspona ovisi prvenstveno o mehaničkom sastavu tla. Kod pjeskovitih tala je visina podizanja vode manja, a najveća je kod glinastih tala.

3.1.5.2. Infiltracija

Infiltracija je proces upijanja vode u nezasićeno tlo. Kroz pore i pukotine tla voda se upija neravnomjerno vertikalnim i bočnim gibanjem. Djelovanjem kapilarnih sila, sile gravitacije i osmotskih sila, infiltracijom se tlo vlaži od površine prema dubljim slojevima. Voda se giba od višeg prema nižem potencijalu. Infiltracija može biti trenutačna i tada pokazuje količinu vode koja se upija u jedinici vremena (cm/h) i sumarna, kada pokazuje količinu vode koja se upija kroz određeno vrijeme. Infiltracija se može odrediti na više načina, ali se u praksi najčešće koriste infiltrometri. Koeficijent infiltracije (K_i), brzina infiltracije (mm/min; mm/sat;

cm/sat; m/s) i ukupna količina upijene vode (mm, cm ili m) su parametri kojima se iskazuje infiltracija(jedn. 1.)

Količina upijene vode izračunava se pomoću formule:

$$W_t = W_1 \times t^{1-\alpha} \quad (\text{jedn. 1.})$$

W_t - sloj vode u cm koji se upije u vremenu t

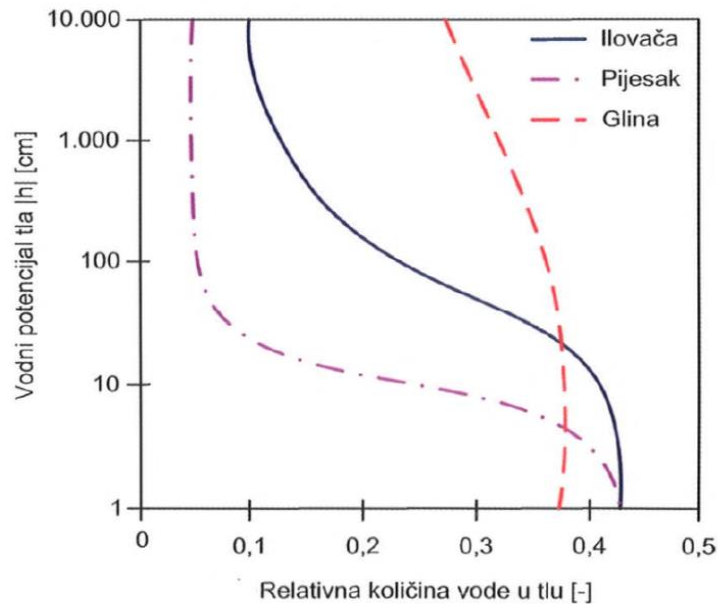
W_1 - sloj vode koji se upije u prvom satu mjerenja

α - koeficijent infiltracije (0,3 – 0,8)

t - vrijeme mjerenja (sati)

3.2. Hidraulička svojstva tla

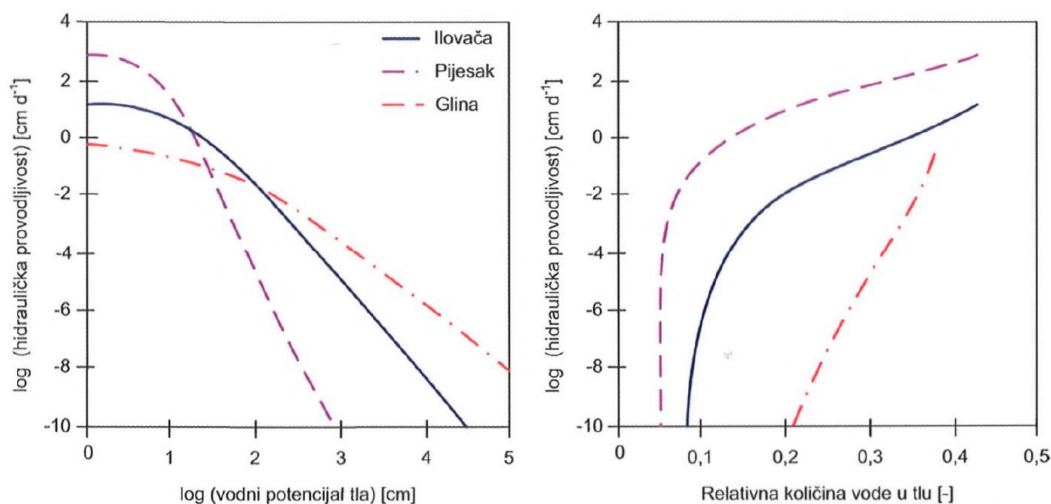
Nesaturirana tla sadrže tekuću i plinovitu fazu (voda i zrak u tlu) u svojoj strukturi. Hidrauličke karakteristike tla opisuju makroskopske odnose između kemijskog (vodnog) potencijala, faze koncentracije i ponašanja pronosa (kretanja) vode i plinova u tlu. Navedeni odnosi ovise o temperaturi, (geometrijskoj) strukturi pora u tlu, karakteristikama površine matriksa tla, te o karakteristikama vlažećih i ne-vlažećih tekućina koje se nalaze u prostoru pora. Važno je odrediti hidrauličke karakteristike istraživanog tla prilikom modeliranja jer one direktno utječu na sadržaj vode u tlu. Retencijske krivulje tla definiraju odnos između relativne količine vode u tlu θ (omjer mase vode u tlu i mase osušenog tla) i vodnog potencijala tla h. Također, imaju karakterističan odnos za različite tipove tla (Slika 2.). Pri potencijalu blizu vrijednosti 0, tlo je gotovo potpuno saturirano i voda u matrixu tla vezana je kapilarnim silama. Prilikom smanjenja θ sile vezanja postaju sve jače (potrebna je jača sila za ekstrakciju vode iz tla), i kod malih potencijala (blizu granici točke venuća pF 4,2; = 15,000 cm) voda koja je zadržana u tlu nalazi se u najsitnijim porama tla (Filipović V., 2015.).



Slika 1. Glavne karakteristike retencijske krivulje tla gdje je na osi x prikazana relativna količina vode u tlu θ , a na osi y prikazan je vodni potencijal tla h ; primjeri za teksturno različita tla
Izvor: Filipović V. (2015.)

Teksturno lakša tla (pjeskovita) gube vodu mnogo brže od teksturno težih tala (glina) kao izravan odraz distribucije veličine pora u tlu pri određenoj teksturnoj jedinici tla. Budući da većina pora u teksturno lakšim tlima ima veći promjer, voda će se procijediti kod malih negativnih potencijala tla, a u teksturno težim tlima (glina, ilovača, praškasta ilovača) procjeđivanje vode događa se vrlo velikim vrijednostima negativnog vodnog potencijala. Za upotrebu u modeliranju toka vode u nesaturiranoj zoni, gore navedeni odnos moramo izraziti u kontinuiranom obliku tijekom cijelog raspona vlažnosti tla, od nesaturiranog do potpune saturacije. Oblik retencijske krivulje tla može se opisati primjenom različitih modela, od kojih je najčešće primjenjivan van Genuchten – Mualem model.

Hidraulička provodljivost je sposobnost tla za prijenos (transport) vode. Inverzno je povezana s otporom toka vode u tlu (Slika 3.). Kao takva hidraulička provodljivost se smanjuje tijekom sušenja tla i smanjenjem volumena pora koje su ispunjene vodom. Saturirano tlo ima mnogo veću hidrauličku provodljivost kod teksturno lakših tala (pijesak) nego u tlima glinovite ili ilovaste teksture. Kako tlo prelazi iz saturirane u nesaturiranu fazu hidraulička provodljivost drastično se smanjuje (mnogo je izraženije u pjeskovitim nego u ilovastim ili glinovitim tlima).



Slika 2. Primjer odnosa hidrauličke provodljivosti i vodnog potencijala tla te odnos hidrauličke provodljivosti i relativne količine vode u tlu za teksturno različita tla
Izvor: Filipović V. (2015.)

3.3. Nitrati

Nitratni ioni, kao anioni, nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su zbog toga podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu (Mkandawire, 2008.,). Iz podzemne vode nitrati mogu biti uklonjeni samo procesima redukcije. Jedan od najvažnijih faktora koji utječe na koncentraciju nitrata u podzemnim vodama svakako su količina i raspored oborina. Proces denitrifikacije i razrjeđenja utječu na koncentraciju NO_3^- u podzemnoj vodi. Povećane koncentracije nitrata u vodi za piće mogu uzrokovati razne bolesti kod djece i odraslih. Također, mogu dovesti do negativnih utjecaja na (eutrofikacija površinskih voda). Najčešći antropogeni izvori onečišćenja u područjima vodocrpilišta su upravo nitrati koji su dospjeli u podzemne vode poljoprivrednim aktivnostima. Primjena dušičnih gnojiva na poljoprivrednim površinama nije jedini izvor onečišćenja. Onečišćenje dolazi još od istjecanja iz septičkih jama, neodgovarajuće izgrađenih kanalizacijskih sustava, atmosferske depozicije i primjene organskih gnojiva.

Mnogo je istraživanja na području Republike Hrvatske provedeno vezano uz ispiranje dušika i njegov utjecaj na podzemne vode. Petošić i sur. (2011.) u svojim lizimetarskim istraživanjima provedenim na području melioracijskog kanala za navodnjavanje Biđ-bosutskog polja gdje dominiraju hidromorfni tipovi tala istražuju kvalitetu procjednih voda. Godišnje količine ispranog dušika kretale su se od minimalnih 4,10 kg do maksimalnih 63 kg N ha. Zaključuju kako upravo poljoprivredne aktivnosti predstavljaju potencijalnu opasnost u pravcu jačeg onečišćenja podzemnih voda dušikom.

3.4. Oprema za mjerenje vodne bilance tla

3.4.1. Klasifikacija i konstrukcija lizimetara

Lizimetri se mogu klasificirati prema tipu uzorka tla koji se koristi (neporušeno ili porušeno tlo), prema načinu prikupljanja perkolata (perkolat koji se prikuplja gravitacijski ili perkolat koji se prikuplja pomoću vakuuma) i na temelju mjerenja količine istjecanja vode. Navedeni se lizimetri ne razlikuju u potpunosti i mogu biti različito klasificirani, ovisno o kriterijima. Na primjer, procjedni lizimetar koji ima gravitacijsko sakupljanje procijeđene vode može sadržavati neporušeno tlo iznad lizimetra (jednako kao i monolitni lizimetar) ili može sadržavati tlo koje je uzeto u porušenom stanju. Isto tako može biti konstruiran tako da zadržava vodu u samom lizimetru ili u sustavu prikupljanja perkolata.

Lizimetri su najčešće konstruirani kao kružni(Slika 4.) ili pravokutni(Slika 5.) te mogu varirati u veličini s obzirom na potrebe istraživanja. U istraživanjima koja uključuju uzgajanje usjeva na površini, zbog načina sjetve u redovima, preporuka je da se koriste pravokutni lizimetri. S obzirom na oblik i veličinu lizimetara koji su bili korišteni kako bi se zadovoljili kriteriji određenog istraživanja ustanovljene su velike varijacije.

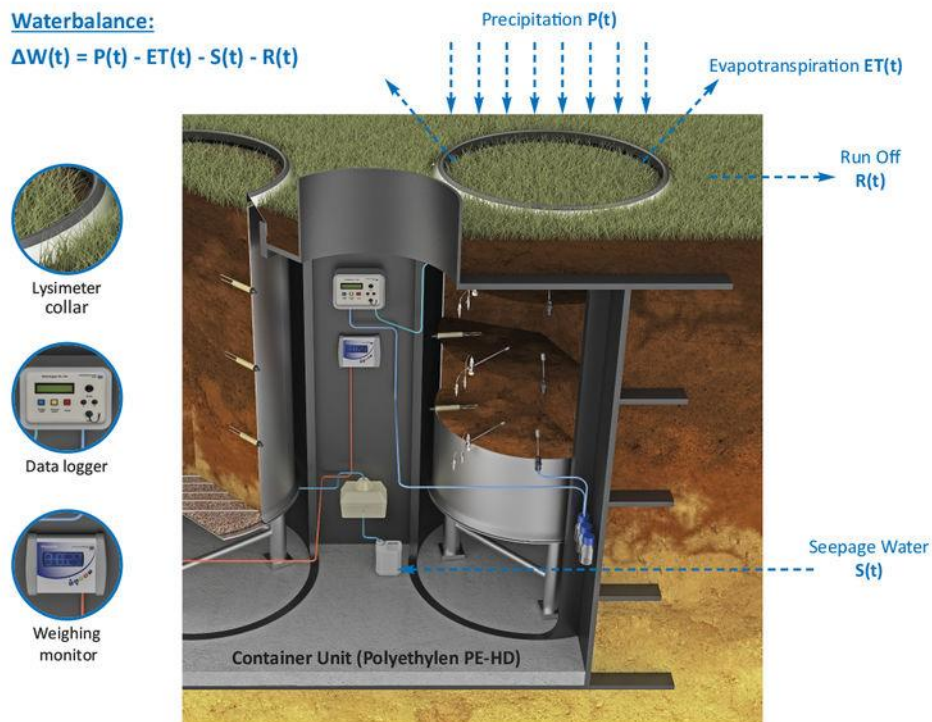


Slika 4. Kružni lizimetar (Izvor: <http://www.iac.ethz.ch>)



Slika 5. Pravokutni lizimetar (Izvor: <http://www.soilprot.ethz.ch>)

Veličina i oblik lizimetra trebaju biti izabrani kako bi uzorci bili reprezentativni s obzirom na materijal punjenja (tlo, supstrat). Ako je materijal jako heterogenog sastava ili je granulacija čestica velika, lizimetar mora biti dovoljno velik da bi sadržavao reprezentativan uzorak materijala. Na slici 6. je prikazan poprečni presjek ugrađenog lizimetra.



