

Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

Defterdarović Jasmina, Kikić Diana, Novosel Alen

**Primjena eksperimentalnih i numeričkih metoda za
procjenu transporta nitrata i pesticida na tlima urbanih
površina**

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za melioracije Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Vilima Filipovića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018/2019.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

<i>RMSE</i>	korijen srednje kvadratne pogreške (root mean square error)
θ_s	količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije
<i>Ks</i>	koeficijent hidrauličke provodljivosti tla
ET	evapotranspiracija
IPU	izoproturon
MDK	maksimalno dopuštene koncentracije
LD ₅₀	srednja letalna doza

Sadržaj rada

1. Uvod.....	1
2. Ciljevi istraživanja.....	2
3. Materijali i metode	3
3.1. Odabir lokacija provedbe istraživanja	3
3.2. Pedološke karakteristike tla na području istraživanja.....	6
3.3. Laboratorijske metode određivanja fizikalno-kemijskih karakteristika	8
3.3.1. Određivanje hidrauličkih parametara tla	9
3.4. Primjena numeričkih simulacijskih modela	12
3.4.1. Konceptualni model toka vode.....	12
3.4.2. Modeliranje transporta nitrata	14
3.4.3. Modeliranje transporta izoproturona	14
3.5. Numeričko modeliranje primjenom HYDRUS 2D/3D programa.....	15
3.5.1. Opis domene modela, inicijalni i rubni uvjeti	16
4. Rezultati i rasprava.....	17
4.1. Hidraulički parametri tla urbanih površina.....	17
4.2. Rezultati vodne bilance te modela toka vode i pronosa tvari	23
5. Zaključak	36
6. Zahvala	37
7. Popis literature.....	38
8. Sažetak	42
9. Summary	43

1. Uvod

Posljednjih nekoliko desetljeća sve se veća pozornost posvećuje zaštiti okoliša i kontroli onečišćenja u sustavu atmosfera – biljka – tlo – voda. Sve je veći broj potencijalno štetnih tvari (supstanci) koje se primjenjuju ciljano u poljoprivrednoj praksi, industriji i/ili urbanim sredinama. Takve supstance mogu se akumulirati u tlu (i potencijalno dospjeti u hranu), površinskim vodama ili se procjeđivanjem mogu transportirati u dublju zonu tla te naposljetku dospjeti do podzemnih voda. Intenzivna poljoprivredna proizvodnja koristi velike količine gnojiva (organskih i anorganskih), sredstva za zaštitu bilja, hormona (stočarska proizvodnja) te raznih drugih supstanci koje u većim koncentracijama mogu postati toksične. Onečišćenja su najčešće uzrokovana ljudskom aktivnošću i odnose se na industriju i zbrinjavanje industrijskog otpada, rudarstvo, transport, kućanstvo i zbrinjavanje kućanskog otpada, poljoprivredu i druge djelatnosti. Iako je većina sredstava koja se primjenjuju u poljoprivrednoj proizvodnji korisna u površinskom sloju tla, uslijed ispiranja u dublje slojeve tla i podzemnu vodu te supstance mogu uzrokovati ozbiljna onečišćenja i degradirati prirodne resurse (Direktiva 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike). Navedene kemijske supstance (onečišćivača, polutanti) se mogu pojaviti kao raspršeni izvori (npr. primjena gnojiva i pesticida) koje je teško kontrolirati i/ili kao točkasti izvori onečišćenja (npr. farme, odlagališta otpada) koje je lakše predvidjeti i sanirati (Ondrašek i sur., 2015.).

Dušik je esencijalni element za sve životne procese u biljci. Zbog sve većih potreba za hranom sve se više gnoji dušičnim gnojivima zbog čega dolazi do bržeg rasta biljke, a samim time i do povećanja prinosa. Dušik se iz tla gubi ispiranjem, volatilizacijom, denitrifikacijom i erozijom tla, a najveće količine dušika ispiru se u nitratnom obliku (NO_3^-) u površinske i podzemne vode. Zbog obogaćivanja vode hranjivim tvarima, spojevima dušika i/ili fosfora povećava se rast algi i viših oblika biljnih vrsta čime se narušava prirodna ravnoteža organizama u vodi i smanjuje se biološka raznolikost vodnih ekosustava, odnosno dolazi do procesa eutrofikacije (*Zakon o vodama*, N.N. 153/2009; Šimunić, 2013.). Europska unija donijela je Nitratnu direktivu (*Council Directive 91/676/EEC*) te su predložene mjere praćenja koncentracije nitrata u vodama, utvrđivanje područja ranjivih na nitrata iz poljoprivrednih izvora, donošenje i provođenje akcijskih programa i mjera za smanjenje onečišćenja te da se kroz poticanje dobre poljoprivredne prakse smanji onečišćenje voda nitratima i spriječi daljnje onečišćenje s ciljem smanjenja koncentracije nitrata u vodi ispod granične vrijednosti koja iznosi 50 mg/l NO_3^- (Šimunić, 2013.; *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće*, N.N. 47/2008).

Ukoliko se ne provode mjere zaštite usjeva od štetnih organizama, gubitak potencijalnog prinosa na svjetskoj razini iznosi čak do 50 % (Öerke, 2005.). Pesticidi su kemijska i biološka sredstva koja se koriste u zaštiti biljaka od štetnika. Utjecaj pesticida na kakvoću voda ovisi o aktivnoj tvari u formulaciji pesticida, sastojcima koji se nalaze kao onečišćenja u aktivnoj tvari, dodacima koji se miješaju s

aktivnom tvari (okvašivači, sredstva za razrjeđivanje ili otapanje i emulgiranje, sredstva za stabilizaciju i prijanjanje, za puferiranje) i produktima koji nastaju kemijskom, mikrobiološkom ili fotodegradacijom aktivne tvari (Šimunić, 2013.).

S obzirom na brojnost stanovništva koje zagrebački vodonosnik opskrbljuje, potrebno je pratiti i sanirati sve postojeće izvore zagađenja koji se nalaze u priljevnim područjima zagrebačkih crpilišta (Bačani i Posavec, 2014.).

Modeli toka vode i pronosa tvari služe kao alati kojima se mogu opisati i predvidjeti specifični procesi u nesaturiranoj i saturiranoj zoni tla. Različiti modeli mogu poslužiti za testiranje i provedbu pokusa na različitim tipovima tala, na uzgajanim kulturama, u primjeni gnojidbe i sredstava za zaštitu bilja. Sve su češća istraživanja koja se posvećuju nesaturiranoj zoni tla koja može biti izvor mnogih tvari koja se mogu klasificirati kao onečišćivala te u kojoj dolazi do njihova ispiranja (Filipović i sur., 2016.). Također, u nesaturiranoj zoni tla postoji mogućnost eliminacije (razgradnje) i sanacije onečišćivala prije ispiranja u podzemne vodne resurse. Pronos tvari u nesaturiranoj zoni tla jedan je od najkompleksnijih i najzahtjevnijih problema u numeričkom modeliranju. Razvojem novih numeričkih modela može se opisati sve veći broj navedenih procesa koji se odvijaju u sustavu tlo – biljka – atmosfera, stoga modele treba razmatrati kao jedan od vrlo naprednih i korisnih „alata” kojima se uz pravilnu upotrebu mogu predvidjeti različiti procesi (s pozitivnim ili negativnim učincima na ekosustav) koji se odvijaju u okolišu (Ondrašek i sur., 2015.).

Prema navodima Durnera i Flühlera (2005.) hidrauličke karakteristike opisuju odnose između faze koncentracije, kemijskog potencijala, te ponašanja kretanja vode i plinova u tlu. Odnosi ovise o više faktora uključujući temperaturu, karakteristike površine matriksa, kemijski sastav otopine tla, geometriju pora u tlu i sl. Hidrauličke karakteristike utječu na infiltraciju oborina, njihovo otjecanje i kapacitet tla za vodu, a njihovo poznavanje je bitno za učinkovito upravljanje tлом i vodom (Waduawatte i Bing, 2004.). Navedene pretpostavke ukazuju na važnost kvantifikacije pronosa agrokemikalija kroz tlo uz kombinirani pristup korištenjem eksperimentalnih terenskih, laboratorijskih i numeričkih modela.

2. Ciljevi istraživanja

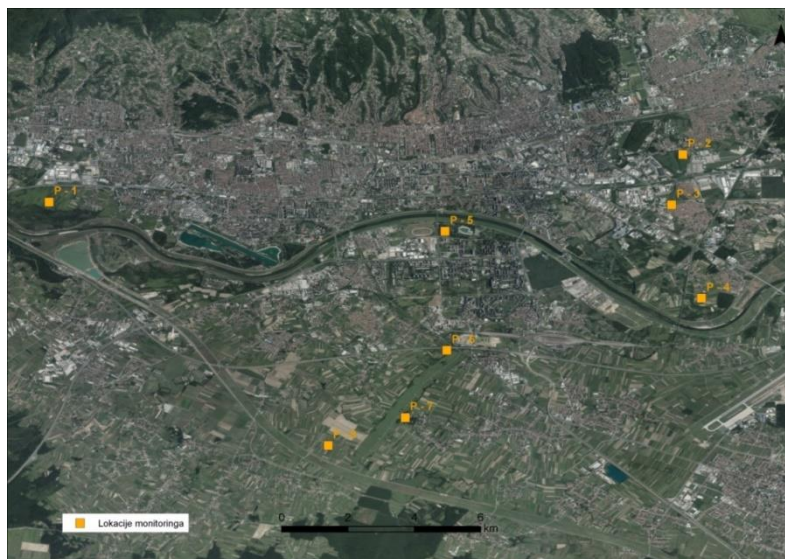
U prikazanom istraživanju koje je provedeno na urbanim površinama Grada Zagreba (II. zoni vodozaštite) ciljevi su bili i) odrediti hidrauličke karakteristike tla na pojedinim lokacijama; ii) provesti numeričko modeliranje toka vode bazirano na eksperimentalno određenim hidrauličkim karakteristikama tla; iii) izraditi konceptualni model pronosa nitrata i izoproturona. Nakon provedenih terenskih, laboratorijskih i numeričkih eksperimenata procijenit će se mogućnost pronosa potencijalno toksičnih tvari (nitrata i pesticida) u dublje slojeve tla i podzemnu vodu.

3. Materijali i metode

3.1. Odabir lokacija provedbe istraživanja

Zagrebački vodoopskrbni sustav obuhvaća područje od granice sa Slovenijom do Sesveta i od padina Medvednice do Kravarskog. Površina vodoopskrbnog sustava iznosi oko 800 km². Opskrbu vode omogućava pedesetak zdenaca na 8 većih vodocrpilišta. Sustav raspolaže s oko 4 000 – 5 000 l/s vode. Zagrebački vodonosnik otvoreni je aluvijalni vodonosnik s vodnom plohom u stalnom kontaktu s rijekom Savom. Podzemne vode teku paralelno s rijekom Savom, odnosno od zapada prema istoku. Na promjenu razine podzemne vode dominantno utječu promjene vodostaja rijeke Save, a utjecaj na prihranjivanje vodonosnika ima i infiltracija oborina. Vodoopskrbni sustav Grada Zagreba podijeljen je u tri visinske vodoopskrbne zone. Na gornjim granicama svake zone smještene su vodospreme s kotama preljeva na 185,5 m n.m. – prva zona, na 264,5 m n.m. – druga zona i na 344 m n.m. – treća zona. Ukupna zapremnina vodosprema prve visinske zone iznosi oko 91 000 m³, druge visinske zone oko 14 000 m³ i treće visinske zone oko 6 000 m³ (Bačani i Posavec, 2014.).

Istraživanje je provedeno na području grada Zagreba (slika 1.), na osam reprezentativnih lokacija (slika 2., slika 3.) u drugoj zoni vodozaštite izvorišta. Izbor lokacija izvršen je u suradnji stručnjaka Sveučilišta u Zagrebu - Zavoda za melioracije i Zavoda za pedologiju te Nastavnog zavoda za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar iz Zagreba, a cjelokupno istraživanje provedeno je u sklopu projekta Ekološka karta Grada Zagreba (<https://ekokartazagreb.stampar.hr/>).



Slika 1. Ortofoto snimka Grada Zagreba s lokacijama monitoringa (P-1 – P-8)

a) Profil P-1 u II. zoni zaštite crpilišta Stara Loza (Savska Opatovina)



b) Profil P-2 u II. zoni zaštite crpilišta Žitnjak i Sašnjak (Vukomerec)



c) Profil P-3 u II. zoni zaštite crpilišta Žitnjak i Sašnjak (Kozari Bok)



d) Profil P-4 u II. zoni zaštite crpilišta Petruševac



Slika 2. Prikaz lokacija i pedoloških profila P-1, P-2, P-3 i P-4 na lokacijama istraživnog područja (Fotografija: Husnjak, 2018.)

e) Profil P-5 u II. zoni zaštite crpilišta Zaprude (SRC Bundek)



f) Profil P-6 u II. zoni zaštite crpilišta Mala Mlaka (Sveta Klara)



g) Profil P-7 u II. zoni zaštite crpilišta Mala Mlaka (Gradska ulica)



h) Profil P-8 u II. zoni zaštite crpilišta Mala Mlaka (Češka ulica)



Slika 3. Prikaz lokacija i pedoloških profila P-5, P-6, P-7 i P-8 na lokacijama istraživanog područja (Fotografija: Husnjak, 2018.)

3.2. Pedološke karakteristike tla na području istraživanja

Uvažavajući postojeću klasifikaciju tala (Husnjak, 2014.) te na temelju provedenih detaljnih terenskih i laboratorijskih pedoloških istraživanja na istraživanim područjima, izdvojena su tri tipa tla s nižim pedosistematskim jedinicama. Fizikalna i kemijska svojstva, karakteristike tla te sistematska pripadnost tala prikazane su u tablici 1., a stratigrafska građa pedoloških profila i pripadajuća teksturna oznaka horizonata istraživanog područja prikazane su na slici 4.