Slika 6. Poprečni presjek ugrađenog lizimetra (Izvor: <https://www.ugt-online.de/>)

Sustav odvodnje na dnu lizimetra trebao bi efikasno odvoditi perkolat od istraživnog materijala do točke uzorkovanja. Oblik odvodnog sustava varira i generalno je prilagođen eksperimentalnim uvjetima istraživanja. Usprkos tome, moguće je opisati neke opće značajke takvih sustava. Odvodni je sustav moguće oblikovati tako da se spriječe saturirani uvjeti na dnu lizimetra ili da se omoguće uvjeti promjenjive razine podzemne vode. U lizimetrima kružnog oblika sustav je konstruiran tako da se dno lizimetra ispuni slojevima pijeska različite granulacije ili filtrom koji se postavlja na perforiranu platformu u kombinaciji s tankim slojem pijeska (Corwin i LeMert, 1994.). Kod lizimetara koji se koriste za otpadne produkte dno je napravljeno od nepropusnog materijala s drenažnim slojem. Za sprečavanje ulaska krupnijih čestica u drenažni sustav za prikupljanje perkolata koristi se geotekstil.

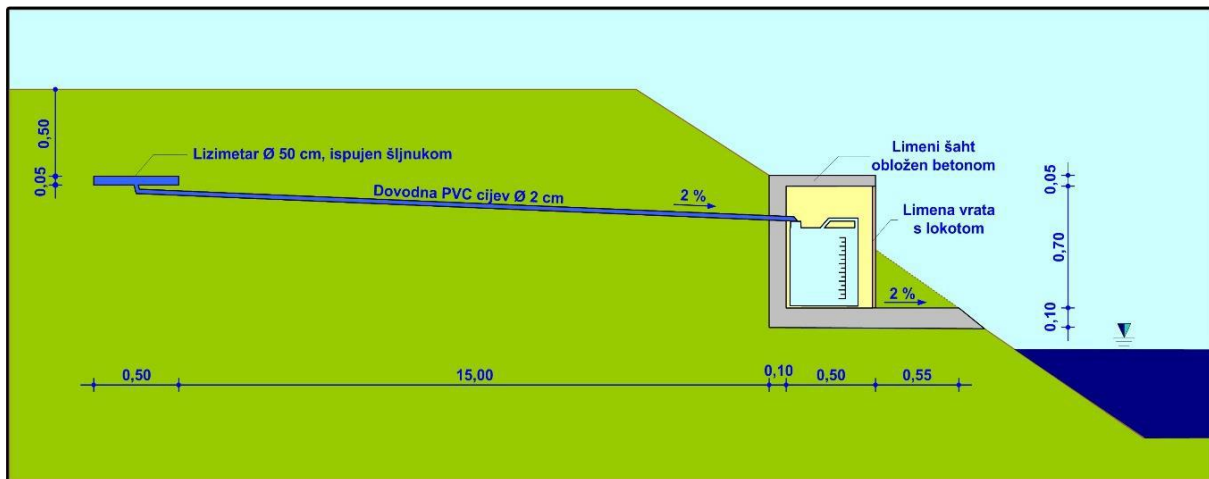
Procjedni lizimetri (eng. *zero tension lysimeters*) prikupljaju vodu koja se nalazi u velikim porama tla (gravitacijska voda). U lizimetrima u kojima je potrebno primijeniti vakuum (silu) ili koji su u ravnotežnom stanju s obzirom na okolni sustav tla, moguće je uzorkovanje iz sitnijih pora uspostavljanjem dobrog kontakta između ispitivanog materijala i točke uzorkovanja primjenom vakuuma.

Istraživani materijal i svrha lizimetarskih eksperimenata određuju koje su metode za uzorkovanje i materijal ispunje prikladni. Materijali punjenja i metode uzorkovanja usko su povezani. Metode uzorkovanja:

- „Ebermayerova metoda“: Testni materijal ostavljen je *in situ* bez stranica koje bi odvajale okolno tlo od istraživnog uzorka tla. Cijev za prikupljanje perkolata postavljena je ispod tla te je povezana s posudom za uzorkovanje.
- „Metoda punjenja tlom u porušenom stanju“. Kolona je ispunjena istraživnim materijalom, koji je uklonjen s njegove originalne lokacije.
- „Metoda monolita“ (neporušen uzorak): Monolitni blok – uzorak u neporušenom/porušenom stanju umetnut je u lizimetar koji ga odvaja od okolnog tla

Najveći potencijalni problem u lizimetarskim istraživanjima predstavlja preferencijalni tok vode koji se javlja uz stranice lizimetara. Pri korištenju lizimetara za istraživanja transporta onečišćivača i za kalibraciju modela potrebno je pažljivo pristupiti. Preferencijalni tok uz stranice lizimetara nastaje zbog promjena u poroznosti na rubovima lizimetara. Uz stranice lizimetra nastaje prostor ispunjen zrakom koji omogućuje brži tok vode i onečišćivača te tako povećava hidrauličku provodljivost (vodopropusnost). Zbog toga rezultati koje dobijemo na kraju nisu reprezentativni poljskim uvjetima. Preferencijalni tok uz stijenke lizimetara može se dokazati izravnim i neizravnim metodama. Izravne metode uključuju: 1) upotrebu bojila, 2) sakupljanje vode uz stijenke, 3) upotrebu obilježavala (trase, npr. tricij, bromid). Upotrebom bojila procjenjuje se prisustvo toka vode uz stijenke lizimetra. Za razliku od ove, ostale dvije metode omogućuju kvantitativnu procjenu toka. Najučestalija neizravna metoda je primjena modela transporta onečišćivača, koji uzima u obzir i preferencijalne tokove (Corwin i LeMert, 1994.). Ebermeyerov lizimetar se ugrađuje u otvoreni pedološki profil u kojem se na određenoj dubini iskopa i dodatni prostor za ugradnju lizimetra tako da sloj tla iznad lizimetra ostane u

neporušenom stanju. Nekoliko je radova objavljeno u kojima se uspoređuju rezultati dobiveni lizimetarskim istraživanjima s onima provedenim u laboratorijskim uvjetima. Za razliku od laboratorijskih eksperimenata lizimetarske se studije koriste za simuliranje stvarnih poljskih uvjeta te se kao takve sve češće primjenjuju za kalibraciju i verifikaciju modela toka vode i transporta onečišćivača (Jiang i sur., 2010.).



Slika 7. Shematski prikaz Ebermeyerovog lizimetra i pripadajuće opreme

3.5. Modeliranje

Sve veća pozornost pridodaje se nesaturiranoj zoni tla, u posljednjih nekoliko godina, jer se u toj zoni lakše mogu sanirati izvori onečišćenja prije nego dospiju u dublje slojeve. Postoje dva oblika toka podzemnih voda. To su tok vode u nesaturiranoj sredini (primarno je vertikalna) i tok vode u saturiranoj sredini (primarno je horizontalan).

U profilu tla s vodom u ravnotežnom (hidrostatičkom) stanju na koju djeluje atmosferski tlak razina vode se naziva vodno lice. Pore ispod i iznad vodnog lica potpuno su ispunjene vodom i čine saturiranu zonu tla. Područje zasićeno vodom koje se nalazi ispod razine atmosferskog tlaka naziva se područjem vode temeljnice ili gravitacijske vode. U njemu se tok vode odvija pod utjecajem gravitacije. Iznad razine atmosferskog tlaka postoji zasićeno kapilarno područje koje postepeno prelazi u nezasićeno kapilarno područje. U zasićenom području gibanje vode između pora odvija se dominantno zbog gravitacijske sile, a u nezasićenom području osim kapilarne i gravitacijske sile utječu i termodinamičke sile.

Iznad kapilarnog područja nalazi se područje adhezijske vode. U tom području pore tla ispunjene su mješavinom zraka i vodene pare (nesaturirana zona tla), a voda je u obliku opne vezana uz čestice tla. Područje nesaturirane zone tla dijeli se na područje membranske vode i higroskopske vlage. Na gibanje membranske vode utječu kapilarne, termodinamičke i elektrostatičke sile, dok u zoni higroskopske vlage utječu samo termodinamičke sile.

3.5.1. Općenito o modelima toka podzemne vode i pronosa tvari

Modeli su konceptualni opisi ili aproksimacije koje opisuju fizički sustav koristeći matematičke jednadžbe; modeli nisu točni opisi nekog fizičkog sustava ili procesa (Kumar, 2001.). Modeli omogućuju predviđanje, testiranje i uspoređivanje razumnih alternativnih scenarija. Primjenjivost modela ovisi o tome koliko matematičke formule mogu aproksimirati fizički sustav koji se modelira. Uz to točnost modela uvelike ovisi i o ispravnosti unesenih parametara potrebnih za rad modela te o stručnosti i razumijevanju materije one osobe koja ih unosi u model. Modeli toka podzemne vode opisuju tečenje podzemne vode i pronos tvari, u tim modelima koriste se matematičke jednadžbe koje se zasnivaju na određenim pojednostavljenim pretpostavkama (smjer tečenja, geometrija vodonosnika, heterogenost sedimenta unutar vodonosnika, mehanizmi pronosa tvari, kemijske reakcije i sl.).

3.5.2. Modeliranje pronosa tvari u nesaturiranoj zoni tla

U zadnje vrijeme sve su učestalija istraživanja koja se posvećuju nesaturiranoj zoni tla koja može biti i izvor mnogih tvari koje se mogu klasificirati kao onečišćivači te u kojoj dolazi do njihova ispiranja. U nesaturiranoj zoni tla postoji mogućnost razgradnje i sanacije onečišćivala prije ispiranja u podzemne vodne resurse.

S tokom vode u nesaturiranoj zoni tla usko je povezan pronos tvari u tlu i u modeliranju pronosa tvari vrlo je važno procijeniti vodnu bilancu tla koja uvelike utječe na koncentraciju i biokemijske reakcije različitih supstancija. Pronos tvari u nesaturiranoj zoni tla jedan je od najkompleksnijih i najzahtjevnijih problema u numeričkom modeliranju. On uključuje transport vode i kemijskih supstancija, kemijske reakcije i mikrobiološke transformacije. Modele treba gledati kao jedan od vrlo naprednih i korisnih „alata“ kojima se uz pravilnu upotrebu mogu predvidjeti različiti procesi koji se odvijaju u okolišu.

3.5.3. Tok vode u nesaturiranoj zoni tla

Većina modela za simuliranje toka vode u nesaturiranoj zoni tla bazira se na Richardsovoj jednadžbi toka vode (jedn. 2.):

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K(h) \partial h}{\partial z} + \frac{\partial K(h)}{\partial z} \right) - S(h) \quad (\text{jedn. 2.})$$

θ – relativna količina vode u tlu, [$L^3 L^{-3}$],

h – vodni potencijal tla (eng. pressure head), [L],

K – hidraulička provodljivost nesaturiranog tla, [LT^{-1}],

z – vertikalna koordinata (pozitivan smjer prema gore), [L],

t – vrijeme, [T],

S – voda koju biljka usvaja korijenom, [T^{-1}]

Richardsova jednačba zasniva se na jednačbi kontinuiteta (jedn. 3) i Darcyjevom zakonu (jedn. 4). Jednačba kontinuiteta izražava promjenu u relativnoj količini vode u zadanom volumenu tla, kao posljedici prostorne promjene toka vode. Darcyjev zakon primijenjen na djelomično saturirani tok opisuje hidrauličku provodljivost kao funkciju relativne količine vode u tlu, što znači da će malo smanjenje količine vode u tlu dovesti do signifikantnog smanjenja hidrauličke provodljivosti. (Filipović V., 2015.) U mnogih tipova tala razlika u hidrauličkoj provodljivosti ispod i iznad razine podzemne vode može biti vrlo velika.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial q_z}{\partial z} \quad (\text{jedn. 3})$$

$$q_z = -K \frac{\partial H}{\partial z} \quad (\text{jedn. 4})$$

Richardsova jednačba parcijalno je diferencijalna i nelinearna zbog θ -H-K odnosa koji se javlja u tlu. Rubni uvjeti na površini tla, u takvom kompleksnom sustavu, su podložni neregularnim promjenama. Ako je odnos parametara poznat tada numerički model može riješiti jednačbu za različite površinske uvjete. Kod simuliranja toka vode u nesaturiranom tlu moraju biti poznata dva hidraulička parametra (parametri retencijske krivulje tla i hidraulička provodljivost nesaturiranog tla). Odnos između relativne količine vode u tlu i vodnog potencijala tla se naziva retencijska krivulja. Retencijske krivulje imaju karakterističan odnos za različite tipove tla. Energetski status tekućine u određenoj točki u poroznom sustavu čini ukupni vodni potencijal tla. (Filipović V., 2015.) Najvažnije komponente ukupnog vodnog potencijala su: gravitacijski potencijal, hidrostatski potencijal i matrični potencijal.

3.5.4. Pronos tvari

Pronos tvari u tlu usko je povezan s tokom vode u tlu. Pri transportu tvari u tlu neke tvari se razgrađuju u vodi dok druge ostaju u istom obliku. Supstancije koje se ne razgrađuju

ne mijenjaju se tijekom vremena, ne reagiraju u kontaktu s česticama tla i ne mijenjaju se kemijskim reakcijama, mikrobiološkim transformacijama itd. Zbog toga pronos tvari može biti ili konzervativan (masa tvari koja se pronosi je konstantna) ili nekonzervativan (masa tvari koja se pronosi obično se smanjuje kao posljedica sorpcije, degradacije, kemijskog otapanja, nitrifikacije itd.).

Glavni procesi koji služe za opisivanje pronosa tvari su: advekcija, hidrodinamička disperzija, mehanička disperzija, molekularna difuzija. Advekcija je transport mase (iona, atoma, molekula) tokom vode kroz profil tla u kojoj je navedena masa otopljena (Bačani i Posavec, 2009). Hidrodinamička disperzija je proces širenja otopljenih tvari u vodi u smjeru i okomito na smjer njezina gibanja. Otopljene tvari u vodi kreću se mehanizmima difuzije i fizičkog miješanja s vodom koja ima niže koncentracije otopljenih tvari. Mehanička disperzija se javlja u tlu kao posljedica razlika u veličini pora, razlika u duljini puta pronosa i razlika u duljini puta pronosa. Molekularna difuzija predstavlja pronos tvari uzrokovan razlikom u koncentraciji tvari, tj. pronos zbog razlike u gradijentu koncentracije.

Za matematičko modeliranje transporta onečišćivala najviše se upotrebljuje metoda jednadžbe advekcije i disperzije (advection-dispersion equation – ADE). Za analitičko rješavanje tom metodom potrebno je prethodno poznavati vrijednosti koeficijenta disperzije. Koeficijent disperzije se procjenjuje pomoću terenskih ili laboratorijskih eksperimenata.

Koeficijent disperzije u jednodimenzionalnom (1D) prostoru proporcionalan je prosječnoj brzini toka vode u poroznom sustavu gdje je konstanta proporcionalnosti referirana kao (longitudinalna) disperzivnost (Biggar i Nielson, 1967). (jedn. 5)

$$\theta D = D_L |q| + \theta D_m \tau \quad (\text{jedn. 5})$$

D_m – molekularna difuzija, $[ML^2T^{-1}]$

τ – faktor vijugavosti (tortuosity factor), [-],

θ – relativna količina vode u tlu, $[L^3L^{-3}]$,

D_L – longitudinalna disperzija, [L],

q – specifični protok, $[LT^{-1}]$

Jednadžba kontinuiteta (continuity equation) koristi se za izračun bilance mase (mass balance) uzimajući u obzir karakteristike pojedinih tvari. (jedn. 6)

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = - \frac{\partial(q_d + q_a)}{\partial z} \quad (\text{jedn. 6})$$

q_a – specifični pronos tvari s obzirom na advekciju, $[ML^{-2}T^{-1}]$,

q_d - specifični pronos tvari s obzirom na hidrodinamičku disperziju, $[ML^{-2}T^{-1}]$,

C – koncentracija otopine, $[ML^{-3}]$

q – specifični protok, $[LT^{-1}]$,

D – efektivni koeficijent disperzije, $[L^2T^{-1}]$,

θ – količina vode u tlu, $[L^3L^{-3}]$,

Z – koordinata (smjer), $[L]$.

Jednadžba advekcije i disperzije bazira se na jednadžbi kontinuiteta, a može uključivati sorpciju i kemijske reakcije. (jedm. 7)

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} - qc \right) - \emptyset \quad (\text{jedm. 7})$$

C - koncentracija otopine, $[ML^{-3}]$

S – sorbirana koncentracija, $[MM^{-1}]$

θ – relativna količina vode u tlu, $[L^3L^{-3}]$,

ρ – gustoća tla, $[ML^{-3}]$,

D – koeficijent disperzije, $[L^2T^{-1}]$,

q – specifični protok, $[LT^{-1}]$,

\emptyset - konstanta brzine kemijske reakcije, $[ML^{-3}T^{-1}]$.

3.5.5. Linearna i nelinearna sorpcija

Sorpcija je fizikalno kemijski proces u kojem se neka tvar veže za drugu. Najčešće primjenjivan način opisivanja tog procesa jest da se pretpostavi trenutačna sorpcija i da se primjenom sorpcijskih krivulja odredi adsorbirana koncentracija određene supstancije. (jedm. 8)

$$S = K_d c \quad (\text{jedm. 8})$$

K_d – koeficijent distribucije (sorpcije), $[L^3M^{-1}]$

Sorpcija je generalno nelinearna i često ovisi o prisutnosti različitih supstancija u tlu iako je opisana linearnim oblikom sorpcije. Za opis sorpcije i izradu sorpcijskih izoterma koriste se modeli koje su izradili Freundlich (1909), (jedn. 9) i Langmuir(1918), (jedn. 10):

$$S = K_f c^\beta \quad (\text{jedn. 9})$$

$$S = \frac{K_d c}{1 + \eta c} \quad (\text{jedn. 10})$$

K_f – koeficijent koji opisuje Freundlichovu izotermu, [$M^{-\beta} L^{-3\beta}$],

β - koeficijent koji opisuje Freundlichovu izotermu, [-],

η - koeficijent koji opisuje Langmuirovu izotermu, [$L^3 M^{-1}$]

3.5.6. Primjeri korištenja HYDRUS programa u sličnim istraživanjima HYDRUS

Jedan od najčešće korištenih modela u procjeni utjecaja poljoprivrede na okoliš je programski paket HYDRUS (Šimůnek i sur., 2016.).

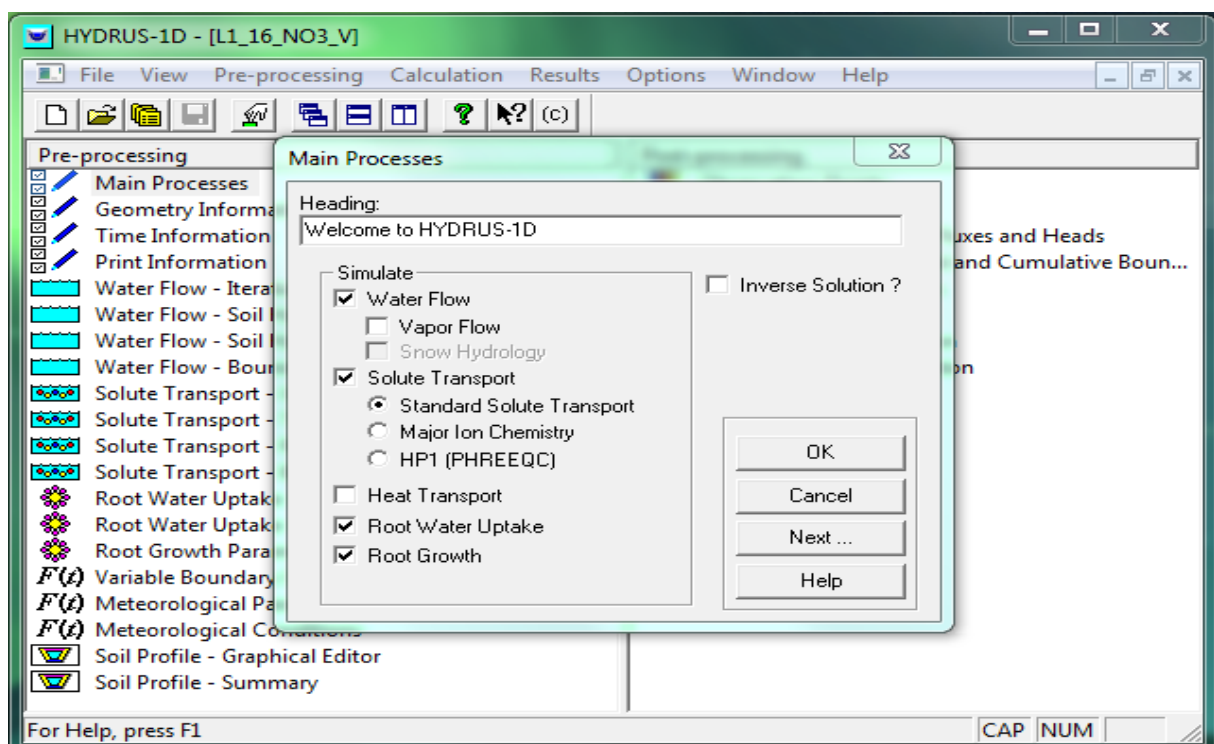
Bolado Rodríguez i sur. (2010.) proveli su istraživanja u kojima su primijenili dvije vrste gnojovke na kolone s tlom. S pomoću programa HYDRUS-1D simulirali su procese razgradnje gnojovke i adsorpcije amonijaka te procese adsorpcije nitrata i nitrita koji su bili praktično zanemarivi. U svojim istraživanjima Ramos i sur. (2011.) također su pomoću programa HYDRUS-1D simulirali kretanje onečišćivača u poljskim uvjetima u Portugalu. Autori su proveli složene eksperimente koji su uključivali primjenu navodnjavanja zaslanjenom vodom pri različitim dozama dušika. Modelom je uspješno simulirano usvajanje vode i hranjiva putem korijena biljke. Ispiranje $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$ bili su povećani zbog stresa biljke uzrokovanog zaslanjivanjem koji je uvjetovao smanjeno usvajanje vode i hranjiva. Program HYDRUS-1D pokazao se kao pouzdan alat za procjenu koncentracija tvari povezanih sa zaslanjivanjem tla i dušičnim spojevima. Filipović i sur. (2014.) i (2016.) provode simulacije kretanja nitrata pomoću HYDRUS-2D na numeričkom pokusu primjene ureje na golf terenima uz navodnjavanje te na malčiranim površinama pod raznim varijantama upotrebe plastičnih folija kako bi procijenili mogućnost ispiranja nitrata do dubljih slojeva tla.

Za modeliranje toka vode i pronosa tvari koristi se velik broj programa. Neki od njih su: HYDRUS (1D - jednodimenzionalni, 2D – dvodimenzionalni i 3D – trodimenzionalni), TOUGH, SWAP, AMINO, MACRO, LEACHM i dr.

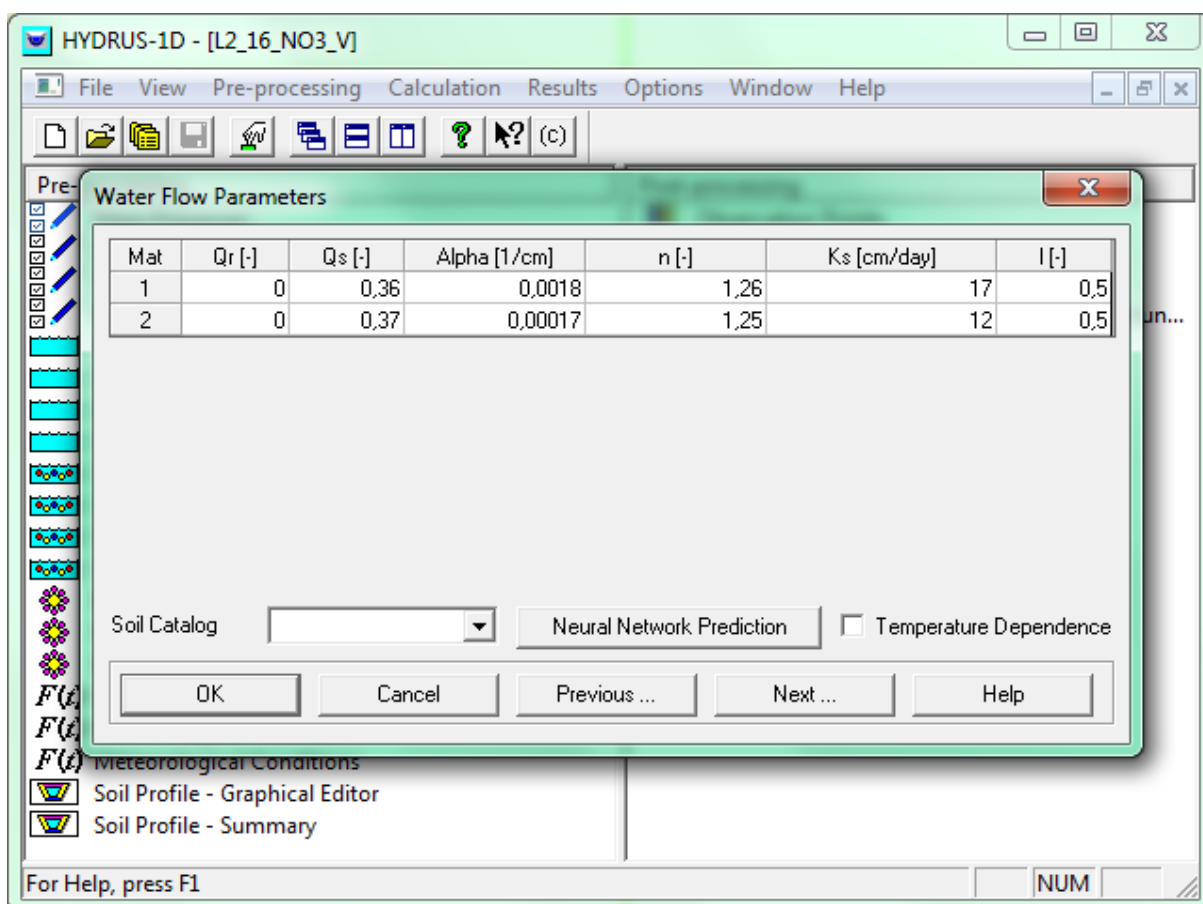
Za modeliranje toka vode i transporta nitrata u nesaturiranoj zoni korišten je softverski paket HYDRUS-1D. Na temelju podataka dobivenih iz procjernih lizimetara testiran je numerički model. Simulacije u HYDRUS-1D su u 1D domeni pri čemu su uzeti u obzir podatci o uzgajanim kulturama. Simulirani su primjena i transformacija gnojiva (UREA i NPK) do amonijaka (nitrata).

Terenska istraživanja i laboratorijska mjerenja najvažnijih hidrauličkih parametara tla na području modeliranja su od velike važnosti za dobivanje što preciznijih parametara na temelju kojih će se postaviti simulacija.