Tla istraživanih područja pripadaju redu terestričkih tala koje karakterizira vlaženje isključivo oborinskom vodom, pri čemu suvišna voda slobodno perkolira kroz solum tla. Različitost obilježja tala odražava se na intenzitet i pravac razvoja tala te na fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla (Husnjak, 2014.).

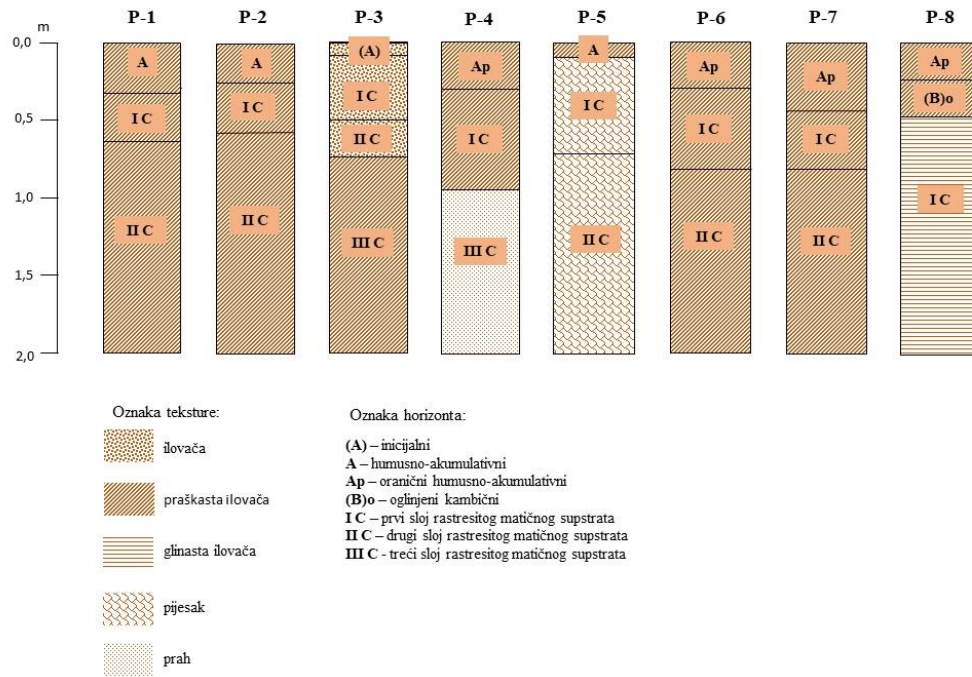
Na šest lokacija (P-1, P-2, P-4, P-5, P-6, P-7) istraživanog područja nalazi se rendzina. Prema Husnjaku (2014.), rendzina pripada razredu humusno-akumulativnih tala. Uglavnom nastaje daljnjim razvojem sirozema, ali i na koluvijalnim i fluvijalnim nanosima. Razvija se pretežno na rastresitom matičnom supstratu i na različitim reljefnim formama. Kriterij za izdvajanje podtipova je vrsta matičnog supstrata. Na razini varijeteta kriterij za razvrstavanje rendzine je stupanj razvoja tla koji upućuje na karbonatnost i nekarbonatnost. Na razini forme kao kriterij izabrana je ekološka dubina. Na slici 4. je detaljno prikazana stratigrafija tla i identifikacija pojedinih horizonata.

Na lokaciji P-3 nalazi se deposol koji je nastao nanošenjem zemljišnog i drugog materijala. Deposol pripada razredu tehnenih tala te je izgrađen od slojeva, a njegova svojstva ovise o vrsti odloženog materijala. Budući da su tehneni materijali najčešće rahli s povoljnom vodopropusnošću, suvišna oborinska voda slobodno perkolira kroz solum tla. Kemijsko obilježavanje otpadnih materijala vrlo je različito, a često sadrže tvari štetne za okoliš. Na lokaciji P-3 utvrđena je prisutnost plastike, tkanine, stakla, gume i sl. Kriterij za izdvajanje podtipova je prema vrsti tehnenog materijala, a kriterij za izdvajanje na varijetete određen je prema starosti deponija i dostignutom stupnju razvoja. Na razini forme kao kriterij izabrana je dubina i tekstura otpadnog materijala (Husnjak, 2014.).

Na lokaciji P-8 istraživanog područja nalazi se eutrično smeđe tlo koje pripada razredu tipičnih kambičnih tala. Prema navodima Husnjaka (2014.), obilježava ga prisutnost dijagnostičkog kambičnog (B)₀ horizonta, odnosno njegove eutrične forme. Na zaravnjenim terenima i u težem mehaničkom sastavu može se pojaviti kratkotrajno stagniranje oborinske vode. Kao kriterij za izdvajanje podtipova izabrana je vrsta matičnog supstrata. Kriterij za razvrstavanje na razini varijeteta izabran je dostignuti stupanj razvoja, a na razini forme izabrani su tekstura tla i dubina podzemne vode.

Tablica 1. Karakteristike tla, sistematska pripadnost, te fizikalna i kemijska svojstva tla na lokacijama istraživanja (P-1 – P-8)

Lokacije	Tip tla	Podtip	Dubina (cm)	Sadržaj mehaničkih čestica (%) u Na-pirofosfatu					Kapacitet tla za vodu (% vol.)	Ukupni porozitet (% vol.)	Volumna gustoća tla (g cm ⁻³)	Gustoća pakovanja (g cm ⁻³)	Humus %
		Varijetet		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina					
		Forma											
P-1	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	0-35	0,6	5,8	24,4	50,5	18,7	41,7 – osrednji 43,1 – osrednji	52,1 – porozno 44,4 – malo porozno	1,27 1,48	1,44 – srednja 1,64 – srednja	2,77 – slabo humozno 1,66 – slabo humozno
		Karbonatna	65-100	0,1	3,7	26,9	52,1	17,2					
		Duboka											
P-2	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	0-25	1,9	6,3	31,6	42,7	17,5	44,4 – osrednji 42,0 – osrednji	52,2 – porozno 47,6 – porozno	1,22 1,38	1,38 – mala 1,50 – srednja	4,14 – dosta humozno 1,40 – slabo humozno
		Nekarbonatna	55-100	1,2	9,2	38,9	37,0	13,7					
		Duboka											
P-3	Tehnogeno tlo - deposol	Zemljišni materijal	0-10	19,5	21,5	22,9	24,8	11,3	24,3 – vrlo malen	45,2 – porozno	1,47	1,57 – srednja	2,64 – slabo humozno
		Nerazvijeno tlo											
		Duboko, ilovasto, skeletoidno											
P-4	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	0-30	0,6	2,2	22,8	55,0	19,4	41,5 – osrednji 43,1 – osrednji	49,8 – porozno 46,3 – porozno	1,31 1,45	1,49 – srednja 1,55 – srednja	3,96 – dosta humozno 1,22 – slabo humozno
		Karbonatna	85-110	1,3	6,1	45,4	36,3	10,9					
		Duboka											
P-5	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	0-10	14,2	20,0	28,6	27,9	9,3	34,4 – malen	49,7 – porozno	1,32	1,40 – srednja	4,53 – dosta humozno
		Karbonatna											
		Vrlo plitka											
P-6	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	0-30	8,0	16,4	24,2	37,8	13,6	42,5 – osrednji 39,2 – osrednji	49,4 – porozno 49,1 – porozno	1,33 1,38	1,45 – srednja 1,45 – srednja	2,82 – slabo humozno 78 – vrlo slabo humozno
		Karbonatna	78-110	0,6	34,8	36,1	20,9	7,6					
		Duboka											
P-7	Rendzina	Na fluvijalnom nanosu	0-42	1,2	15,6	31,5	35,5	16,2	39,2 – osrednji 41,3 – osrednji	46,3 – porozno 43,8 – malo porozno	1,43 1,50	1,58 – srednja 1,63 – srednja	2,43 – slabo humozno 0,78 – vrlo slabo humozno
		Karbonatna	82-110	0,9	3,7	34,6	46,5	14,3					
		Duboka											
P-8	Eutrično smeđe tlo	Na fluvijalnom nanosu	0-23	16,0	10,9	24,0	35,6	13,5	36,8 – osrednji 34,1 – malen	45,0 – porozno 45,0 – porozno	1,43 1,43	1,55 – srednja 1,60 – srednja	3,44 – dosta humozno 1,89 – slabo humozno
		Tipično	23-43	12,7	10,7	23,6	33,9	19,1					
		Ilovasto											



Slika 4. Stratigrafska građa pedoloških profila na lokacijama istraživanog područja (P-1 – P-8)

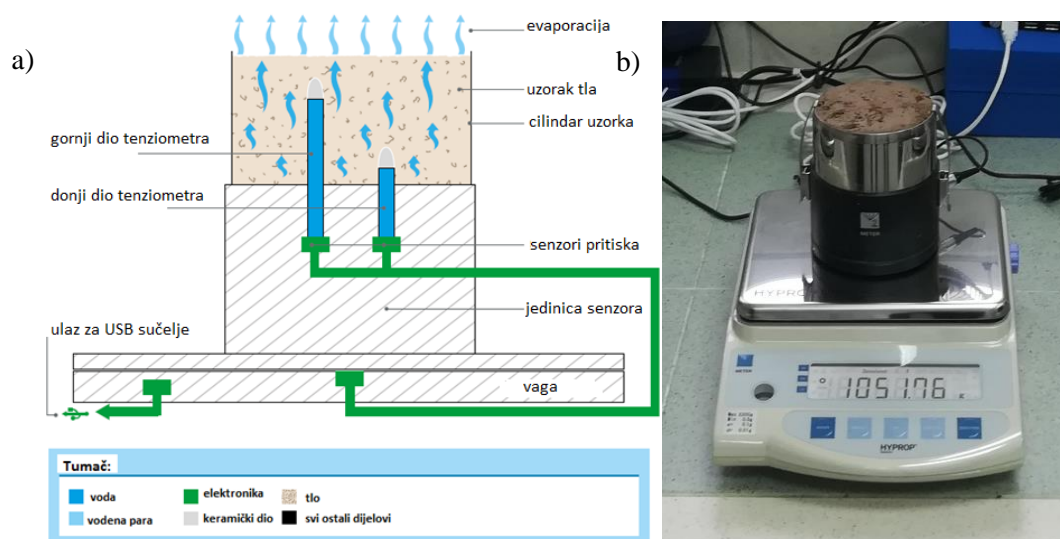
3.3. Laboratorijske metode određivanja fizikalno-kemijskih karakteristika

Volumna gustoća suhog tla određena je prema gravimetrijskoj metodi koja uključuje sušenje i vaganje uzoraka tala u kojima je prethodno određen volumen (HRN ISO 11272:2004). Priprema uzoraka koja uključuje i odvajanje skeleta određena je prema normi HRN ISO 11464:2009. Granulometrijski sastav tla, odnosno udio frakcija pijeska, praha i gline određen je prema modificiranoj metodi prosijavanja i sedimentacije (HRN ISO 11277:2011). Teksturane klase horizonata određene su prema FAO metodi (2006.). Kapacitet tla za vodu određen je metodom prema Gračaninu (JDPZ, 1971.), a ukupni porozitet indirektno, odnosno računski pomoću gustoća tla (JDPZ, 1971.). Gustoća pakovanja (GP) određena je prema izračunu parametra Ranglera, odnosno pomoću volumne gustoće i sadržaja gline u tlu, po formuli: $GP = \rho_v + 0,009 \times \% \text{ gline (g cm}^{-3}\text{)}$ (SSEW, 1974.). Sadržaj humusa određen je metodom po Tjurinu (JDPZ, 1966.).

3.3.1. Određivanje hidrauličkih parametara tla

Određivanje hidrauličkih parametara tla je provedeno na temelju pojednostavljene evaporacijske metode (Schindler, 2017.) pomoću HYPROP automatiziranog sustava koji je primjenjiv kod većine tipova tala (Haghverdi, 2018.) u laboratoriju Zavoda za melioracije (MELILAB). Metoda uzima u obzir promjenu težine uzorka i matičnog (vodnog) potencijala u uzorku tla tijekom procesa sušenja evaporacijom. Dvije su velike prednosti sustava u odnosu na tradicionalne metode: generiranje podataka o retenciji vode visoke rezolucije (preko 100 točaka u rasponu od 0 do 100 kPa u odnosu na 10 točaka kod analize tlačnim ekstraktorom u Fields i sur., 2016.) i vremenski period trajanja svakog mjernog ciklusa (za svaki pojedini uzorak) koji obično traje do nekoliko dana (Haghverdi, 2018.).

Provedbom uzorkovanja tala na istraživanom području, uzeti su uzorci u neporušenom stanju (u cilindrima od 250 cm³ u dva ponavljanja) za procjenu hidrauličkih parametara u laboratoriju. Neporušeni uzorci tla pohranjeni su u cilindrima od nehrđajućeg čelika promjera 8 cm i dubine 5 cm. Uzorci su polako saturirani u vodom ispunjenoj plastičnoj posudi nakon čega su pripremljeni za analizu HYPROP sustavom. Sustav se sastoji od dva tenziometra koji su vertikalno smješteni u uzorak čiji je cilindar stezaljkama pričvršćen za jedinicu senzora. Uzorak se smješta na vagu čime započinje mjerenje težine tla i vodnog potencijala tla (slika 5b.) (Schindler i sur., 2017.). Pomoću tenziometara određuje se prosječna vrijednost vodnog potencijala (Ψ) uzorka tla. Ta vrijednost odgovara prosječnoj vrijednosti količine vode u odnosu na masu cijelog uzorka (Baviskar, 2017.). HYPROP-FIT programom izmjereni su hidraulički parametri na temelju evaporacijske metode, čime započinje mjerenje. Ovaj tip analize omogućuje korištenje manjeg broja ponavljanja (također postoji vremensko ograničenje zbog trajanja analize jednog uzorka, 7-12 dana).