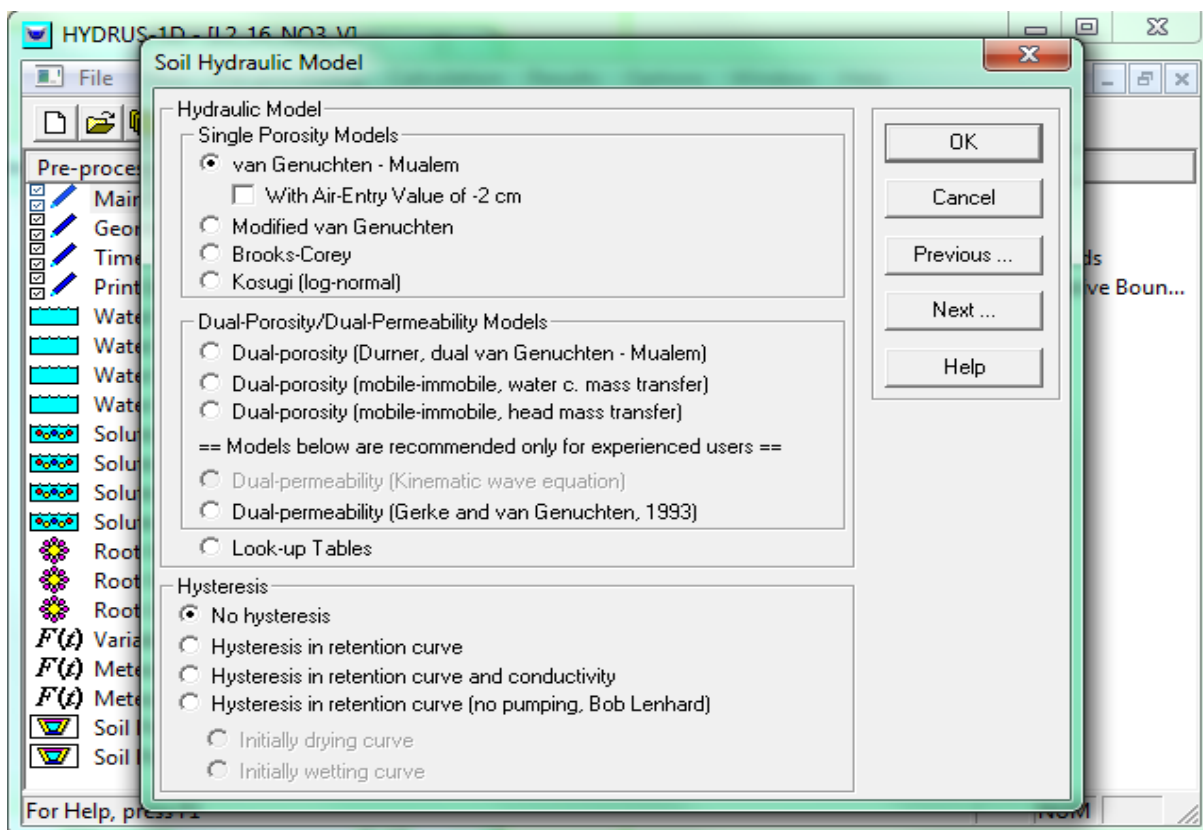
Nakon optimizacije i/ili kalibracije hidrauličkih parametara tla potrebno je odabrati procese za simuliranje. (Slika 8.) Nakon toga se postavljaju parametri toka vode za simulirani model (Slika 9.) , odabire se hidraulički model (Slika 10.) i model pronosa tvari (Slika 11.).



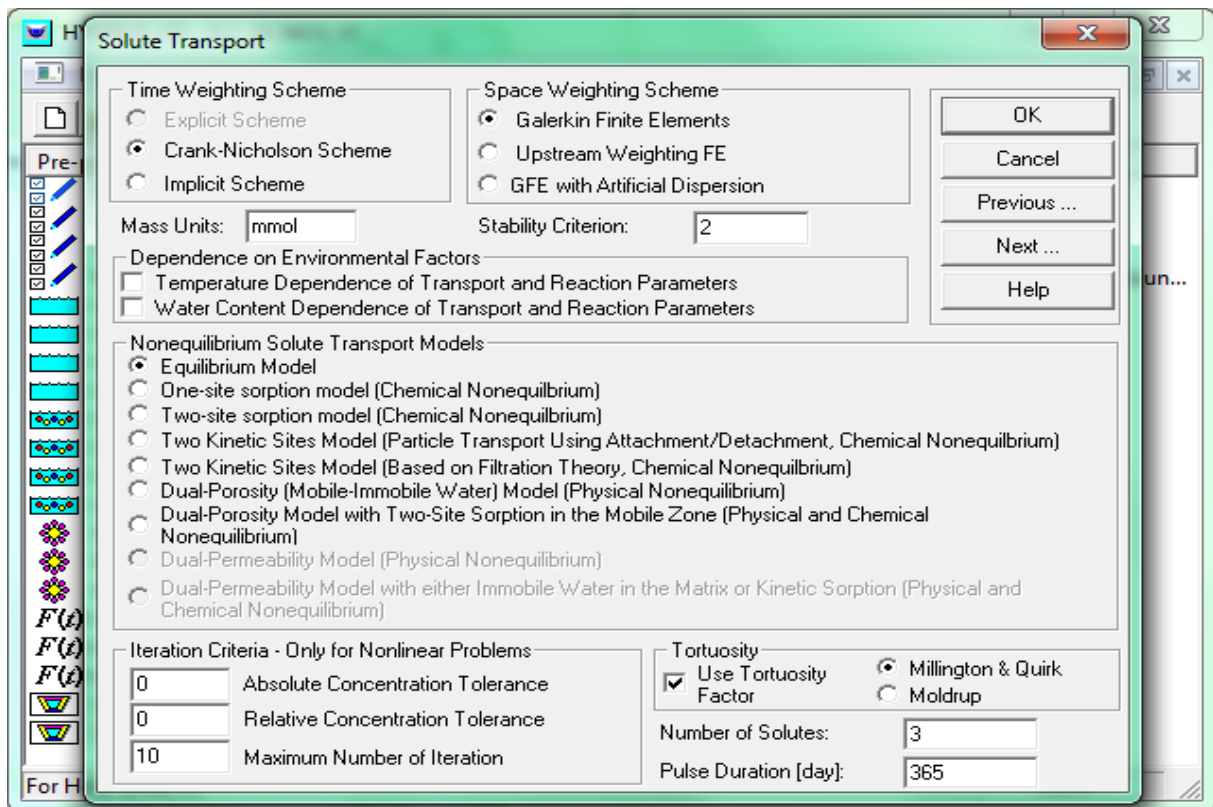
Slika 8. Prikaz odabranih simulacijskih procesa (npr. Tok vode, pronos tvari, pronos topline



Slika 9. Kartica za unos hidrauličkih parametara tla za pojedine horizonte

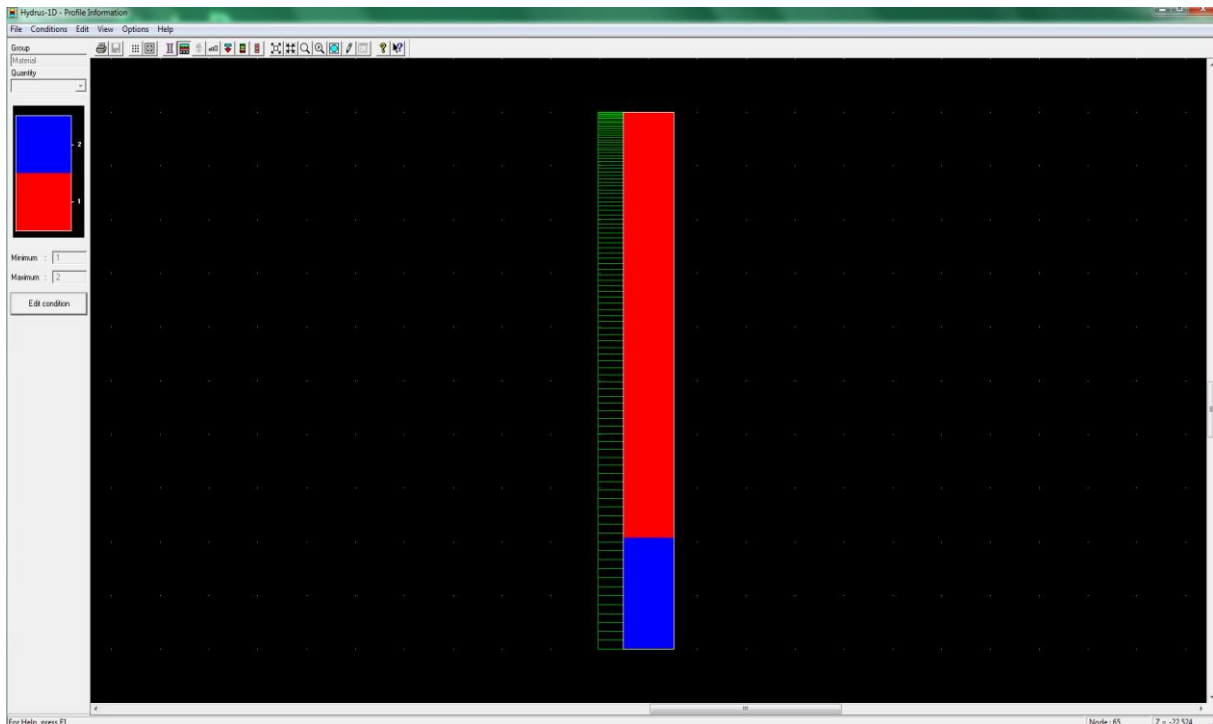


Slika 10. Prikaz kartice za odabir hidrauličkog modela

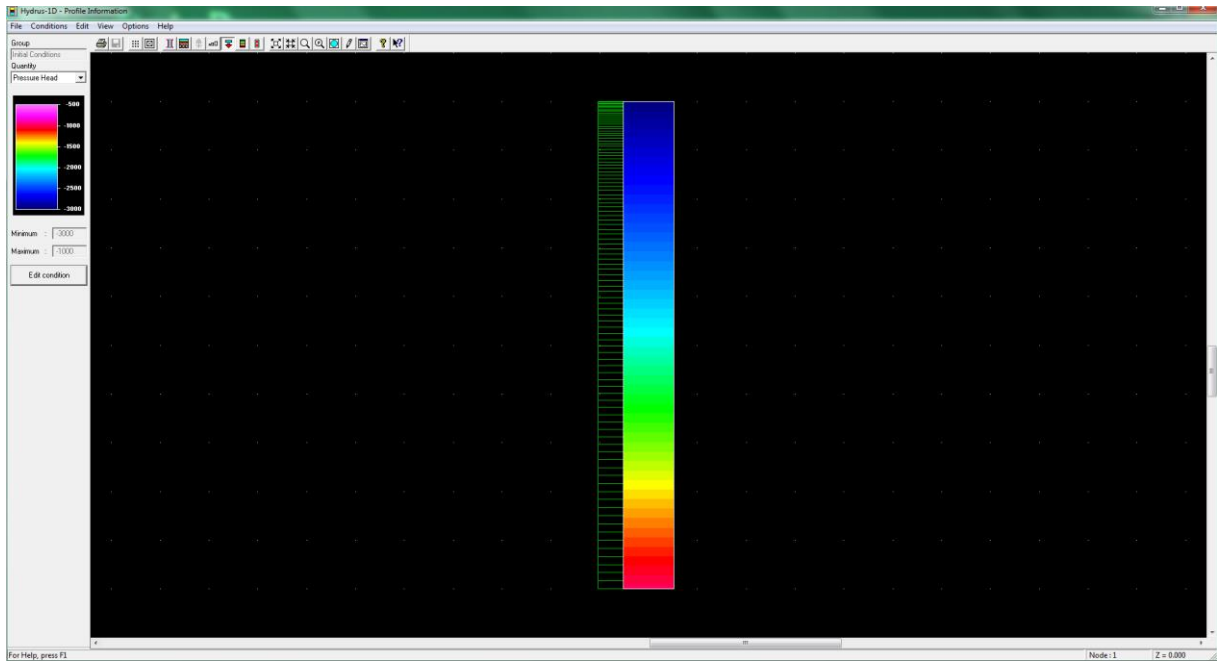


Slika 11. Prikaz kartice za odabir modela i postavljanje parametara pronosa tvari

Prije pokretanja simulacijskog procesa potrebno je odrediti rubne i početne uvjete za model toka vode i za model pronosa nitrata(Slika 13.) te za distribuciju horizonata tla(Slika 12.).

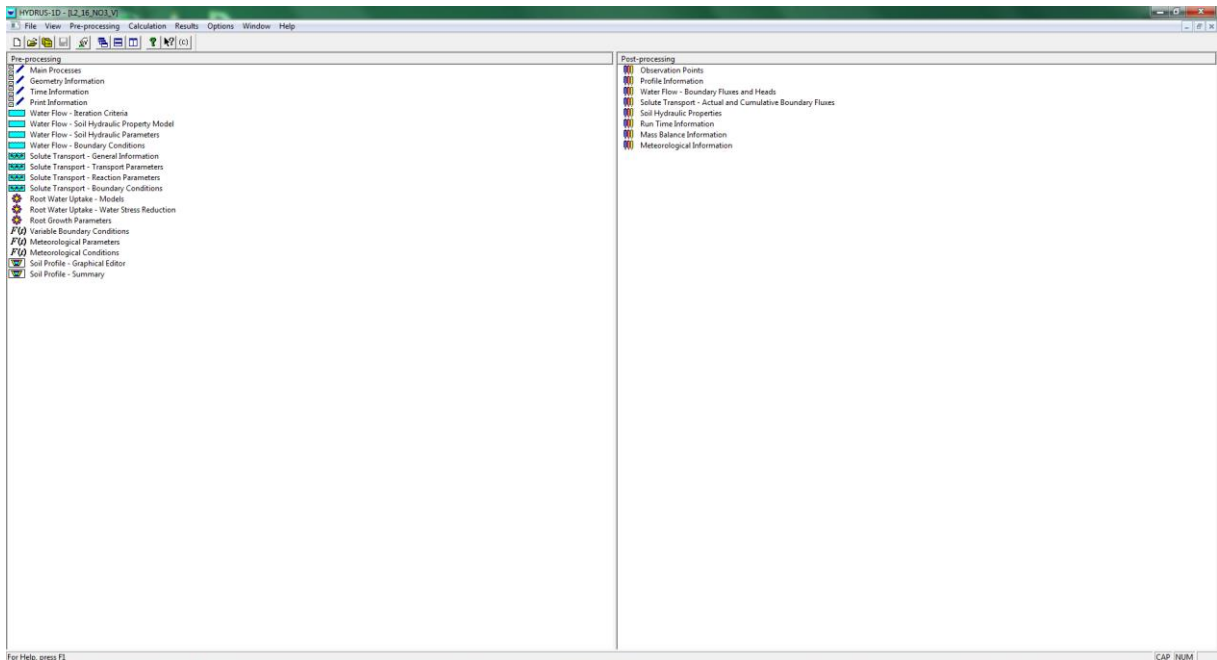


Slika 12. Prikaz distribucije horizonata u profilu tla



Slika 13. Prikaz postavljanja rubnih uvjeta u modelu za tok vode i pronos nitrata

Nakon završetka simulacijskog procesa dobivamo pretprocesni i postprocesni prozor s rezultatima simulacije. (slika 14.)

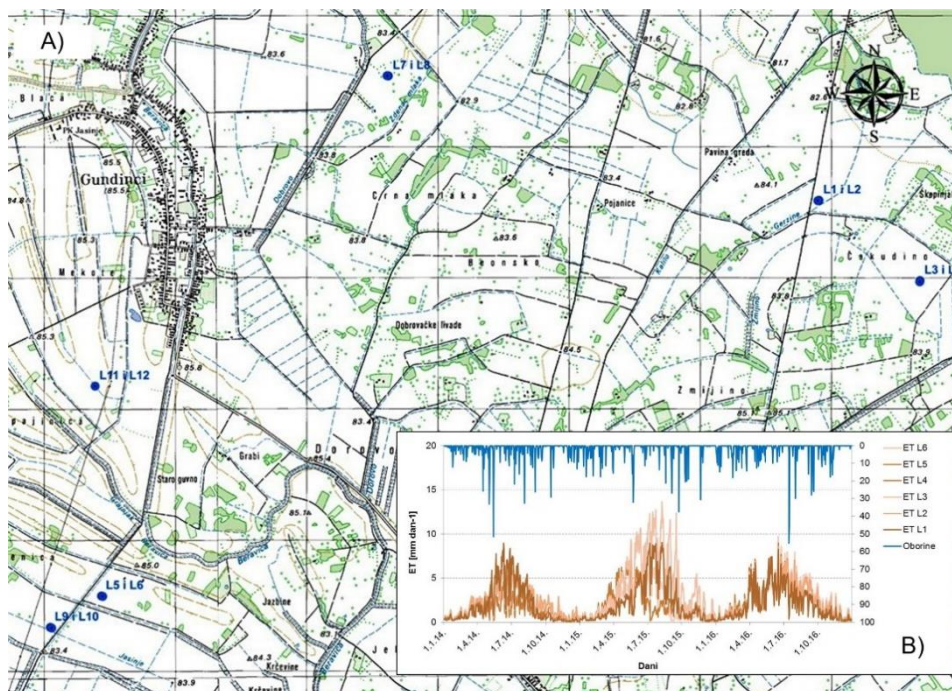


Slika 14. Prikaz pretprocesnog i postprocesnog prozora nakon simulacije

4. Materijali i metode

4.1. Terenska opažanja i laboratorijske metode

Istraživanje je postavljeno na području Biđ polja u istočnoj Hrvatskoj (18°15' i 19° 00' I, 44°45' i 45°20'S). Područje istraživanja prostire se u zoni tipičnog dolinskog reljefa s prosječnom nadmorskom visinom 83,8 m. Prosječna količina godišnjih oborina (za razdoblje od 1981. do 2016. godine) za m. p. Gradište, kod Županje (45°09' N i 18°42' E) je iznosila 682,7 mm a srednja godišnja temperatura zraka bila je 11,8°C. Potencijalna evapotranspiracija izračunata je na temelju klimatskih podataka s meteorološke postaje Gradište na dnevnoj bazi primjenom programa CROPWAT (Smith, 1991.). Lokacije istraživanje i klimatski parametri prikazani su na slici 15. Na ovom području se već više godina sustavno prati kakvoća podzemnih i procjednih voda u sklopu projekta „Monitoring vodnog režima i kakvoće vode poljoprivrednih tala na području melioracijskog kanala za navodnjavanje Biđ-bosutskog polja“, koji financiraju Hrvatske vode, a istraživanja provodi Agronomski fakultet, Sveučilišta u Zagrebu).



Slika 15. Lokacije instaliranih lizimetara na području istraživanja (A) i vrijednosti potencijalne evapotranspiracije i oborina za pojedine lokacije (L1-L6) tijekom razdoblja istraživanja (B)

Pedosistemske jedinice tla na području istraživanja se može svrstati u red hidromorfni tala te su klasificirane kako slijedi: močvarno glejno, hipoglejno, mineralno, nekarbonatno tlo na lokacijama 1, 2 i 6; semiglejno, nekarbonatno, pseudoglejno, glinasto ilovasto tlo na lokaciji 3;

močvarno glejno, amfoglejno, mineralno, vertično, karbonatno tlo na lokacijama 4 i 5. Na navedenim lokacijama izvršene su detaljne fizikalne i kemijske analize uzoraka tla (tablica 1). Znatno dio hidromorfni tala nalazi se u Slavoniji gdje dominira ratarsko-stočarska proizvodnja s učestalim primjenama visokih doza mineralnih gnojiva (70 kg N ha^{-1} do 365 kg N ha^{-1} u obliku ureje ili NPK) po jedinici površine (Petošić i sur., 2011.).

Za modeliranje toka vode i transporta onečišćivača (nitrata) u nesaturiranoj zoni tla korišten je programski paket HYDRUS-1D (Šimůnek i sur., 2016.). Numerički model testiran je na temelju podataka dobivenih iz procjednih lizimetara. Simulacije su provedene na temelju laboratorijskih analiza i terenskih podataka pri čemu su u obzir uzeti i podaci o uzgajanim kulturama. Simulirane su primjena i transformacija mineralnih gnojiva (ureja, KAN i NPK) do amonijaka, odnosno nitrata. Za izračun evapotranspiracije korišten je program CROPWAT (Smith, 1991.).

Odnosi hidrauličkih parametara tla su opisani pomoću van Genuchten-Mualem modela (Jedn. 11) (van Genuchten, 1980.):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad \text{za } h < 0 \quad (\text{Jedn. 11})$$

$$\theta(h) = \theta_s \quad \text{za } h \geq 0$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left(1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}}\right)^m\right)^2$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$$

$$m = 1 - \frac{1}{n}; \quad n > 1$$

$\theta(h)$ - relativna količina vode u tlu [cm^3/cm^3],

$K(h)$ - hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [cm/d] pri određenom vodnom potencijalu tla h (cm),

θ - relativna volumna količina vode u tlu,

θ_r - relativna rezidualna količina vode u tlu,

θ_s - relativna količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije [cm^3/cm^3].

S_e - efektivna saturacija tla,

K_s - hidraulička vodljivosti saturiranog tla [cm/d],

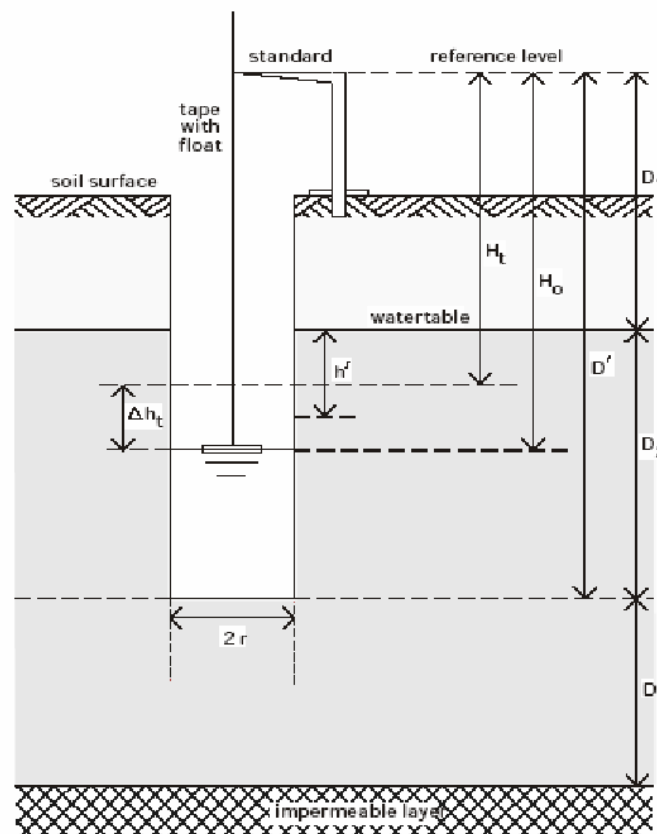
parametar α - inverzna vrijednost ulaza tlaka zraka [cm],

n - indeks distribucije pora u tlu,

m - koeficijent optimizacije i

l - parametar povezanosti pora u tlu (0,5).

Volumna gustoća suhog tla određena je gravimetrijskom metodom (HRN ISO 11272:2004). Za određivanje retencijske sposobnosti tla korištene su tlačne membrane u koje su postavljeni neporušeni uzorci prikupljeni pomoću cilindara. Na neporušene uzorke primijenjen je pritisak u vrijednostima od 33 kPa, 625 kPa i 1500 kPa prilikom čega je prikupljen perkolat u mjernom cilindru. Mehanički sastav određen je metodom prosijavanja i sedimentacije (Gee i Or, 2002.). Vertikalna vodopropusnost (hidraulička provodljivost) određena je metodom primjene pritiska na neporušenim uzorcima tla u cilindrima volumena 100 cm³ (Klute i Dirksen, 1986.). (Tablica 1.) Horizontalna vodopropusnost (hidraulička provodljivost), k_h , određena je na terenu metodom "Auger Hole" (van Beers, 1983.). (Slika 16.) Metoda uključuje mjerenje brzine dizanja vode u bušotini iz koje se prije toga ispumpava voda do razine vodnog lica. Ukupni dušik određen je prilagođenom Kjeldahlom metodom u svježim uzorcima tla (HRN ISO 11261:2004). Amonijak i nitrati u uzorcima vode određeni su spektrofotometrijski primjenom metode segmentiranog protoka na ionskom analizatoru vode i ekstrakta tla (Continuous flow auto-analyzer San++, Skalar).



Slika 16. Mjerenje infiltracije „Auger Hole“ metodom (Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Measurement-of-the-auger-hole-method_fig2_257268967)

Tablica 1. Mehanički sastav tla, kapacitet tla za vodu, volumna gustoća, hidraulička vodljivost i retencija vode u tlu za lokacije istraživanja.

Lokacije	Dubina (cm)	Pijesak %	Prah %	Glina%	Relativni kapacitet tla za vodu (cm ³ /cm ³)	Volumna gustoća tla g cm ⁻³	Hidraulička vodljivost cm/d	Retencija vode (cm ³ /cm ³) pri tlaku (kPa):		
								33	625	1500
1	0-40	13	65	22	0,38	1,59	11	0,34	0,22	0,20
	40-75	4	63	33	0,37	1,57	15	0,34	0,22	0,20
2	0-30	9	67	24	0,36	1,56	17	0,33	0,17	0,16
	30-75	2	61	37	0,37	1,55	12	0,39	0,31	0,28
3	0-40	6	60	34	0,37	1,49	14	0,35	0,22	0,19
	40-90	6	60	34	0,38	1,55	9	0,34	0,22	0,19
4	0-25	3	56	41	0,40	1,47	12	0,41	0,32	0,29
	25-80	2	57	41	0,41	1,46	10	0,35	0,22	0,20
5	0-30	5	54	41	0,42	1,37	12	0,39	0,28	0,22
	30-70	3	54	43	0,41	1,55	14	0,37	0,27	0,21
6	0-30	5	75	20	0,43	1,56	16	0,29	0,22	0,17
	30-70	7	73	20	0,44	1,39	12	0,29	0,22	0,17

4.2. Postavke numeričkog modela

Simulacije su provedene za šest prethodno opisanih profila tla (lizimetri 1, 2, 3, 4, 5, 6) pomoću programa HYDRUS-1D. Dubina svih profila tla postavljena je do 50 cm, a u svakom profilu prisutna su dva horizonta (čije su granice varirale ovisno o lokaciji). Dubina površinskog sloja tla i hidraulički parametri prikazani su u tablicama 1 i 2. Za sve scenarije inicijalno je postavljen vodni potencijal tla obzirom na dnevna limnigrafska opažanja. Procjedni granični uvjeti postavljeni su na dnu profila kako bi se simulirala količina isteka iz lizimetra, dok su na površini postavljeni atmosferski uvjeti. Za simulacije pronosa nitrata u tlu uzeti su u obzir najvažniji parametri koji opisuju procese razgradnje ureje, KAN-a i NPK gnojiva do nitrata. Brzina reakcije prvog reda (μ_a) koja predstavlja nitrifikaciju ureje/KAN-a do amonijaka postavljena je na 0,38 na dan, dok je brzina reakcije prvog reda koja (μ_n) koja predstavlja nitrifikaciju amonijaka do nitrata postavljena kao 0,2 na dan (Hanson i sur., 2006.). Vrijednost koeficijenta distribucije (sorpcije) za amonijak (K_d) postavljena je na 3,5 cm³/g (Hanson i sur., 2006.). Primjena gnojiva NPK, koja je također definirana u kg/ha, je pretvorena u koncentracije oba tipa dušika (amonijak ili nitrate) u izmjerenoj/primijenjenoj količini vode (mmol/cm³) uz pretpostavku postotka za udio svakog iona (9% za NH₄⁺ i 6% za NO₃⁻) u gnojivu, volumena vode po hektaru i molarnu masu svakog iona (0,018 za NH₄⁺ i 0,062 za NO₃⁻). Količine primijenjenog

gnojiva u 2016. godini po lokacijama prikazane su u tablici 2. U ovom radu su prikazani podaci za 2016. godinu, ali su na isti način obrađeni podaci i za 2014. i 2015. godinu.