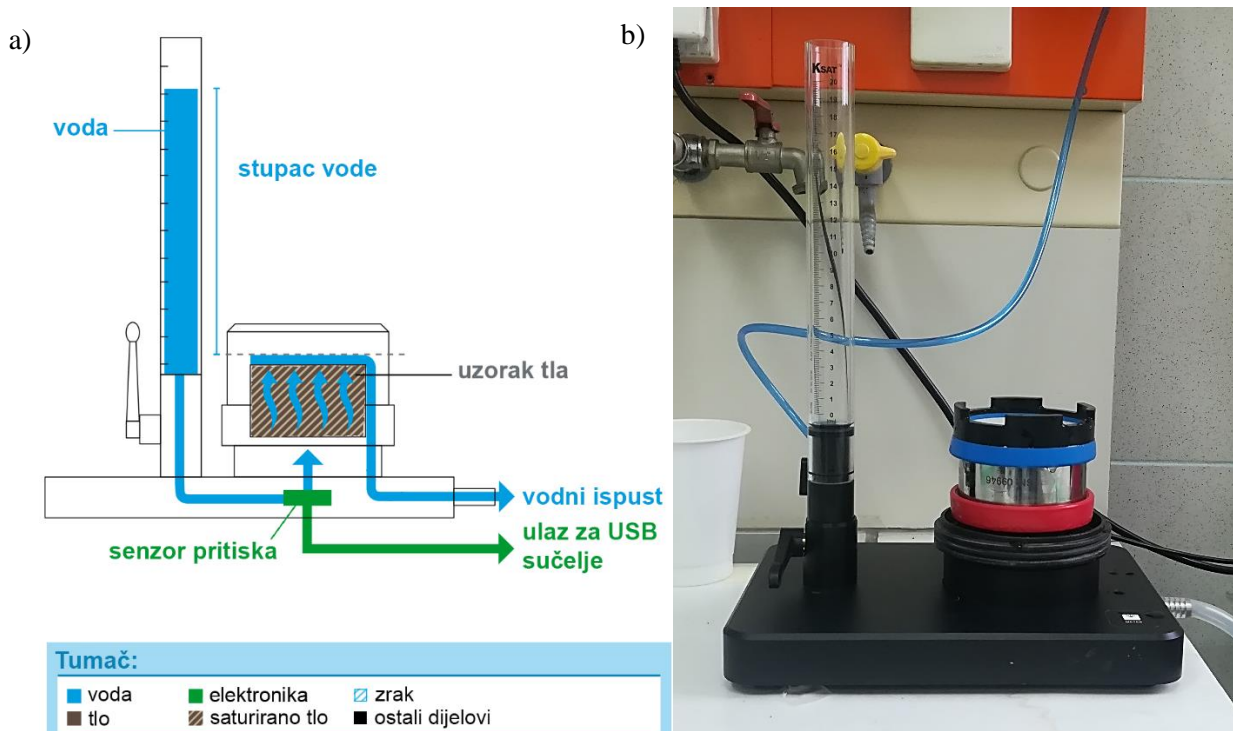
Slika 5. a) Shema HYPROP sustava i b) prikaz HYPROP sustava tijekom mjerenja
Izvor: a) Mešić, 2018. i b) autori rada, 2019.

Vodni potencijal i masa mjereni su u vremenskim intervalima od 1 do 30 minuta. Hidraulički gradijent izračunat je na temelju potencijala tijekom vremenskog perioda mjerenja. Tok vode dobiven je iz razlika težine tla odnosno razlika volumena vode u tlu. Pojedine točke retencijske krivulje automatski su, pomoću HYPROP-FIT softvera, izračunate na temelju gubitka vode po volumenu uzorka u određenom vremenu i povezane sa srednjim vrijednostima površinske napetosti u uzorku (Schindler i sur., 2017.).

Mjerenje hidrauličke provodljivosti tla pri saturiranim uvjetima je provedeno pomoću KSAT uređaja (slika 6.). Mjerenja se baziraju na Darcyjevoj jednadžbi (Darcy, 1856.) koja govori da je brzina kretanja vode kroz tlo proporcionalna hidrauličkom gradijentu i koeficijentu propusnosti (Hadas, 1964.):

$$Ks = -(L \times V) / H \times A \times t \quad (1)$$

gdje L predstavlja visinu uzorka tla [L], visina stupca vode u bireti (koja iznosi 5 cm po mjerenju) izražena je slovom H [L], površina uzorka slovom A [L²], volumna količina vode slovom V [L³], a vrijeme slovom t [T].



Slika 6. a) Shema KSAT sustava i b) prikaz KSAT sustava u MELILAB laboratoriju
Izvor: a) prilagođeno prema KSAT korisničkim uputama (Meter Group, 2015.) i b) autori rada, 2019.

Retencijskim krivuljama tla određuje se odnos između relativne količine vode u tlu θ (masa vode u tlu / masa osušenog tla) i vodnog potencijala tla h .

Van Genuchten-Mualemovim modelom opisuju se hidraulički parametri tla (van Genuchten, 1980.):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \text{ za } h < 0 \quad (2)$$

$$\theta(h) = \theta_s \text{ za } h \geq 0 \quad (3)$$

$$K(h) = K_s S_e^l (1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m)^2 \quad (4)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (5)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n}; n > 1 \quad (6)$$

$\theta(h)$	relativna količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$]
θ_s	količina vode u tlu pri uvjetima potpune saturacije [$L^3 L^{-3}$]
θ_r	rezidualna količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$]
$K(h)$	hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [$L T^{-1}$]
h	vodni potencijal tla [L]
θ	volumna količina vode u tlu
S_e	efektivna saturacija tla
K_s	koeficijent hidrauličke provodljivosti tla u saturiranim uvjetima [$L T^{-1}$]
m	koeficijent optimizacije
α	inverzna vrijednost svih pora ispunjenih zrakom [L^{-1}]
n	indeks raspodjele veličine pora
l	faktor povezanosti pora (0,5 – preporučena vrijednost)

* M – mass (korištene jedinice mmol za nitrate i μg za izoprururon), L – length (cm), T – time (dani)

U laboratoriju se, pomoću HYPROP uređaja, određuje količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije, odnosno θ_s , zajedno s rezidualnom količinom vode - θ_r . Saturirana hidraulička provodljivost određuje se pomoću KSAT uređaja, koji se bazira na Darcyjevoj jednadžbi, a empirijski parametri α i n dobiveni su nakon kalibracije modela. Optimizacija hidrauličke vodljivosti temelji se θ_s , θ_r i n vrijednostima, skupa s K_s i l , odnosno faktorom povezanosti pora koji je u svim tlima bio isti – 0.5 (Mualem, 1976.; tablica 2.).

Mjera evaluacije kvalitete kalibriranog modela izražava se u obliku *RMSE* pogreške (eng. *root mean square error*). *RMSE* predstavlja srednju devijaciju između modela i podataka. Pogreška modela vodne retencije (*RMSE_TH*) izračunata je odvojeno od pogreške za model hidrauličke provodljivosti (*RMSE_K*), kao što je vidljivo u tablici 2.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r [y_i - \hat{y}_i]^2} \quad (7)$$

y_i	izmjerena vrijednost
\hat{y}_i	predviđena vrijednost modela

Koeficijent determinacije R^2 izražava jačinu linearne povezanosti između dva faktora, tj. koliko će promjena jednog faktora utjecati na promjenu drugog, a izračunava se kvadratom koeficijenta korelacije.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1^r [y_i - \hat{y}_i][\hat{y}_i - \bar{y}_i]}{\sqrt{\sum_1^r [y_i - \bar{y}_i]^2 [\hat{y}_i - \bar{y}_i]^2}} \quad (8)$$

Određivanje hidrauličkih parametara temeljeno je na van Genuchten-Mualemovom modelu (van Genuchten, 1980.). Retencijske (slika 9., slika 10.) i hidrauličke (slika 11., slika 12.) krivulje dobivene su HYPROP-FIT programom.

3.4. Primjena numeričkih simulacijskih modela

3.4.1. Konceptualni model toka vode

Za modeliranje toka vode i transporta onečišćivala (nitrata) u nesaturiranoj zoni korišten je softverski program HYDRUS 2D/3D. Program rješava tok vode (numerički) pomoću Richardsove jednadžbe (Richards, 1931.), dok je jednadžbom advekcije i disperzije opisan pronos nitrata (Šimůnek i sur., 2013.).

Za predviđanje toka vode korištene su računalne simulacije u trajanju od 365 dana s očitajima vrijednosti za 60. i 365. dan, a za pronos nitrata i izoproturona prikazane su vrijednosti za 60., 121. i 365. dan.

Simuliranje toka vode u dvodimenzionalnoj ravnini opisano je *Richardsovom jednadžbom za Darcyjev tok vode u (ne)saturiranom poroznom mediju*:

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K(h) \left(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A \right) \right] - S(h) \quad (9)$$

θ	količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$]
h	vodni potencijal tla [L]
x_i	prostorna koordinata ($i = 1,2$) [L]

Z	vertikalna koordinata [L]
K	hidraulička provodljivost nesaturiranog tla [L T ⁻¹]
K_{ij}^A	tenzor anizotropije [-]
T	vrijeme [T]
S	voda koju biljka usvaja [T ⁻¹]

Jednadžba za rješavanje toka vode za (ne)saturirani medij u općem se obliku može izraziti kao:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla(K \nabla H) - S_w \quad (10)$$

θ	količina vode u tlu [L ³ L ⁻³]
K	hidraulička provodljivost nesaturiranog tla [L T ⁻¹]
H	hidraulički potencijal tla (eng. <i>hydraulic head</i>) [L]
S_w	voda koju biljka usvaja [T ⁻¹]
T	vrijeme [T]
∇	operator prostorne promjene (eng. <i>spatial gradient operator</i>)

HYDRUS-2D model koristi hidrauličke funkcije tla po van Genuchtenu (1980.) i Mualemu (1976.) da bi opisao retencijske krivulje tla – $\theta(h)$ i hidrauličku propusnost nesaturiranog tla – $K(\theta)$.

Prostorna diskretizacija unutar programa HYDRUS riješena je numerički, i to koristeći Upstream Weighting FE tip linearne metode konačnih elemenata (Ern i Guermond, 2004.), a vremenske derivacije riješene su Crank-Nicolsovom shemom (Crank i Nicolson, 1947.).

3.4.2. Modeliranje transporta nitrata

Za modeliranje pronosa nitrata korištena je *jednadžba advekcije i disperzije* uz pretpostavku da se radi o ne-reaktivnom transportu tvari:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla (\theta D \nabla c) - \nabla (qc) \quad (11)$$

gdje c predstavlja koncentraciju nitrata u $M L^{-3}$. D označuje koeficijent disperzije te je izražen u $L^2 T^{-1}$. q je volumni protok izražen u $L T^{-1}$ (Filipović i sur., 2012.).

3.4.3. Modeliranje transporta izoproturona

Pesticid izoproturon također je simuliran *jednadžbom advekcije i disperzije* uz pretpostavku kinetičkih reakcija izoproturona prvog reda u tekućoj fazi i trenutačnu linearnu sorpciju na čestice tla:

$$\frac{\partial (R\theta c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (q_i c)}{\partial x_i} - \mu_l \theta c \quad (12)$$

- c koncentracija tvari u tekućoj fazi [$M L^{-3}$]
- x_i i -ta komponenta pronosa tvari (specifični protok) [$L T^{-1}$]
- μ_l degradacija prvog reda u tekućoj fazi (otopini tla) [T^{-1}]
- D_{ij} tenzor disperzije [$L^2 T^{-1}$]
- R faktor zadržavanja [-]

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (13)$$

gdje ρ_b predstavlja gustoću tla [$M L^{-3}$], a K_d koeficijent sorpcije [$M L^{-1}$].

$$K_d = \frac{s}{c} \quad (14)$$

gdje je s adsorbirana koncentracija otopine [$M M^{-1}$], a c koncentracija otopine [$M L^{-1}$].

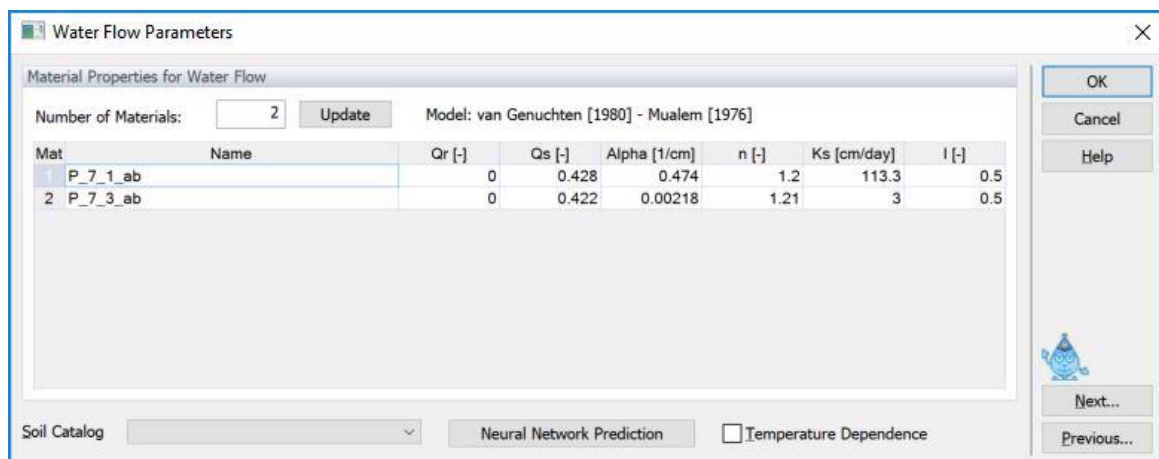
Numeričke simulacije provode se uz pretpostavku da je izoproturon, tj. njegova degradacija, ovisna o temperaturi tla i relativnoj količini vode u tlu pomoću Arrheniusovog (uz aktivacijsku energiju od 45

KJ mol⁻¹) i Walkerovog izraza (uz eksponencijalnu vrijednost od 0,38) (Walker, 1987.). Koeficijenti sorpcije i degradacije su postavljeni u iznosu od: $K_d = 1.1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-1}$, a $\mu_l = 0,0385$ po danu.

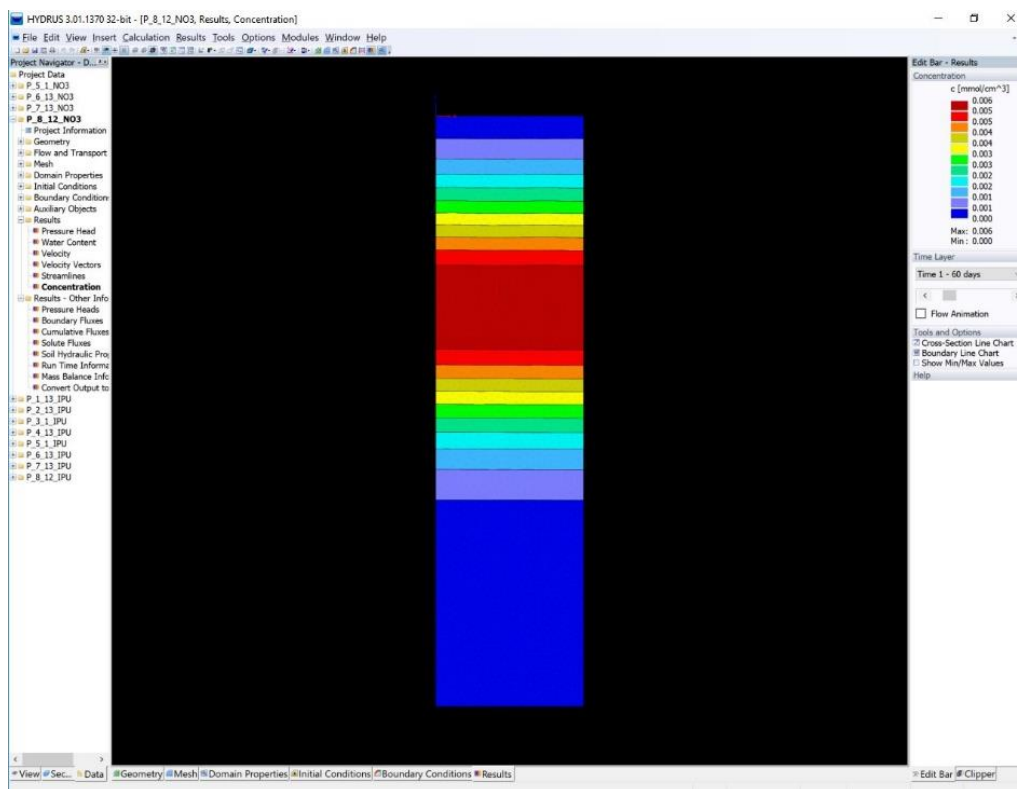
3.5. Numeričko modeliranje primjenom HYDRUS 2D/3D programa

HYDRUS 2D/3D je programski paket koji simulira, odnosno modelira kretanje vode i određenih tvari u dvo- i trodimenzionalnom varijabilno-saturiranom mediju (tlu). Paket se sastoji od HYDRUS računalnog programa s interaktivnim grafičkim sučeljem. Program numerički rješava Richardsovu jednadžbu za saturirani i nesaturirani tok vode i jednadžbu advekcije i disperzije za pronos tvari. Tok vode i transport tvari mogu se promatrati u vertikalnom i horizontalnom smjeru te u sve tri dimenzije istovremeno (3D). U program je uključen Marquardt-Levenberg tip optimizacije parametara za inverznu procjenu hidrauličkih karakteristika tla i pronosa tvari (Šimůnek i sur., 2012.). Program je tijekom godina korišten u više stotina znanstvenih radova, a razlog tomu je mogućnost njegove primjene u širokom području. Primjenjiv je u agrotehničkim mjerama poput optimizacije različitih sustava navodnjavanja (Agah i sur., 2013.; Karandish i sur., 2019.), utjecaja biljaka na količinu vode u tlu, modeliranje oscilacija podzemne vode (Shan i sur., 2018.), za razne primjene u okolišu simulirajući transport raznih tvari (salinizacija, pronos nitrata, teških metala, pesticida itd.) (Matteau i sur. 2019.), kao i za određivanje utjecaja korištenja zemljišnih resursa i okolišnih promjena (Mešić, 2018.).

HYPROP i KSAT uređajima utvrđuju su hidraulički parametri u uzorcima tla, odnosno hidraulička provodljivost i određeni empirijski parametri (inverzna vrijednost veličine pora i indeks raspodjele veličina pora). Na temelju dobivenih podataka, koji se unose u HYDRUS 2D/3D program (slika 7.), vrši se modeliranje kretanja vode i tvari (slika 8.).



Slika 7. Unos hidrauličkih parametara tla u HYDRUS 2D/3D programu za dva horizonta tla (P-7)



Slika 8. Prikaz simulacija koncentracije NO_3^- u HYDRUS 2D/3D programu na profilu P-8

3.5.1. Opis domene modela, inicijalni i rubni uvjeti

Simulacije su provedene za razdoblje od 1. prosinca 2017. do 30. studenoga 2018. u dvodimenzionalnoj kvadratnoj domeni širine 50 cm i dubine 200 cm. Domena predstavlja zadani volumen u sklopu kojeg se odvija tok promatranog fluida. Inicijalni uvjeti toka vode postavljeni su kao procjedni uvjeti sa slobodnim procjeđivanjem na dnu profila. Oni definiraju početne vrijednosti modela prije pokretanja simulacije.

Za diskretizaciju prostora koristi se Upstream Weighting FE tip metode sa dvodimenzionalnom mrežom elemenata veličine 1 cm. Diskretizacija prostora predstavlja ćelije jednake veličine s mogućnošću odabira različitih oblika. Vremenske derivacije riješene su Crank-Nicolsovom shemom (Crank i Nicholson, 1947.). Vremenska diskretizacija predstavlja vremenske korake unutar kojih se vrši simulacija. Rubni uvjeti vezani su uz prostorne varijable (x, y) duž ruba modeliranog područja. Određuju granice promatranog prostora i utjecaj istih na promatrani tok (Lončar, 2011.).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Hidraulički parametri tla urbanih površina

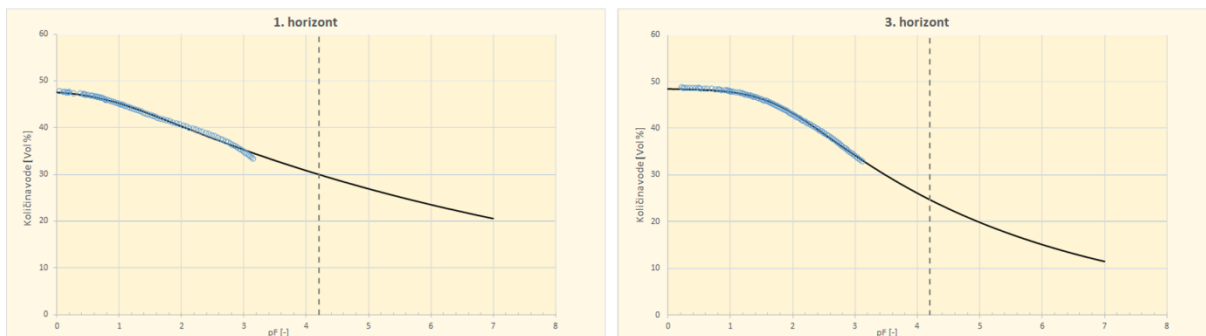
Na osnovu podataka vodnog potencijala, te sadržaja i toka vode određene su funkcije retencije vode i hidrauličke provodljivosti na mjerenim uzorcima (slike 9. – 12.). Crna linija predstavlja krivulje koje su projicirane na temelju izmjerenih vrijednosti vodnog potencijala i sadržaja vode u tlu te se temelje na van Genuchten-Mualemovom modelu. Prikazuje kontinuiranu promjenu sadržaja vode od potpunog zasićenja (saturacije) θ_s do minimalnih vrijednosti, odnosno rezidualnog sadržaja vode u tlu θ_r . Prijelaz iz potpunog zasićenja do parcijalnog odvija se pri karakterističnim vodnim potencijalima koji su povezani s velikim porama u poroznom mediju, te time ovise o strukturi i teksturi tla. Crveni i plavi krugovi predstavljaju točke opažanja dva neporušena uzorka (2x) koja su uzeta na različitim dubinama unutar soluma tla (tablica 2.). Na profilima P-3 i P-5 analizirani su uzorci prvog horizonta, a na profilima P-1, P-5, P-6 i P-8 izvršeno je mjerenje uzorka u jednom ponavljanju (plavi krugovi) zbog nemogućnosti uzimanja drugog uzorka tla ili zbog nepouzdanosti provedenih mjerenja (prisustvo organskih materijala, velikog poroziteta ili povećane skeletnosti u uzorku). Kao što je već navedeno, primijenjena je potpuna saturacija uzoraka tla i sušenje evaporacijskom metodom. Schindler i sur. (2017.) primijenili su metodu na velikom broju neporušenih uzoraka tla različitih teksturnih sastava i ukazali na njenu pouzdanost. Varijabilnost θ_s ovisi o karakteristikama tla, fizikalnim i kemijskim svojstvima tla koja se međusobno razlikuju te njihovom spregom dolazi do različitog zadržavanja vode u tlu pri različitim tlakovima. Količina vode u tlu pri uvjetima potpune saturacije (θ_s) na istraživanom području varirala je od 0,384 (profil P-8) do 0,535 (profil P-2).

Profil P-8 sadrži manju količinu vode u odnosu na druge profile zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava (detaljnije prikazano u tablici 1.). Uslijed malog kapaciteta tla za vodu (34,1 % vol.) i slabog sadržaja humusa (1,89 %), sposobnost zadržavanja vode u tlu je niža u odnosu na ostale analizirane profile. Profil P-2 zadržava najveće količine vode u tlu u odnosu na ostale mjerene uzorke profila. Karakterizira ga osrednji kapacitet tla za vodu (44,4 % vol), sadržaj humusa od 4,14 % te veliki ukupni porozitet (52,2 % vol.). Kombinacijom navedenih svojstava, dolazi do velike sposobnosti zadržavanja vode u uvjetima potpune saturacije.

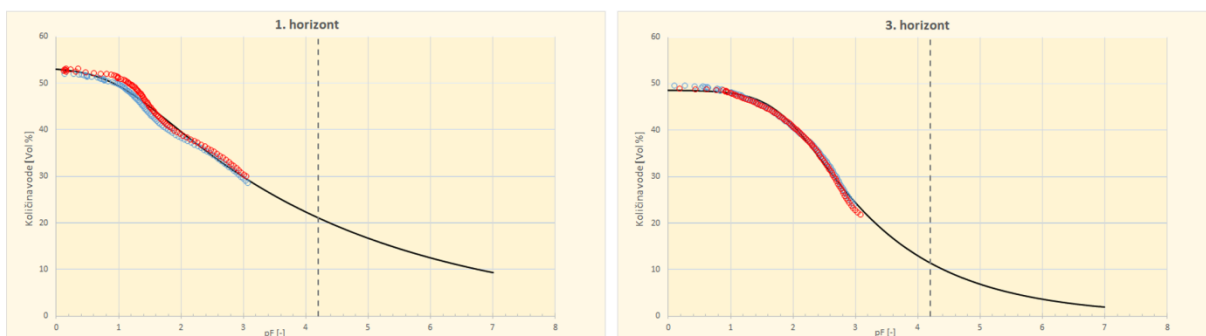
Schelle i sur. (2013.) usporedili su i procijenili više načina mjerenja vodne retencije na širokom rasponu klasa tala uključujući pijesak, mulj, pjeskovitu ilovaču, glinastu ilovaču i glinu. Dobiveni rezultati metode negativnog stupca vode i HYPROP (evaporacijske) metode pokazali su veliku sličnost kod vlažnih do srednje vlažnih uzoraka. Rezultati mjerenja visoke rezolucije dobiveni ovom metodom rezultirali su jednakom do preciznijom procjenom retencijske krivulje tla u usporedbi s oskudnim podacima dobivenim tradicionalnim pristupom (kutija s pijeskom i tlačni ekstraktor).