Tablica 2. Uzgajane kulture, datumi primjene gnojidbe i količine tijekom 2016. godine

Lokacija	Kultura	Datum primjene gnojidbe	Količina i tip gnojidbe
1	Zob	25.02.16.	100 kg/ha NPK (08:20:30)
	Uljana repica	10.05.16.	150 kg/ha NPK (15:15:15)
2	Pir	15.01.16.	300 kg/ha NPK (0:20:30)
		15.04.16.	200 kg/ha KAN
3	Ozimi ječam	14.03.16.	175 kg/ha NPK (15:15:15)
			175 kg/ha KAN
4	Uljana repica	10.03.16.	200 kg/ha KAN
	Ozimi ječam	08.10.16.	300 kg/ha NPK (0:20:30)
5	Ozimi ječam	01.04.16.	100 kg/ha KAN
		10.07.16.	3000 l/ha gnojovka
		06.12.16.	400 kg/ha NPK (16:20:30)
6	Pšenica	24.03.16.	260 kg/ha ureja

4.3. Matematički opis toka vode i pronosa nitrata

Za simulaciju toka vode i transporta onečišćivača (nitrata) korišten je programski paket HYDRUS-1D (Šimůnek i sur., 2016). Za simuliranje toka vode u jednodimenzionalnoj ravnini korištena je Richardsova jednadžba za Darcyjev tok vode u nesaturiranom poroznom mediju:

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} - S(h) \quad (\text{jedn. 12})$$

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \frac{\partial h}{\partial z} + K(h) \right] - S(h) \quad (\text{jedn. 13})$$

θ - relativnu količinu vode u tlu [cm^3/cm^3],

h - vodni potencijal tla [cm],

K - hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [cm/d],

z - vertikalna koordinata (pozitivan smjer prema gore) [cm],

t - vrijeme [d],

S - voda koju biljka usvaja [$\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{d}$].

Transport onečišćivača riješen je jednačbom advekcije i disperzije (uzimajući u obzir i procese sorpcije) (jedm. 14).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} - qc \right) - \emptyset \quad (\text{jedm. 14})$$

c - koncentracija otopine [mmol/ cm^3],

s - adsorbirana koncentracija [mmol],

θ - relativna količina vode u tlu [cm^3/cm^3],

ρ - volumna gustoća tla [g/cm^3],

D - koeficijent disperzije [cm^2/d],

q - volumni protok [cm/d],

\emptyset - konstanta brzine kemijske reakcije [mmol/ cm^3/d].

Parcijalne diferencijalne jednačbe za nestacionirani kemijski transport otopina koje opisuju kinetičke reakcije prvog reda (hidroliza, radioaktivno raspadanje, biorazgradnja) u (ne)saturiranom mediju uključene su u HYDRUS-1D..

5. Rezultati istraživanja

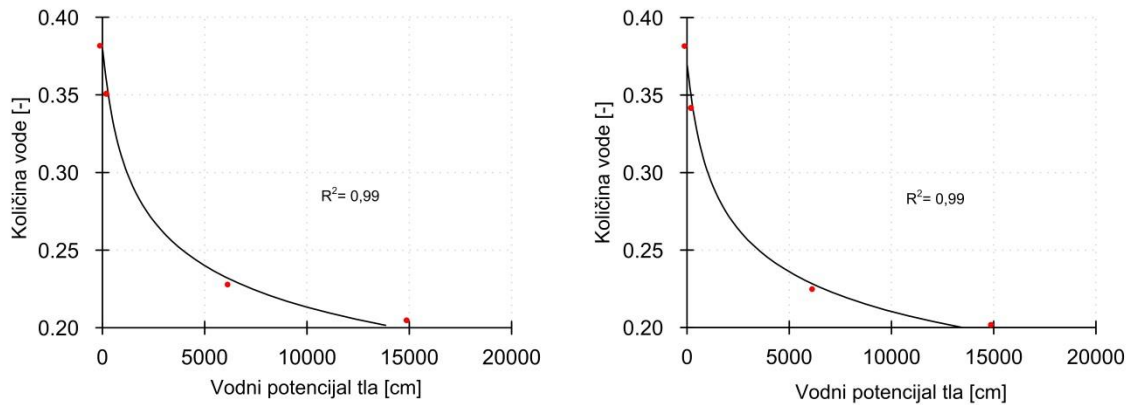
5.1. Izmjereni i optimizirani parametri

Kako bi se moglo pristupiti simuliranju toka vode i pronosa nitrata provedena je optimizacija i kalibracija hidrauličkih parametara tla na temelju terenskih i laboratorijskih analiza. Iz tablice 4. je vidljivo da su K_s vrijednosti prvog i petog uzorka pri manjim dubinama manje nego K_s vrijednost pri većim dubinama. Kod ostalih uzoraka je obrnuto K_s vrijednosti uzoraka uzetih iz manjih dubina je veća od K_s vrijednosti uzoraka veće dubine. Također na svim lokacijama su zabilježene niske vrijednosti hidrauličke provodljivosti (K_s) koja nije prelazila 17 cm/dan.

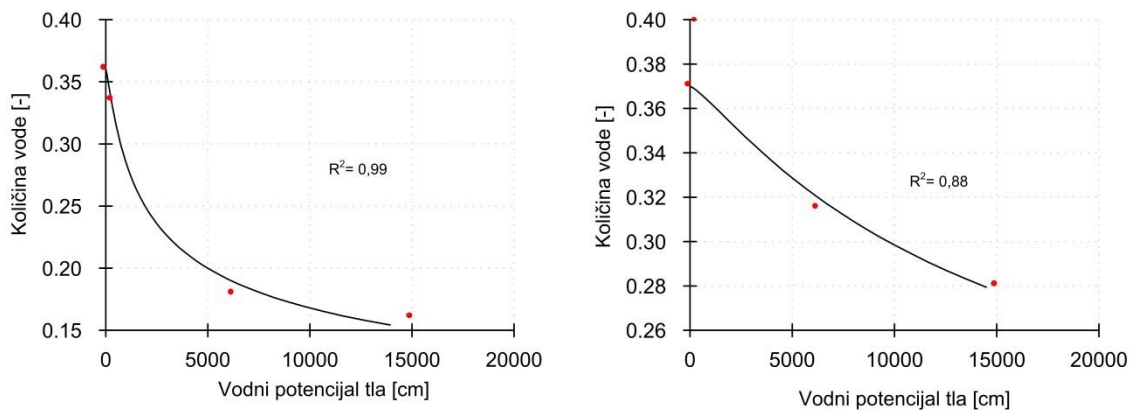
Tablica 4. Izmjereni i optimizirani parametri tla korišteni u numeričkom modelu HYDRUS-1D za pojedine lokacije.

	Dubina (cm)	θ_s (cm ³ /cm ³)	K_s (cm/dan)	α (1/cm)	n (-)
1	0-40	0,38	11	0,00261	1,18
	40-75	0,37	15	0,00263	1,17
2	0-30	0,36	17	0,0018	1,26
	30-75	0,37	12	0,00017	1,25
3	0-40	0,37	14	0,00158	1,20
	40-90	0,38	9	0,00285	1,18
4	0-25	0,40	12	0,00032	1,19
	25-80	0,41	10	0,0527	1,17
5	0-30	0,42	12	0,00136	1,20
	30-70	0,41	14	0,00212	1,17
6	0-30	0,43	16	0,01241	1,19
	30-70	0,44	12	0,05525	1,17

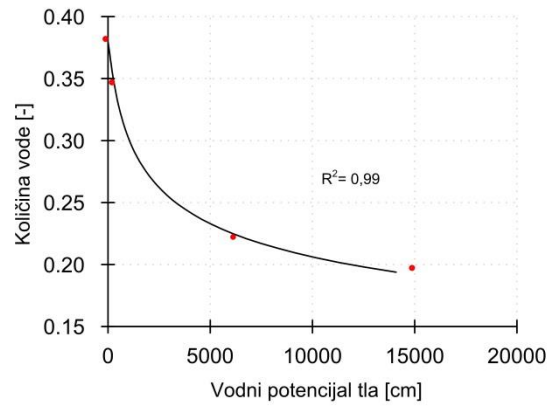
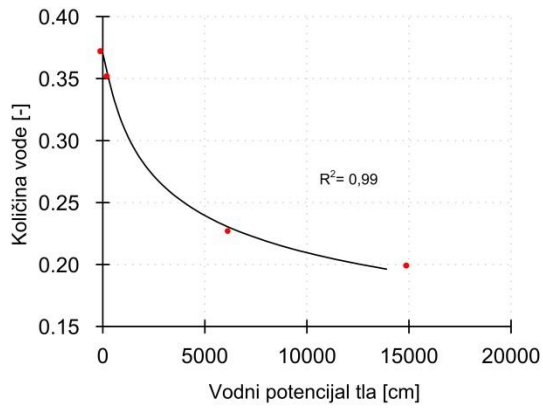
Retencijske krivulje tla i ostali parametri (α , n) optimizirani su pomoću programa RETC na temelju laboratorijskih podataka dobivenih na neporušenim uzorcima tla (van Genuchten i sur., 1991.) Na slikama 17.-22. prikazane su retencijske krivulje i korelacije između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu za sve lokacije. Točnost simuliranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode se je kretala između 0,88 i 0,99.



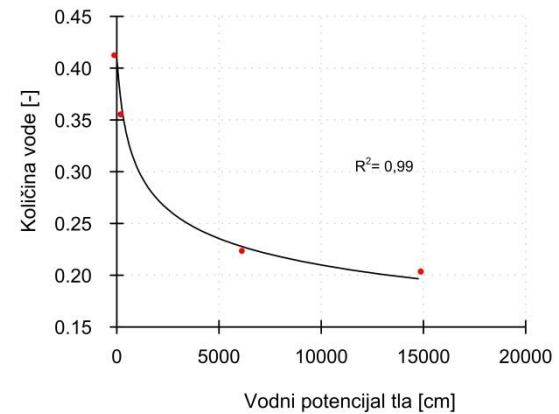
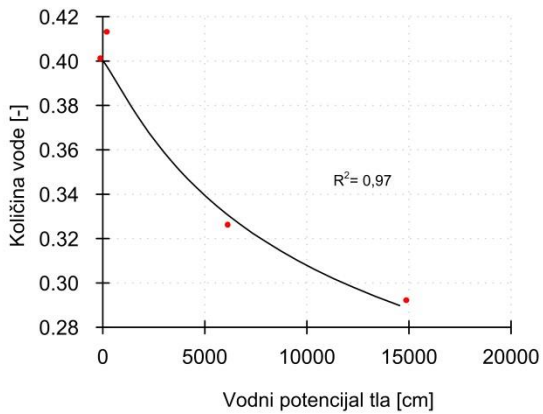
Slika 17. Retencijske krivulje i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu na lokaciji 1, u horizontima; 0 - 40 lijevo i 40 – 75 desno



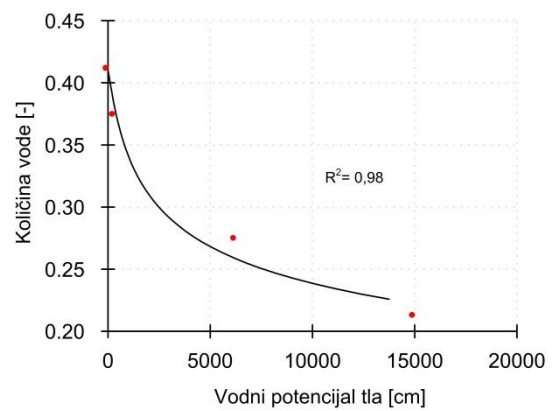
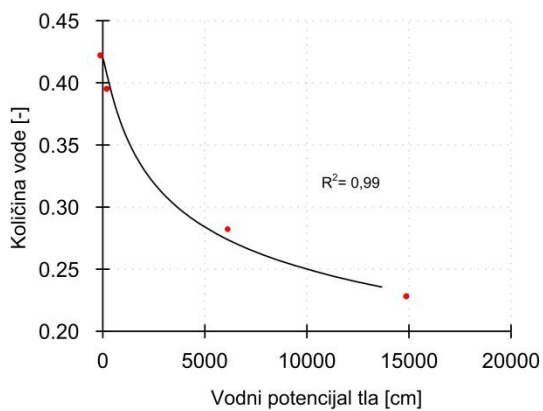
Slika 18. Retencijske krivulje i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu na lokaciji 2, u horizontima; 0 - 30 lijevo i 30 – 75 desno



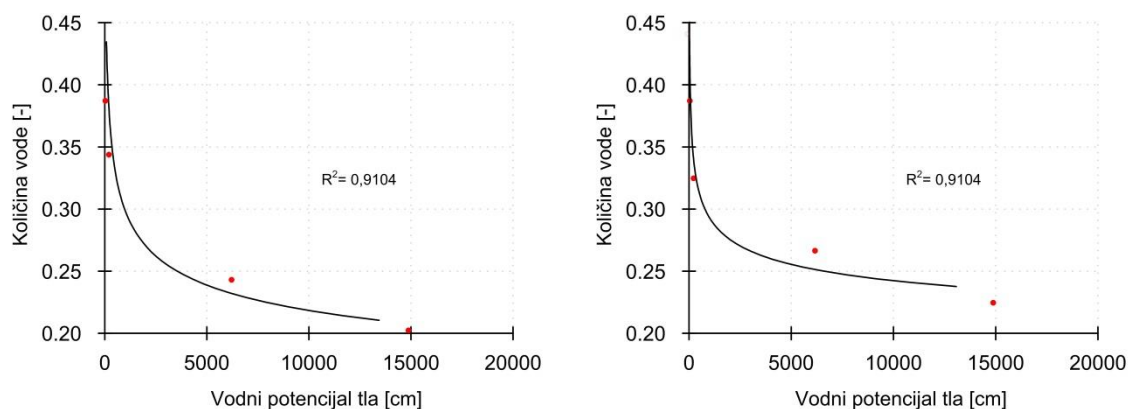
Slika 19. Retencijske krivulje i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu na lokaciji 3, u horizontima; 0 - 40 lijevo i 40 – 90 desno