Retencijska krivulja

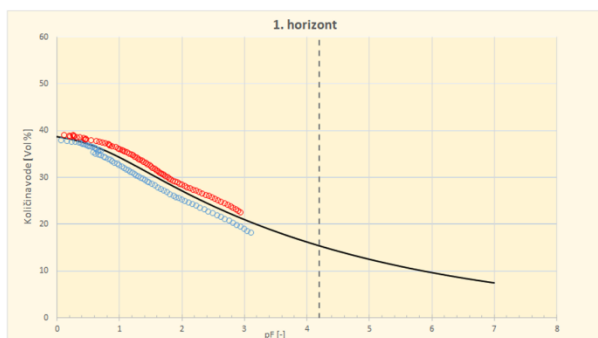
Profil P-1



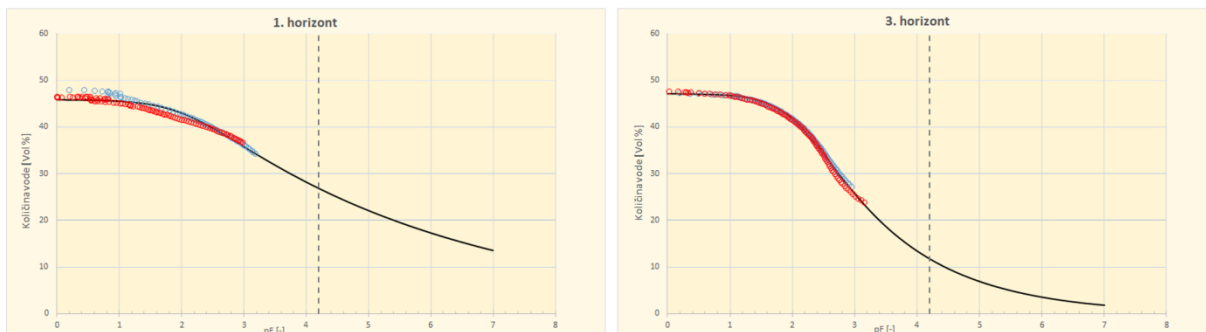
Profil P-2



Profil P-3



Profil P-4

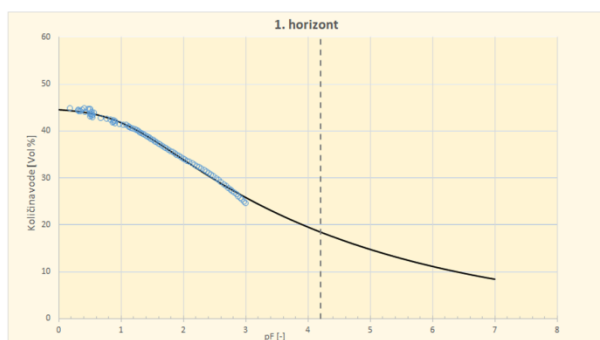


— VGM krivulja ○ Točke mjerenja (1. ponavljanje) ● Točke mjerenja (2. ponavljanje) - - - pF (4,2)

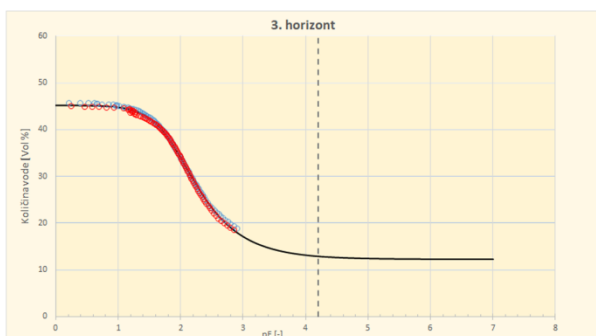
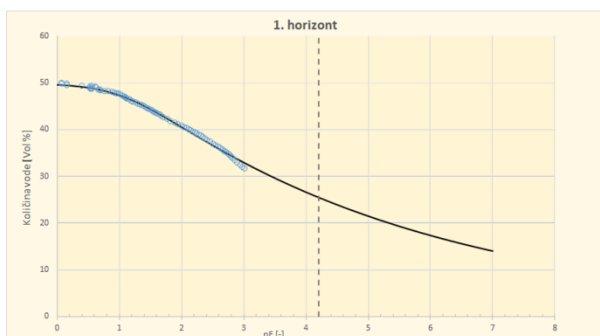
Slika 9. Retencijske krivulje dobivene pomoću HYPROP-FIT programa za profile P-1, P-2, P-3 i P-4

Retencijska krivulja

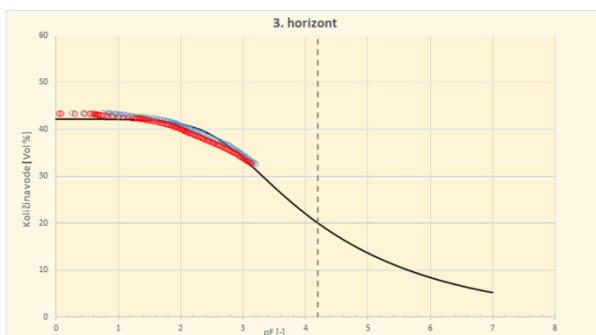
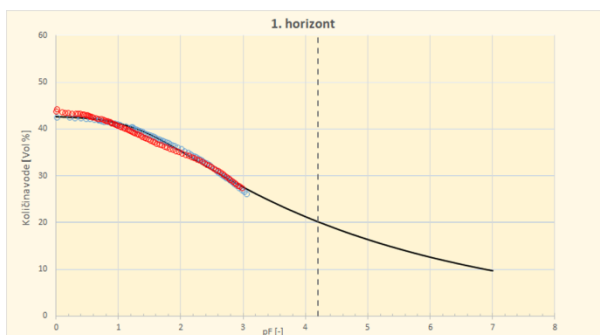
Profil P-5



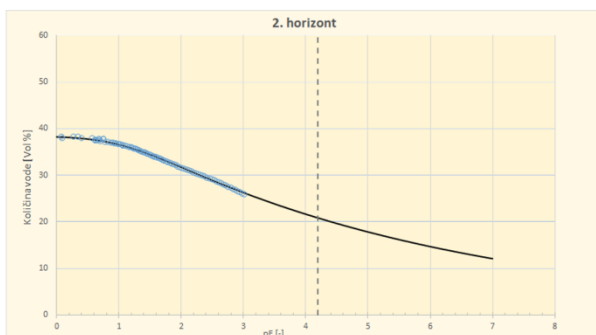
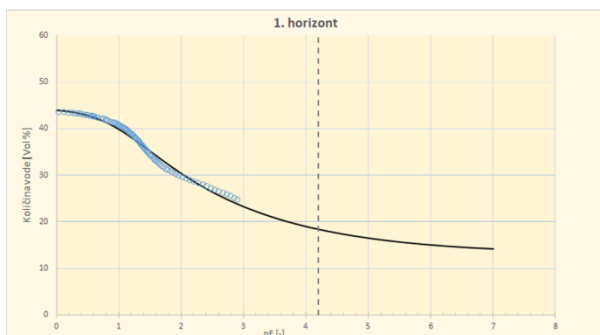
Profil P-6



Profil P-7



Profil P-8



— VGM krivulja ○ Točke mjerenja (1. ponavljanje) ● Točke mjerenja (2. ponavljanje) - - - pF (4,2)

Slika 10. Retencijske krivulje dobivene pomoću HYPROP-FIT programa za profile P-5, P-6, P-7 i P-8

Slika 11. i slika 12. prikazuju odnos relativne količine vode u tlu i hidrauličke provodljivosti koji su mjereni u neporušenim uzorcima tla. Hidraulička provodljivost je sposobnost tla za transport vode i tvari kroz solum tla te je inverzno povezana s otporom toka vode u tlu. Prema Hillelu (1998.) hidraulička provodljivost ovisna je o strukturi i teksturi, a prvenstveno ovisi o veličini provodljivih pora (makropora). U saturiranim uvjetima, hidraulička provodljivost je veća u teksturno lakšim tlima (pijesak) nego u teksturno težim tlima. Hidraulička krivulja predstavlja ovisnost hidrauličke provodljivosti o sadržaju vode u tlu. Crveni i plavi krugovi predstavljaju točke opažanja dva neporušena uzorka (2x) koja su uzeta na dvije različite dubine unutar soluma tla (tablica 2.). Na profilima P-3 i P-5 izvršeno je mjerenje uzoraka prvog horizonta, a na profilima P-1, P-5, P-6 i P-8 izvršeno je mjerenje uzoraka u jednom ponavljanju (plavi krugovi) zbog nemogućnosti prikupljanja reprezentativnih uzoraka (npr. skeletnost tla).

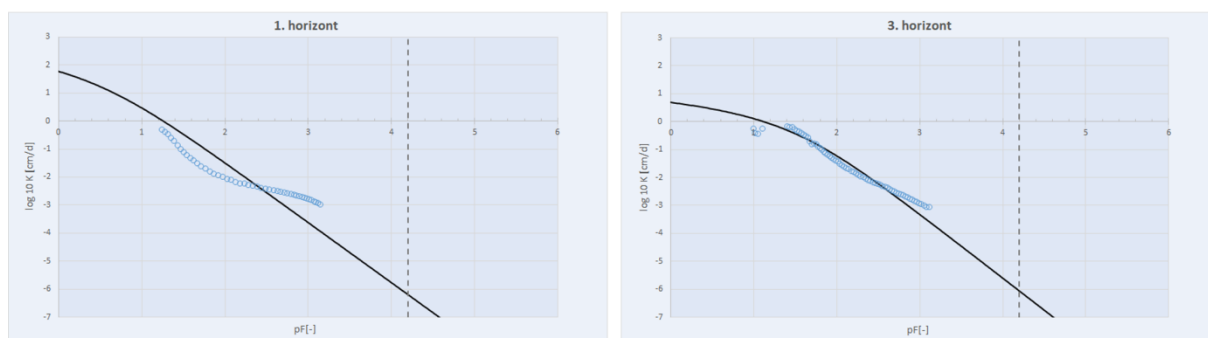
Koeficijent hidrauličke provodljivosti (K_s) u mjenim uzorcima varirao je u rasponu od 3 cm/danu (profil P-7) do 7 522,1 cm/danu (profil P-3) (tablica 2.).

U trećem horizontu profila P-7 izmjeren je najniži K_s u odnosu na ostale mjerene profile. Mala ukupna poroznost (43,8 %), volumna gustoća od $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ (najviša izmjerena u odnosu na ostale uzorke) te vrlo slabi sadržaj humusa (0,78 %) uvjetuju vrlo malu hidrauličku provodljivost. Najviša vrijednost K_s izmjerena je u profilu P-3 te je uvjetovana fizikalnim i kemijskim svojstvima tla. Povećani sadržaj čestica krupnog i sitnog pijeska (41 %) i vrlo mali kapacitet tla za vodu (24,3 % vol.) omogućuju višu hidrauličku provodljivost i povećan tok vode i pronosa tvari kroz solum tla. Hillel (1998.) navodi da šljunkovita i pjeskovita tla s većim porama mogu imati veću provodljivost nego glina koja ima manje pore, iako je ukupni porozitet gline veći nego u pjeskovitim tala. Krivulje prikazuju da povećanjem sadržaja vlage u tlu dolazi do veće hidrauličke provodljivosti u mjenim uzorcima, čime se može zaključiti da se smanjenjem sadržaja vode u tlu smanjuje sposobnost tla za transport vode i tvari.

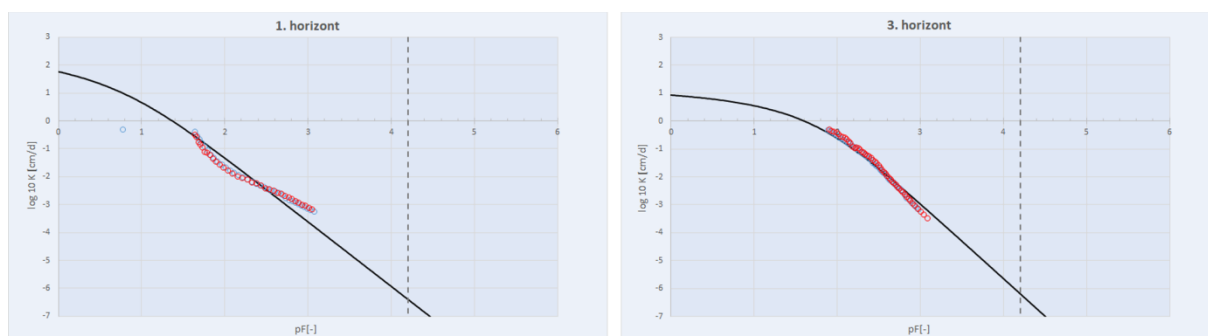
Na većini lokacija istraživanog područja R^2 bio je veći od 0,90. Na pojedinim lokacijama R^2 kretao se između 0,81 i 0,88 što također ukazuje na visoku podudarnost. $RMSE$ je manji od 0,01 što ukazuje na primjenjivost van Genuchten-Mualemovog modela za sve lokacije te kod procjene hidrauličkih parametara ukazuju na pouzdanost primijenjene metode (Schelle i sur., 2013.).

Hidraulička provodljivost

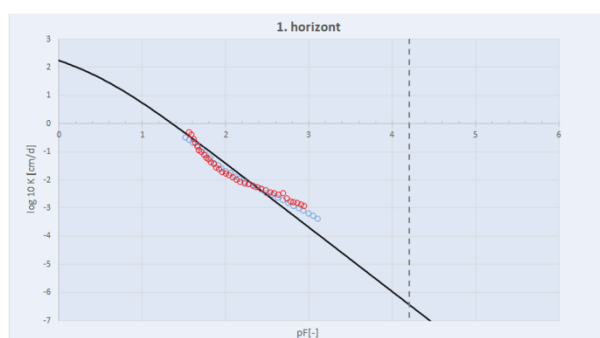
Profil P-1



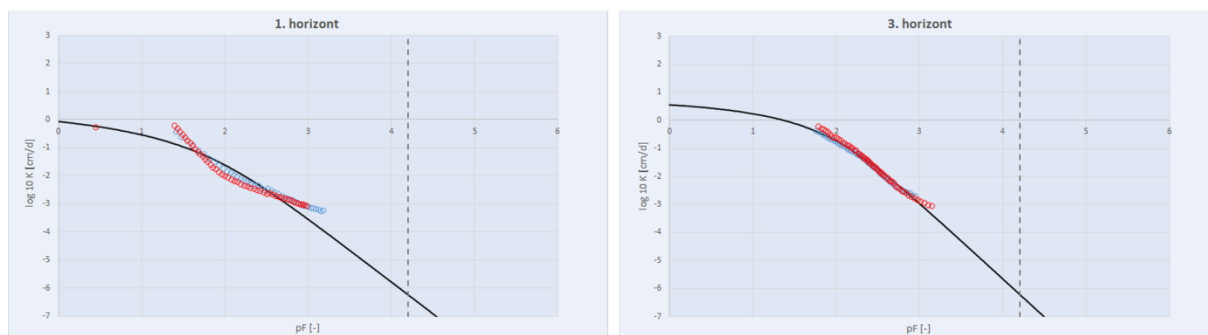
Profil P-2



Profil P-3



Profil P-4

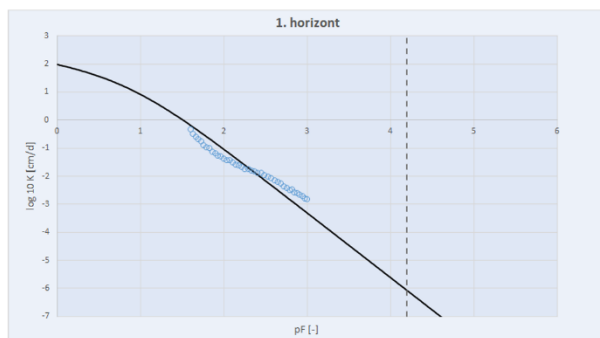


— VGm krivulja ○ Točke mjerenja (1. ponavljanje) ● Točke mjerenja (2. ponavljanje) - - - pF (4,2)

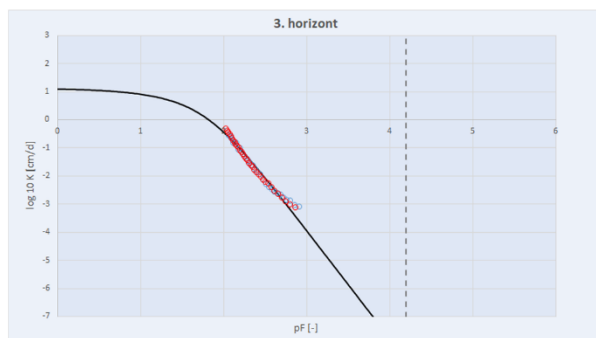
Slika 11. Hidrauličke krivulje dobivene pomoću HYPROP-FIT programa za profile P-1, P-2, P-3 i P-4

Hidraulička provodljivost

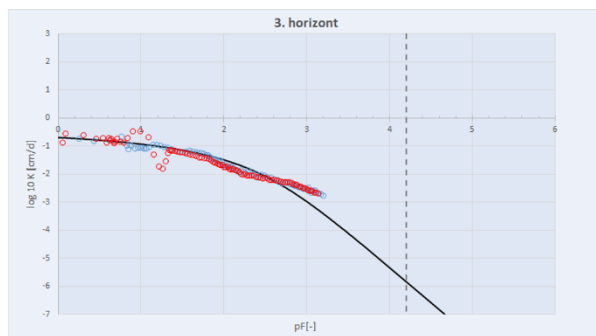
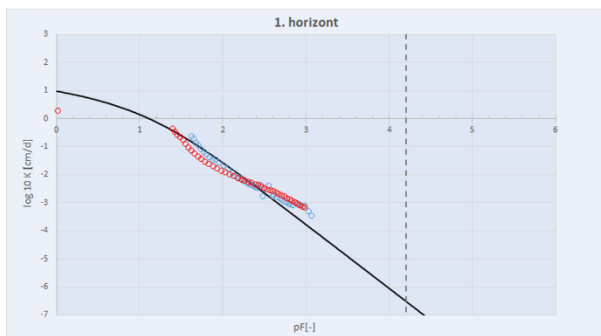
Profil P-5



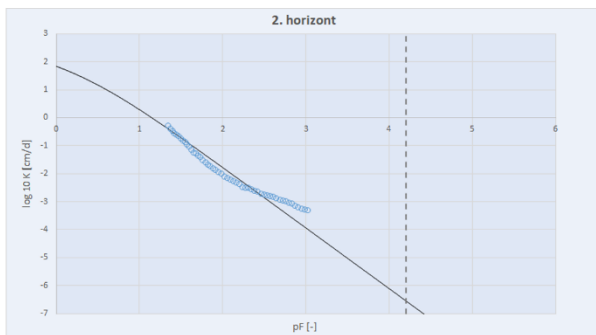
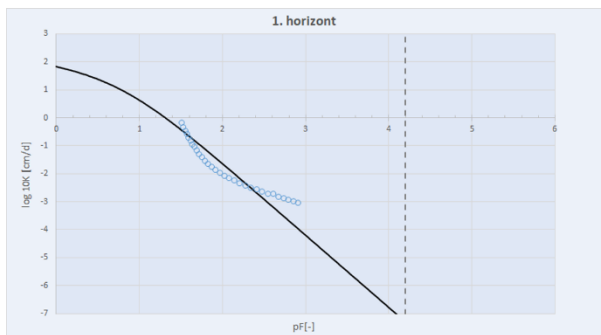
Profil P-6



Profil P-7



Profil P-8



— VGM krivulja ○ Točke mjerenja (1. ponavljanje) ○ Točke mjerenja (2. ponavljanje) - - - pF (4,2)

Slika 12. Hidrauličke krivulje dobivene pomoću HYPROP-FIT programa za profile P-5, P-6, P-7 i P-8

Hidraulički parametri u tlu (tablica 2.) na istraživanim lokacijama ukazuju da je najpropusnije tehnogeno tlo (profil P-3) zbog slabe humoznosti, povećanog sadržaja čestica pijeska, visokog koeficijenta hidrauličke provodljivosti te male vrijednosti količine vode pri uvjetima potpune saturacije – θ_s . Najmanje propusno tlo je rendzina na lokaciji P-4 koja ima nisku hidrauličku provodljivost (K_s) u cijelom solumu tla, a visoku vrijednost θ_s , što je u svezi s povećanim sadržajem čestica praha i gline, velikim sadržajem humusa u gornjih horizontima (3,96 %) i osrednjim kapacitetom tla za vodu.

Tablica 2. Hidraulički parametri izmjereni pomoću HYPROP-FIT programa

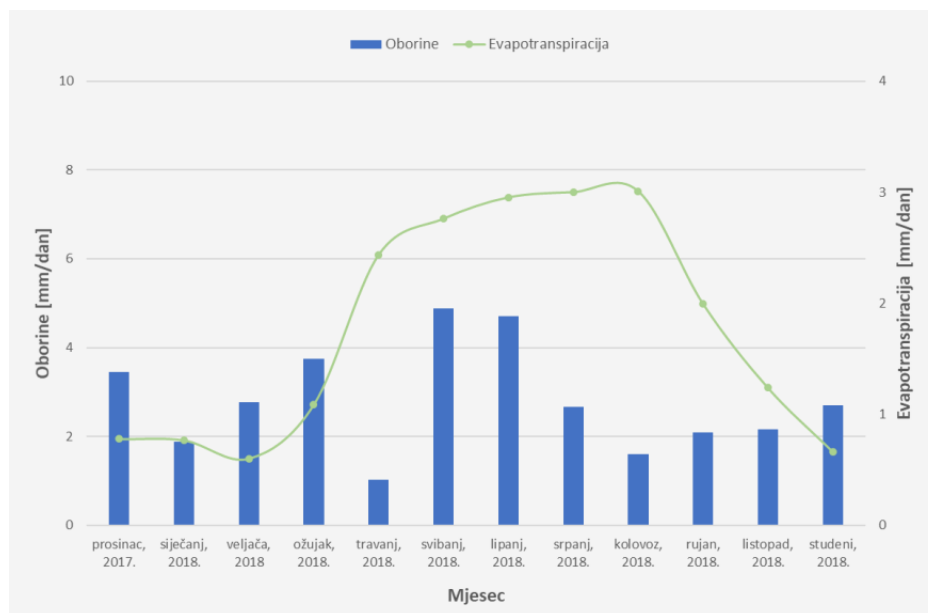
Profil	Horizont	Dubina (cm)	θ_r (cm ³ cm ⁻³)	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	α (1/cm)	n	K_s (cm d ⁻¹)	RMSE _{TH}	RMSE _K	R ²	
										Retencija	Hidraulička provodljivost
P-1	1	0-35	0,000	0,480	0,18650	1,200	5782,6	0,0032	0,5946	0,9342	0,9532
	3	65-100	0,000	0,485	0,01810	1,200	34,5	0,0019	0,2233	0,8815	0,9013
P-2	1	0-25	0,000	0,535	0,10310	1,200	909,2	0,0100	0,3246	0,9301	0,9369
	1	0-25									
	3	55-100	0,000	0,486	0,01150	1,278	17,2	0,0073	0,1320	0,8777	0,8665
3	55-100										
P-3	1	0-10	0,000	0,395	0,27570	1,200	7522,1	0,0138	0,3008	0,9484	0,9546
	1	0-10									
P-4	1	0-30	0,000	0,459	0,00959	1,200	5,8	0,0088	0,3562	0,8561	0,8883
	1	0-30									
	3	85-110	0,000	0,471	0,00778	1,288	6,2	0,0042	0,0808	0,8663	0,8531
	3	85-110									
P-5	1	0-10	0,000	0,449	0,09390	1,200	1480,2	0,0042	0,3069	0,9278	0,9357
P-6	1	0-30	0,000	0,499	0,08460	1,200	990,9	0,0033	0,1877	0,9220	0,9367
	3	78-110	0,123	0,452	0,01350	1,736	13,8	0,0034	0,1386	0,8469	0,8392
	3	78-110									
P-7	1	0-42	0,000	0,428	0,47400	1,200	113,3	0,0066	0,3957	0,9098	0,9232
	1	0-42									
	3	82-110	0,000	0,422	0,00218	1,210	3,0	0,0087	0,2609	0,8137	0,8245
	3	82-110									
P-8	1	0-23	0,131	0,444	0,12290	1,232	448,4	0,0069	0,3970	0,9252	0,9311
	2	23-43	0,000	0,384	0,08970	1,200	418,9	0,0013	0,2774	0,9220	0,9616

4.2. Rezultati vodne bilance te modela toka vode i pronosa tvari

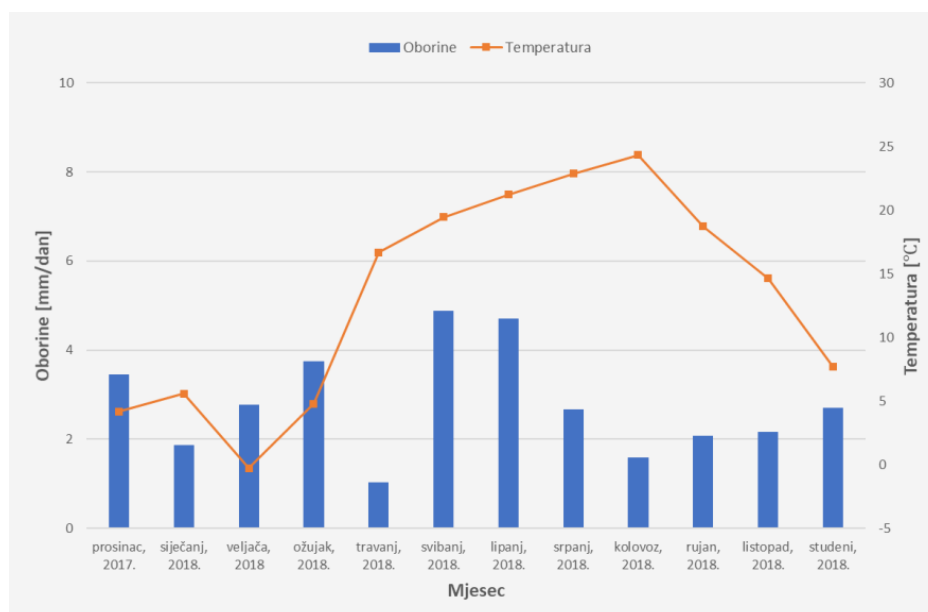
Na istraživanom području evapotranspiracija (ET) je varirala s obzirom na klimatske parametre u pojedinim mjesecima. Slika 13. prikazuje varijaciju ET s obzirom na oborine te je vidljivo da se povećane vrijednosti javljaju nakon oborina jačeg intenziteta. Varijacije oborina i temperatura tijekom istraživanog razdoblja prikazane su na slici 14..

Tijekom svibnja 2018. prosječna dnevna količina oborina iznosila je 4,88 mm, dok je u lipnju bila nešto manja (4,70 mm) što je uzrokovalo povećanje ET u ljetnim mjesecima. Tijekom zimskih mjeseci javljaju se povećane količine oborina, ali ne dolazi do povećanja ET zbog nižih temperatura. Povećanje količine prosječnih dnevnih oborina i pad temperature javlja se u zimskim mjesecima. Najniža količina oborina

bila je u travnju 2018., te je iznosila 1,03 mm. Najviša prosječna temperatura zabilježena je u kolovozu i iznosila je 24,3 °C.



Slika 13. Prikaz vrijednosti oborina i evapotranspiracije tijekom istraživanog razdoblja



Slika 14. Prikaz vrijednosti temperatura i oborina tijekom istraživanog razdoblja

Primjenom HYDRUS 2D/3D programa simulirana je volumna količina vode u tlu, vodni potencijal te pronos nitrata i izoproturona (IPU) na istraživanim lokacijama u razdoblju od 365 dana.