Slika 20. Retencijske krivulje i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu na lokaciji 3, u horizontima; 0 - 25 lijevo i 25 – 80 desno



Slika 21. Retencijske krivulje i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu na lokaciji 5, u horizontima; 0 - 30 lijevo i 30 – 70 desno



Slika 22. Retencijske krivulje i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu na lokaciji 6, u horizontima; 0 - 30 lijevo i 30 – 70 desno

5.2. Tok vode u lizimetrima

U radu su grafički prikazane vrijednosti za 2014., 2015. i 2016. Kumulativne vrijednosti količine procjedne vode (perkolata) izmjerene na pojedinim „zero tension“ lizimetrima u poljskim uvjetima i simulirane vrijednosti istih pomoću programa HYDRUS-1D prikazane su na slikama 23.-25. Na slikama je vidljivo da je najveća količina procijeđene vode izmjerena na početku i na kraju godine u uvjetima tzv. „golog tla“ bez poljoprivrednih kultura ili tijekom ranijeg razvojnog stadija uzgajane kulture. U takvim uvjetima uslijed niže temperature zraka i evapotranspiracije (kao izravne posljedice navedenoga), prisutan je veći sadržaj vode u tlu koja se stoga u većim količinama i procjeđuje u dublje slojeve tla. Osim navedenog, raspored i količina oborina su značajno utjecali na povećano procjeđivanje vode kroz tlo. Kumulativne vrijednosti procijeđene vode iz lizimetara simulirane pomoću programa HYDRUS-1D ovisile su prvenstveno o vrijednostima oborina i evapotranspiracije. Primjenom modela simulirane su veće vrijednosti procijeđene vode (u odnosu na izmjerene vrijednosti perkolata u tijeku vegetacijskog razdoblja) i to na početku i na kraju godine kada na površinama nisu bile uzgajane poljoprivredne kulture (mali utjecaj transpiracije). Model je vrlo uspješno slijedio izmjerene količine perkolata tijekom istraživanog razdoblja što je vidljivo iz visokih vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) koji se je kretao od 0,88 do 0,96 u 2014. godini, od 0,80 do 0,95 u 2015. godini i od 0,87 do 0,96 u 2016. godini (slika 23.-25.). Količine perkolata u lizimetrima su varirale od lokacije do lokacije. U 2014. godini količine perkolata u lizimetrima su bile: $L_1=285,9$ mm; $L_2=302,9$; $L_3=300,5$ mm; $L_4=354,8$ mm; $L_5=314,3$ mm. U 2015. godini su zabilježene ove vrijednosti: $L_1=127,9$ mm; $L_2=153,6$; $L_3=166,0$ mm; $L_4=165,6$ mm; $L_5=178,8$ mm; $L_6=186,2$ mm, a u 2016. godini količine perkolata u lizimetrima su bile: $L_1=173,44$ mm;

$L_2=185,02$; $L_3=185,02$ mm; $L_4=189,54$ mm; $L_5=200,52$ mm; $L_6=214,65$ mm. Količina perkolata je uvelike slijedila raspored i intenzitet oborina na istraživanom području te prosječna vrijednost čini oko 25% od oborina u 2016. godini, što ukazuje na mogućnost procjeđivanja onečišćivača do dubljih slojeva tla i podzemne vode iako se radi o težim tipovima tala (visok udio praha i gline) (Filipović i sur. 2013.).



Slika 23. Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti procjedne vode (perkolata) iz lizimetara u 2014. godini



Slika 24. Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti procjedne vode (perkolata) iz lizimetara u 2015. godini

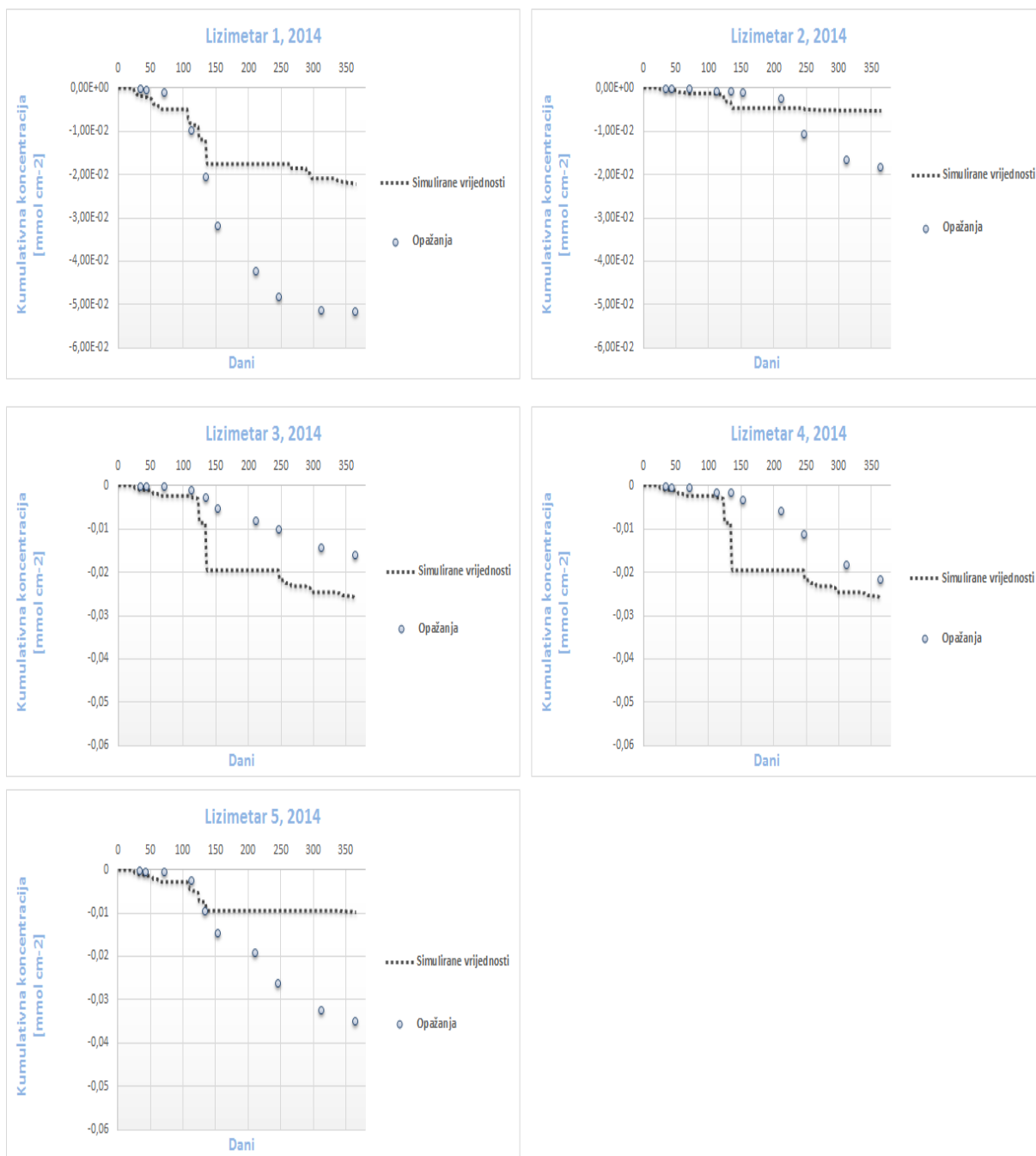


Slika 25. Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti procjedne vode (perkolata) iz lizimetara u 2016. godini

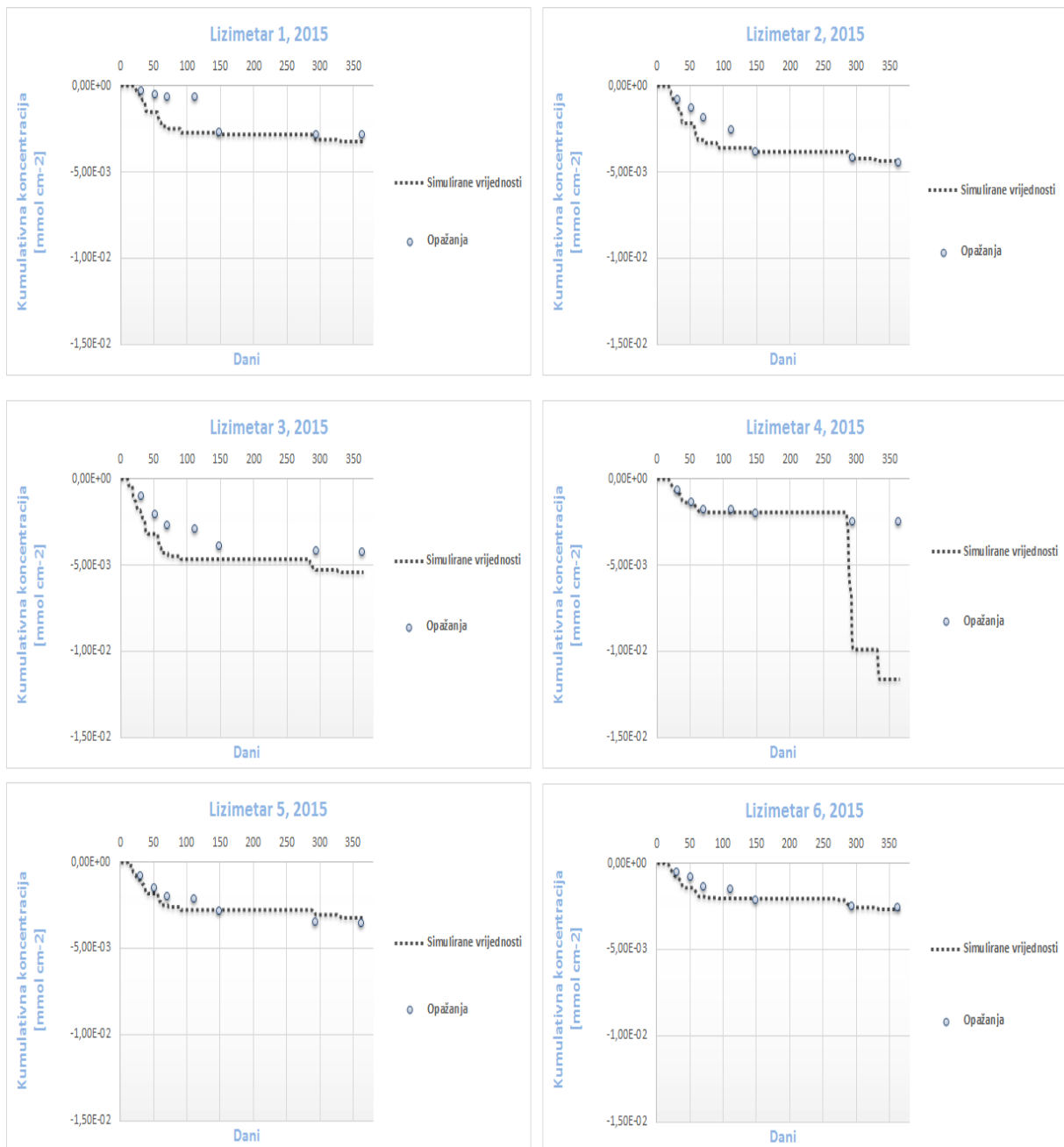
5.3. Pronos nitrata u lizimetrima

Kumulativne vrijednosti koncentracije nitrata izmjerene u procjednoj vodi lizimetara u poljskim uvjetima i vrijednosti nitrata dobivene simulacijama za 2014., 2015. i 2016. godinu pomoću programa HYDRUS-1D prikazane su na slikama 26. do 28. Podudarnost izmjerenih i

simuliranih vrijednosti je vrlo dobra što je vidljivo iz koeficijenata determinacije koji su se kretali u rasponu od 0,51 do 0,95 u 2014. godini, od 0,59 do 0,91 u 2015. godini i od 0,52 do 0,89 u 2016. godini. Nešto niži koeficijenti determinacije na pojedinim lokacijama su posljedica procesa koji nije bilo moguće simulirati modelom (primjerice denitrifikacija) te zbog gnojidbe organskim gnojivima koju je bilo teško kvantificirati na spomenutim lokacijama. Kao i kod modeliranja toka i količine procjedne vode (perkolata) u tlu, modelom simulirane količine nitrata u procjednoj vodi pokazuju različite vrijednosti, međutim unatoč tome, dobro slijede trend ispiranja nitrata u tlu. Provedene simulacije pokazuju da se trend pojave nitrata u instaliranim lizimetrima dobro podudara s direktno izmjerenim koncentracijama, što potvrđuje pogodnost modela u procjeni pronosa nitrata u tlu pri opisanim uvjetima. Također, model s ovom razinom mjerenih parametara svakako omogućuje dovoljno precizan opis i kvantifikaciju pronosa nitrata koje se procjeđuju kroz tlo u uvjetima intenzivne poljoprivredne proizvodnje. Osim spomenutog vidljivo je da su najveće količine nitrata prisutne u ranim razvojnim faza kultura i najčešće prilikom pojave oborina velikog intenziteta što je sukladno sličnim istraživanjima (Ramos i sur., 2011., Filipović i sur., 2016.).



Slika 26. Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti koncentracije nitrata u procjednoj vodi (perkolatu) iz lizimetara u 2014. godini



Slika 27. Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti koncentracije nitrata u procjednoj vodi (perkolatu) iz lizimetara u 2015. godini



Slika 28. Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti koncentracije nitrata u procjednoj vodi (perkolatu) iz lizimetara u 2016. godini

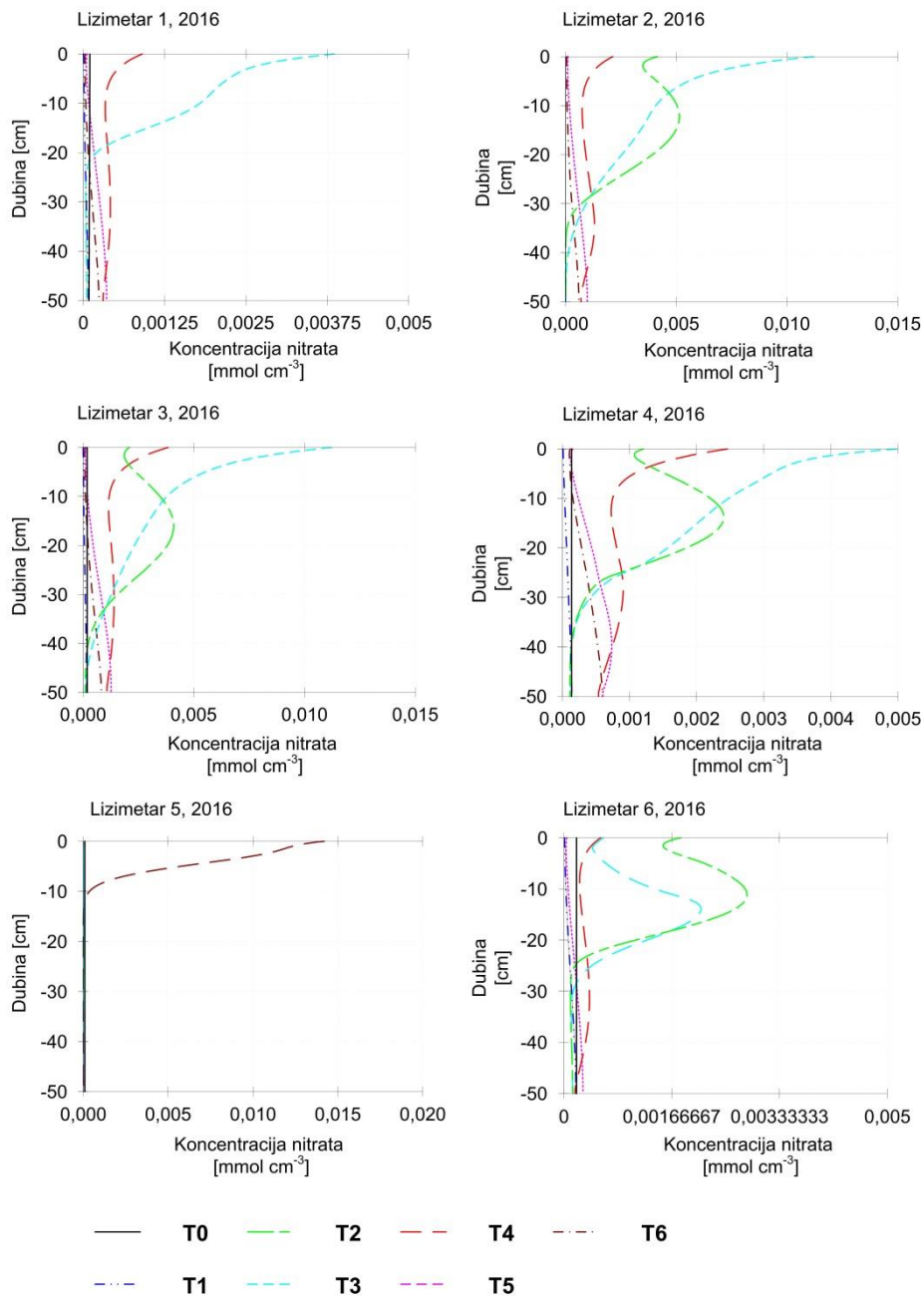
U tablici 5. Prikazani su koeficijenti determinacije (R^2) između izmjerenih i simuliranih vrijednosti isteka vode iz lizimetara i koncentracije nitrata za trogodišnji period (2014. - 2016.). Očekivano, dobivena je veća pouzdanost modela za predikciju toka vode kao rezultat jednostavnije bilance kretanja vode u tlu. Kretanje dušika uključuje različite transformacije te uz mineralni može uključivati i dušične oblike iz organske gnojidbe ili biljnih ostataka prisutnih

u tlu. Uz navedeno, procesi kao što su volatilizacija i denitrifikacija uslijed visokih razina podzemne vode nisu uzeti u obzir predloženim modelom, a svakako mogu utjecati na dinamiku kretanja nitrata u tlu (Beauchamp i sur., 1989., Jones, 2006.). Ipak, HYDRUS je pokazao zadovoljavajuće vrijednosti efikasnosti u pogledu modeliranja poljskih pokusa s primjenom ureje, KAN-a i NPK gnojidbe, što je u suglasnosti s prethodnim istraživanjima (npr. Hanson i sur., 2006.).

Tablica 5. Statistička evaluacija pouzdanosti modela između izmjerenih vrijednosti isteka procjedne vode i koncentracije nitrata i simulacijama dobivenih rezultata

Godina istraživanja	Lizimetarski isteci procjedne vode (R^2)	Koncentracija nitrata u isteku (R^2)
2014	0,89 – 0,96	0,51 – 0,95
2015	0,80 – 0,94	0,59 – 0,91
2016	0,87 – 0,96	0,52 – 0,89

Na slici 29. prikazano je kretanje i procjeđivanje nitrata kroz profil tla tijekom cijele godine i vremenskim intervalima od 60-ak dana. Iz prikaza je vidljivo da su se u većini slučajeva nitrati procjeđivali kroz istraživane profile tla tijekom cijele godine, što je među ostalim povezano i s nemogućnosti njihove adsorpcije na čestice tla (Mkandawire, 2008.). Vidljive su i razlike između pojedinih lokacija, što je u direktnoj vezi s količinama aplicirane gnojidbe (ureja, KAN i NPK) te s prikazanim vremenom distribucije nitrata, koja je na nekim lokacijama bila neposredno nakon primjene gnojidbe i rezultirala većim koncentracijama nitrata u lizimetru (lizimetar 5). Vidljivo je i da su nitrati na svim lokacijama u manjoj ili većoj koncentraciji procijeđeni do dna profila (50 cm), što s obzirom na visoke razine podzemne vode na navedenom području (Filipović i sur., 2012.) ukazuje na mogućnost onečišćenja podzemne vode.



Slika 29. Simulacije kretanja NO_3^- kroz profile tla tijekom 2016. godine u različitim vremenskim intervalima (T0-0 dan, T1-60 dan, T2-121 dan, T3-182 dan, T4-243 dan, T5-304 dan, T6-366 dan)

6. Zaključci

Istraživanje je provedeno pomoću poljskih lizimetara (12 lizimetara) postavljenim na 6 lokacija u teksturno teža tla na području s visokim razinama podzemnih voda. Tijekom istraživanja prikupljeni su podaci o količini procjedne vode (perkolata) i koncentracijama nitrata u perkolatu. Primjenom numeričkog modeliranja simulirani su prirodni procesi koji se javljaju na istraživanom području, a odnose se na nesaturiranu zonu tla. Spomenuti procesi uključuju hidrauliku toka vode kroz profil tla, pronos onečišćivača (ureja, KAN-a, amonijaka i nitrata) te njihove kemijske transformacije. Na temelju izmjerenih pokazatelja i provedenog modeliranja može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati numeričkog modeliranja toka vode i transporta nitrata u nesaturiranoj zoni tla potvrdili su dobru pouzdanost korištenih modela u tumačenju navedenih procesa i mogućnost njihove primjene u poljskim uvjetima hidromorfni tala na istraživanom području.
- Rezultati provedenog numeričkog modeliranja ukazuju na mogućnost procjeđivanja nitrata dodanih mineralnom gnojivom kroz profil tla do podzemne vode i posljedičnog negativnog utjecaja na okoliš.
- Korištenjem u radu testiranog i verificiranog računalnog modela moguća je simulacija različitih scenarija primjene mineralnih gnojiva (vrijeme, vrsta, količina) te optimizacija gnojidbe, a čime bi moglo spriječiti ili barem minimalizirati značajnije ispiranje hranjiva (posebice nitrata) i onečišćenje podzemnih voda.

7. Literatura

1. Beauchamp E. G., Trevors J. T., Paul J. W. (1989): Carbon sources for bacterial denitrification. *Advances in Soil Science* 10, 113-142.
2. Biggar J. W., Nielsen D. R. (1967): Miscible displacement and leaching phenomena. *Agronomy* 11: 254-274
3. Bolado Rodríguez S., García Sinovas D., Álvarez Benedí J. (2010): Application of pig slurry to soils. Effect of air stripping treatment on nitrogen and TOC leaching. *Journal of Environmental Management*. 91, 2594-2598.
4. Corwin D. L., LeMert R. D. (1994): Construction and evaluation of an inexpensive weighing lysimeter for studying contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology* 15, 107-123.
5. Filipović V. (2015): Modeliranje pronosa tvari u nesaturiranoj zoni tla. Voda u agroekosustavu, Ondrašek G. (ur.), Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 303-319
6. Filipović V., Kodešová R., Petošić D. (2013): Experimental and mathematical modeling of water regime and nitrate dynamics on zero tension plate lysimeters in soil influenced by high groundwater table. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 95 (1), 23-42.
7. Filipović V., Petošić D., Nakić Z., Mustać I., Ružičić S., Zovko M., Bubalo M. (2012): Identifying spatial and temporal variation of nitrate concentration in shallow groundwater aquifer. *Journal of Food, Agriculture and Environment* 10 (3&4), 1001-1004.
8. Filipović V., Posavec K., Petošić D. (2013): Modeling Water Flow in Free Drainage Lysimeters and Soils with different Anisotropy. *Technical gazette* 20 (2), 263-268.
9. Filipović V., Romić D., Romić M., Borošić J., Filipović L., Mallmann F. J. K., Robinson D. A. (2016): Plastic mulch and nitrogen fertigation in growing vegetables modify soil temperature, water and nitrate dynamics: Experimental results and a modeling study. *Agricultural Water Management* 176, 100-110.
10. Gee G. W., Or D. (2002): Particle size analysis. In *Methods of Soil Analysis: Part 4, Physical Methods*, SSSA, Madison, WI. 255-293.
11. Hanson B. R., Šimunek J., Hopman J. W. (2006): Numerical modeling of urea-ammonium-nitrate fertigation under microirrigation. *Agricultural Water Management* 86, 102-113.
12. HRN ISO 11261:2004. Kakvoća tla - Određivanje ukupnog dušika (ISO 11261:1995)
13. HRN ISO 11272:2004. Kakvoća tla - Određivanje volumne gustoće suhog tla (ISO 11272:1998)
14. Jiang S., Pang L., Buchan G. D., Šimunek J., Noonan M., Close M. J. (2010): Modeling water flow and bacterial transport in undisturbed lysimeters under irrigations of dairy shed effluent and water using HYDRUS-1D. *Water Research* 44: (4), 1050-1061.

15. Jones C. (2006): Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects. MABA/MGEA Convention. Montana State University. USA.
16. Klute A., Dirksen C. (1986): Hydraulic conductivity and diffusivity: laboratory methods. In: Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. Agronomy Monograph no. 9. ASA-SSSA, Madison, USA.
17. Köhne J. M., Mohanty B. P., Šimůnek J. (2006): Inverse Dual-Permeability Modeling of Preferential Water Flow in a Soil Column and Implications for Field-Scale Solute Transport. *Vadose Zone Journal* 5, 59-76.
18. Kumar C.P. (2001): Common Ground Water Modeling Errors and Remediation *Journal of Indian Water Resources Society*, Vol. 21, Nr. 4, pp. 149-156
19. Mkandawire T. (2008): Quality of groundwater from shallow wells of selected villages in Blantyre District, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth* 33 (8–13), 807-811.
20. Narodne novine (125/2013). Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju.
21. Petošić D., Kovačević V., Mustać I., Filipović V., Dujlović D. (2011): Utjecaj poljoprivrede na kakvoću procjednih voda na području melioracijskog kanala za navodnjavanje Biđbosutskog polja. *Hrvatske vode* 19 (78), 241-250.
22. Ramos T. B., Šimůnek J., Gonçalves M. C., Martins J. C., Prazeres A., Castanheira N. L., Pereira L. S. (2011): Field evaluation of a multicomponent solute transport model in soils irrigated with saline waters. *Journal of Hydrology* 407: 129-144.
23. Smith M. (1991): CROPWAT: Manual and Guidelines, FAO of UN, Rome, Italy.
24. Šimůnek J., Bradford S. A. (2008): Vadose zone modeling: Introduction and importance. *Vadose Zone Journal* 7 (2), 581-586.
25. Šimůnek J., van Genuchten M. Th., Šejna M. (2016): Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone Journal* 15(7).
26. van Genuchten M. Th. (1980): A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 892-1037.
27. van Genuchten M. Th., Leij F. J., Yates S. R. (1991): The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0. EPA Report 600/2-91/065, U.S. Salinity Laboratory, USDA, Riverside, California.
28. Wendland F., Bogen H., Goemann H., Hake J.F., Kreins P., Kunkel R. (2005.). Impact of nitrogen reduction measures on the nitrogen loads of the river Ems and Rhine (Germany). *Physics and Chemistry of the Earth* 30: (8–10), 527–541.
29. World Health Organization (WHO) (2004): Guidelines for Drinking Water Quality, third edition WHO, Geneva.

Životopis

Mario Maloić rođen je 24.03.1991. u Zagrebu, gdje je završio osnovnu školu „Vukomerec“. Maturirao u 3. gimnaziji u Zagrebu 2010. godine. Završio osnovnu i srednju glazbenu školu „Zlatka Balokovića“ u Zagrebu 2010. godine. Završio preddiplomski studij biljnih znanosti na agronomskom fakultetu u Zagrebu 2015. godine. Nakon završetka preddiplomskog studija je upisao diplomski studij poljoprivredna tehnika – melioracije. Korištenje engleskog jezika na razini srednjoškolskog obrazovanja. Zna se koristiti programskim paketim MS Office, Autocadom i dr.