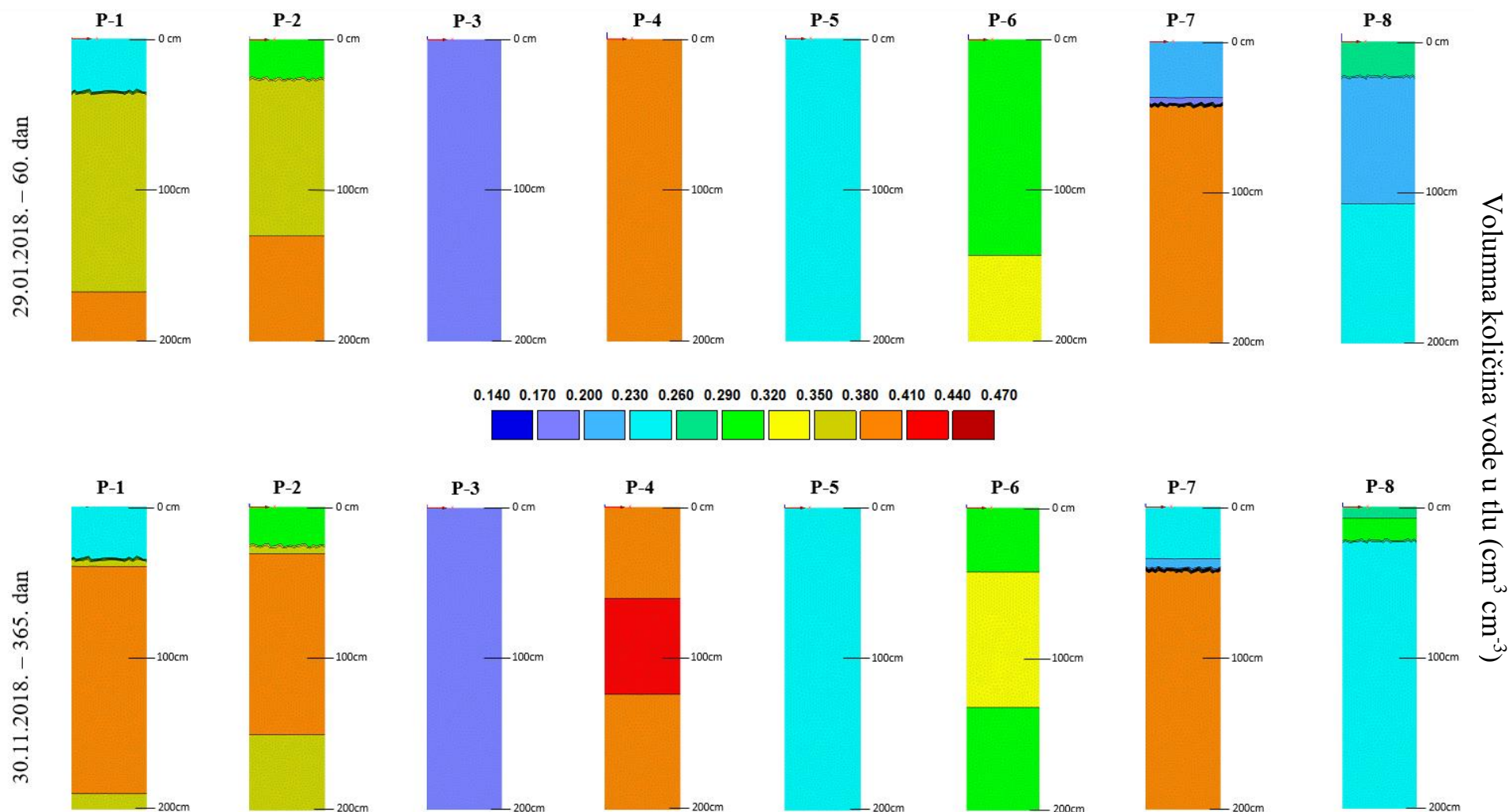
Vrijednost volumne količine vode u tlu (slika 15.) varirala je tijekom istraživanog razdoblja u ovisnosti o intenzitetu, rasporedu i distribuciji oborina na području Grada Zagreba koje su se kretale u rasponu od 0,140 do 0,470 cm³ cm⁻³. Za potrebe istraživanja provedene su simulacije za 60. i 365. dan.

Najniža vrijednost volumne količine vode u tlu zabilježena je na P-3 lokaciji u oba dana i kretala se u rasponu od 0,170 do 0,200 cm³ cm⁻³. Fizikalna i kemijska svojstva tehnogenog tla (profil P-3) uvjetovala su nisku sposobnost zadržavanja vode. Najviša vrijednost volumne količine vode u tlu zabilježena je na lokaciji P-4 te se kretala u rasponu od 0,380 do 0,440 cm³ cm⁻³. Do najvećeg zadržavanja vode unutar soluma tla došlo je na 365. dan, što je rezultat visokog sadržaja koloida (gline i humusa) koji imaju veliku adsorpcijsku sposobnost, ali i klimatskih uvjeta (povećane količine oborina i niske temperature). Filipović (2012.) navodi kako je veća vlažnost te retencija vode posljedica visokog sadržaja čestica praha i gline. Vrijednost volumne količine vode u tlu na ostalim lokacijama varirala je u ovisnosti o fizikalnim i kemijskim svojstvima tla, njegovim karakteristikama te klimatskim parametrima (oborine, temperatura i evapotranspiracija).

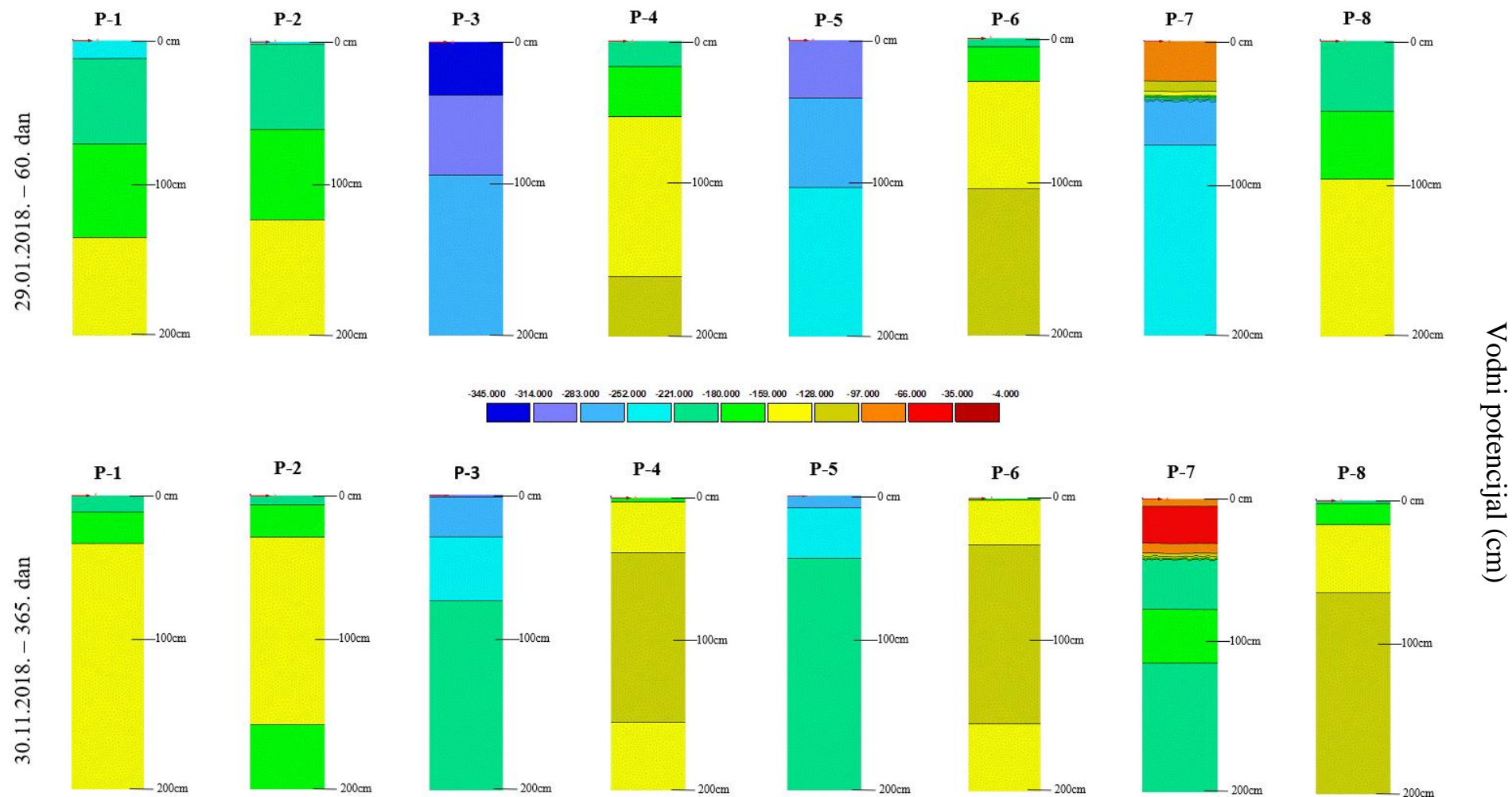
Vodni potencijal tla (eng. *pressure head*) – Ψ je kemijski potencijal vode definiran kao potencijalna energija po jedinici volumena vode u uzorku tla. Predstavlja zbroj matričnog (potencijal čvrste faze tla – vezan za adsorpcijske i kapilarne sile u tlu), osmotskog (utjecaj koncentracije otopljenih tvari na vodni potencijal) i gravitacijskog potencijala (Hillel, 1982.; Sraka, 2016.). Vodni potencijal tla pozitivan je ispod, a negativan iznad razine vodnog lica. Negativni predznak označuje tlak manji od atmosferskog te se javlja u nesaturiranim uvjetima (Hillel, 1998.).

Vrijednosti vodnog potencijala u tlu (slika 16.), tijekom istraživanog razdoblja na području Grada Zagreba, su u rasponu od -345 do -4 cm. Variraju ovisno o fizikalnim i kemijskim svojstvima tla te klimatskim parametrima istraživanog područja. Na profilima P-3 i P-5, 60. dana, izmjerene su niže vrijednosti vodnog potencijala u gornjim horizontima u odnosu na ostale analizirane profile. Razlog tome je veći sadržaj krupnog i sitnog pijeska, vrlo mali do mali kapacitet tla za vodu, a samim time i velika hidraulička propusnost. Zbog povećanih količina oborina tijekom zimskih mjeseci, povećane su i vrijednosti vodnog potencijala u dubljim horizontima.

Waduawatte i Bing (2004.) proveli su istraživanje i utvrdili da je smanjenje vodnog potencijala rezultiralo smanjenjem hidrauličke provodljivosti za sve namjene zemljišta jer se smanjenjem vodnog potencijala reducira broj i veličina pora koji sudjeluju u provođenju vode. Ujedno, utvrđeno je da se hidraulička provodljivost tala pod pašnjacima znatno smanjila smanjenjem vodnog potencijala u odnosu na kultivirana tla. Velika razlika u hidrauličkoj provodljivosti tala pašnjaka i kultiviranih tala ukazuju da tla pod pašnjacima imaju bolje razvijenu strukturu i povezanost makropora. Obrada može uništiti makropore i smanjiti njihovu povezanost te spriječiti njihovo formiranje u obradivom sloju.



Slika 15. Simulacija volumne količine vode ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) u tlu na istraživanom području u programu HYDRUS 2D/3D na lokacijama urbanih površina (P1 – P8)

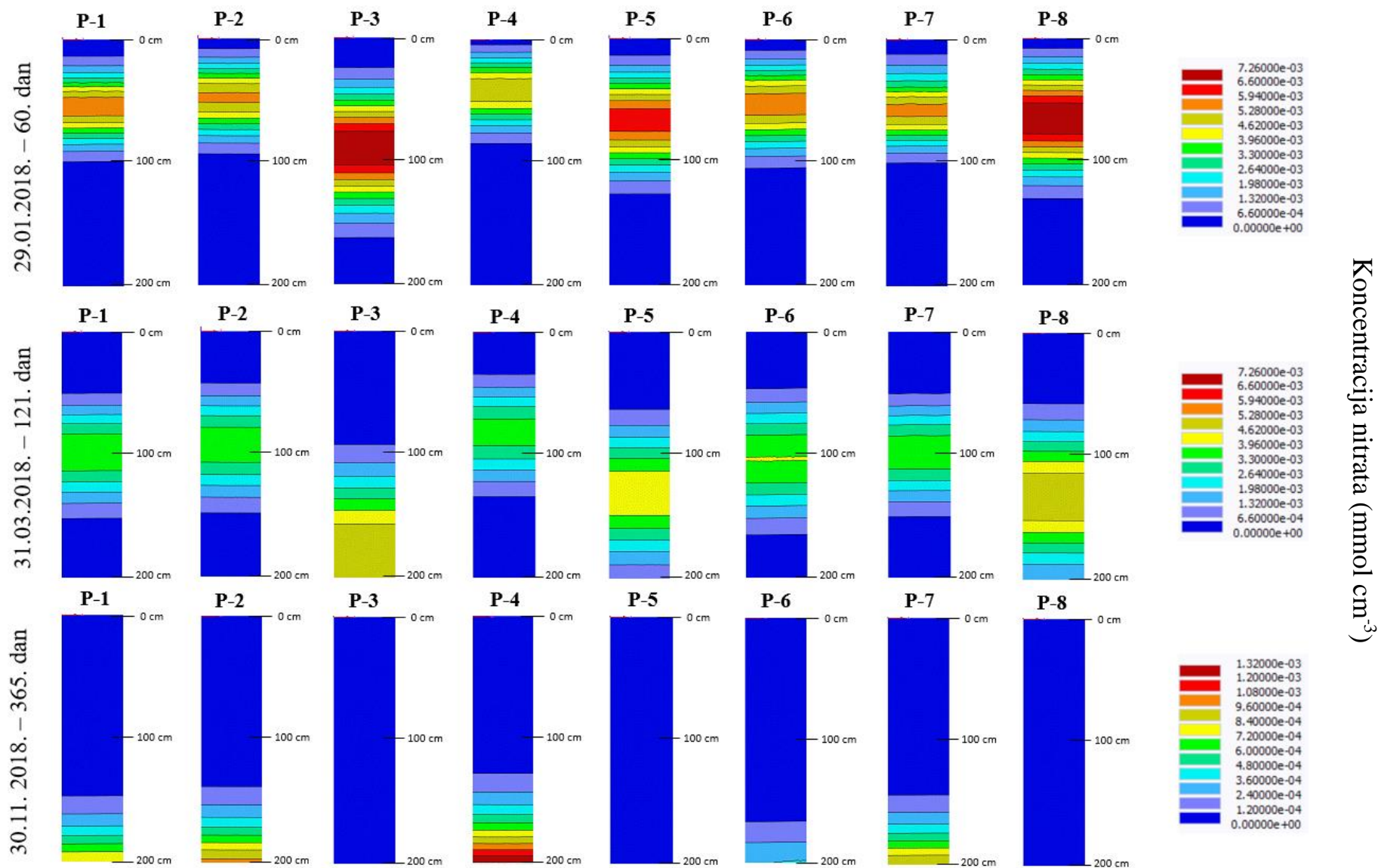


Slika 16. Simulacija vodnog potencijala tla (cm) na istraživanom području u programu HYDRUS 2D/3D na lokacijama urbanih površina (P1 – P8)

Onečišćenje vode definirano je kao smanjenje kakvoće vode zbog unošenja štetnih tvari. Djelovanjem oborina štetne se tvari s navedenih površina ispiru u podzemne i površinske vode (Šimunić, 2013.). Ispiranje nitrata odvija se kad je tlo prezasićeno vodom te dolazi do perkolacije vode u niže slojeve, a javlja se nakon velikih kiša, topljenja snijega ili nepravilnog navodnjavanja. Brzina kojom se voda procjeđuje ovisi o teksturi, strukturi, poroznosti tla, geomorfološkim karakteristikama profila i dubini vodonosnika. Biljke dušik mogu usvajati u amonijskom (NH_4^+) i nitratnom (NO_3^-) obliku. U amonijskom obliku, dušik će se relativno malo isprati zbog adsorpcije na minerale gline ili organske koloide. S druge strane, do ispiranja nitrata dolazi zbog toga što je adsorpcijski kompleks tla negativno nabijen kao i nitrati te ne dolazi do vezanja za čestice tla (Šimunić, 2013.). Veliki utjecaj na koncentraciju nitrata koji su isprani u podzemne vode ima količina i raspored oborina, ali i način korištenja tla. Do onečišćenja podzemnih voda nitratima najčešće dolazi zbog intenzivne poljoprivredne aktivnosti. Kao još jedna negativna posljedica povećanih koncentracija nitrata u podzemnim vodama, a kasnije i u vodi za piće, pojava je methemoglobinemije (hemoglobin se nalazi u oksidiranom obliku i nije u mogućnosti vezati kisik) u djece i odraslih (Wolfe i Patz, 2002.).

Za potrebe istraživanja pronosa nitrata kroz solum tla provedene su simulacije za 60., 121. i 365. dan (slika 17.). Vrijednosti koncentracija nitrata kretale su se u rasponu od $7,26 \times 10^{-3}$ do 0 mmol cm^{-3} . Na lokacijama P-3, P-5 i P-8, 60. dana, utvrđene su najviše koncentracije nitrata, a ujedno i najveće procjeđivanje što je u svezi s velikom hidrauličkom provodljivošću i malim kapacitetom tla za vodu te lakšim teksturnim sastavom u gornjim horizontima. Prema istraživanju Gaines i Gaines (1994.) utvrđena je povezanost teksture tla i procjeđivanja nitrata na način da lakša tekstura tla rezultira bržim procjeđivanjem. U 121. danu zabilježeno je procjeđivanje nitrata u dublje horizonte na svim lokacijama, osobito na prethodno navedenim lokacijama (P-3, P-5 i P-8). Razlog procjeđivanja nitrata su povećane količine oborina u zimskim mjesecima te nemogućnost vezanja nitrata na adsorpcijski kompleks. Rozemeijer i sur. (2009.) i Goulding (2006.) u svojim istraživanjima također upućuju na povezanost količine oborina i brzine ispiranja nitrata u dublje slojeve. Na kraju istraživanja (365. dan) utvrđeno je daljnje ispiranje nitrata u dublje horizonte, a na lokacijama P-3, P-5 i P-8 došlo je do potpunog procjeđivanja. Na ostalim lokacijama istraživanog područja, na dubini ispod 1 m, utvrđene su vrlo niske koncentracije nitrata.

Baćani i Posavec (2014.) proveli su istraživanje te su dobiveni rezultati koji pokazuju prisutnost nitrata u svim dijelovima zagrebačkog vodonosnika, a prosječne koncentracije su u granicama maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK). Na području Male Mlake (profil P-8) utvrđena je povećana koncentracija nitrata koja se kretala od 0,49 do $58,8 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$, što je iznad dopuštenih $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$. Prosječna vrijednost u drugoj zoni iznosila je $30,3 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$.



Slika 17. Simulacija koncentracije nitrata (mmol cm^{-3}) na istraživanom području u programu HYDRUS 2D/3D na lokacijama urbanih površina (P1 – P8)

Upotreba pesticida kao glavnog načina suzbijanja štetnih organizama predstavlja potencijalni rizik za kontaminaciju voda i okoliša. Potencijalni rizik za okoliš s obzirom na svojstva pesticida određen je topljivošću u vodi, afinitetom prema pojedinim fazama i sastavnicama pojedinih faza tla, naponom para (volatilnošću), sposobnošću sorpcije (usvajanje od strane biljke) i adsorpcije (vezanje na organsku tvar i mineralne koloide gline), brzinom i načinom razgradnje (Romić i sur., 2014.).

S ekološkog aspekta utjecaj pesticida na vode ovisi o njihovoj toksičnosti, perzistentnosti i ponašanju u okolišu. Toksičnost je učinak otrovne tvari pesticida u vodi da kontaktom ili unosom u tijelo vodenih organizama svojim djelovanjem promijeni normalne metaboličke procese, odnosno njihovo zdravlje i/ili prouzroči smrt. Najčešće se izražava kao srednja letalna doza (LD_{50}) što se odnosi na koncentraciju, odnosno količinu pesticida kod koje će uginuti polovica tretiranih organizama u danom vremenu. Manja srednja letalna doza predstavlja veću toksičnost pesticida. Procjenom rizika utvrđuje se dopuštena koncentracija u vodi za piće koja za pojedinačni pesticid (aktivnu tvar) iznosi $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$, a za ukupne $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ (Šimunić, 2013.). Perzistentnost ili postojanost pesticida odnosno aktivne tvari je vrijeme koje je potrebno da se njegova koncentracija u okolišu nakon primjene smanji za 50 %. Vrijeme poluraspada ovisi o biotskim i abiotskim degradacijskim procesima (biodegradacija, hidroliza, fotoliza i oksidacija). Ponašanje u okolišu ovisno je o strukturi aktivne tvari pesticida i postojanosti (afinitetu) u pojedinom mediju okoliša, odnosno sposobnosti i čvrstoći vezivanja za mineralne i organske koloide tla, topljivosti u vodi i otopini tla, mikrobiološkoj aktivnosti i razgradnji u vodnim sustavima te pedosferi (Šimunić, 2013.).

Herbicidi su kemijski spojevi namijenjeni suzbijanju i/ili zaustavljanju rasta neželjenih biljnih vrsta, odnosno korova (Bokulić i sur., 2015.). Herbicidi se primjenjuju prije ili neposredno nakon nicanja poljoprivrednih usjeva, odnosno kada je pokrovnost tla usjevom vrlo mala - do 5 % (Romić i sur., 2014.). Izoproturon [3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea; $C_{12}H_{18}N_2O$], IPU je selektivan, sistemični herbicid koji se koristi za suzbijanje jednogodišnjih uskolisnih i nekih širokolisnih korova u žitaricama te je često detektiran u površinskim i podzemnim vodama (Filipović i sur., 2013.; WHO, 1996.). Prema *Uredbi o opasnim tvarima u vodi* (N.N. 137/2008) maksimalna dozvoljena koncentracija izoproturona u vodama iznosi $1,0 \mu\text{g l}^{-1}$. Izoproturon je mobilan u tlu i pojavljuje se u površinskim i podzemnim vodama. U vodi je perzistentan, a hidroliza se odvija sporo. Vrijeme poluraspada izoproturona iznosi oko 30 dana (WHO, 1996.).

Simulacijom pronosa izoproturona (slika 18.) na istraživanom području utvrđeno je kretanje koncentracije u rasponu od 0,242 do $0 \mu\text{g cm}^{-3}$. Za potrebe istraživanja provedene su simulacije za 60., 121. i 365. dan.

Na svim istraživanim lokacijama unutar 60 dana, koncentracije i procjeđivanje IPU približno je jednako. Cheviron i Coquet (2009.) proveli su istraživanje na tri tipa tla te su utvrdili da je ispiranje pesticida vrlo slično na sve tri lokacije, što se može objasniti činjenicom da se nalazi u istom klimatskom podneblju.

121. dana istraživanja koncentracija se kretala od 0,132 do 0 $\mu\text{g cm}^{-3}$ te nije došlo do signifikantnog procjeđivanja u dublje horizonte. Razlog tome je vrijeme poluraspada IPU koje iznosi oko 30 dana. Na lokacijama P-2 i P-4 došlo je do znatnijeg poluraspada što može biti povezano s većim sadržajem humusa u gornjem horizontu. Primjerice, Filipović i sur. (2016.) utvrdili su utjecaj dodavanja organske tvari na degradaciju IPU. Uz to, potvrđena je i smanjena mobilnost pesticida u tlu što je povezano s većim sorpcijskim koeficijentom izoproturona, kao i brzinom degradacije na površinama na kojima se primjenjuje kompostiranje. Na kraju istraživanja (365. dan) utvrđene su vrlo niske koncentracije IPU u rasponu od 0,044 do 0 $\mu\text{g cm}^{-3}$ te je došlo do slabijeg procjeđivanja. Niske koncentracije su rezultat daljnje razgradnje IPU, a najviša koncentracija IPU utvrđena je u profilu P-3 i nešto niža u P-8. U profilu P-3 postoji mogućnost slabijeg poluraspada zbog smanjenog sadržaja humusa, a u profilu P-8 zbog slabijeg sadržaja humusa u drugom horizontu te povećanog sadržaja gline (oglinjeni horizont) koji uzrokuje jače vezanje.

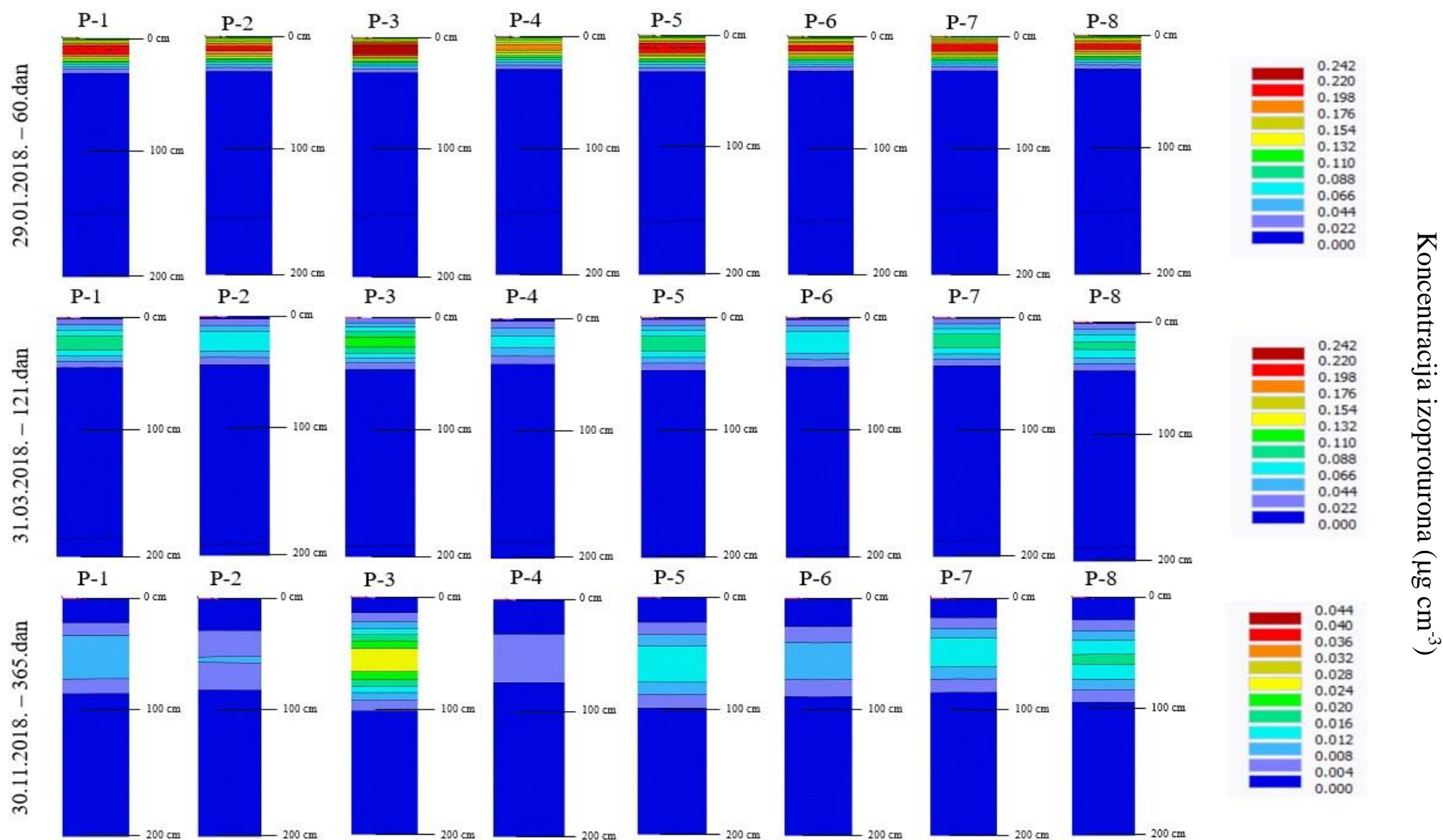
Procjeđivanje IPU u dublje horizonte pospješeno je količinom i rasporedom oborina što u interakciji s tipom tla, temperaturom i sadržajem humusa utječe na tijek i brzinu razgradnje pesticida. Što se tiče pedoklimatskih značajki okoliša, perzistentnost pesticida u tlu određuju reljefni položaj, tip tla, sadržaj organske tvari te sadržaj i vrsta čestica gline, a osim krute faze tla, utjecaj imaju i plinovita, tekuća i biološka faza tla (Romić i sur., 2014.). Osim toga, Walker i sur. (2001.) došli su do zaključka da degradacijom IPU, dolazi do smanjenog ispiranja što je u svezi s nedostatkom oborina (sušnih razdoblja tijekom hladnijih mjeseci). Na istraživanom području tijekom hladnijih mjeseci nisu zabilježene velike količine oborina te nije došlo do ispiranja u dublje horizonte.

Kao što je prethodno navedeno, temperatura utječe na degradaciju IPU. Walker i sur. (1998.) proveli su istraživanje na dva tipa tla pri različitim temperaturama (5 °C i 20 °C) s vlagom tla pri matričnom potencijalu od -5 kPa. Na osnovu rezultata utvrdili su da je pri nižoj temperaturi degradacija IPU sporija i obrnuto. Na analiziranim lokacijama, 60. i 121. dana uočeno je prihvatljivo smanjenje koncentracije IPU s obzirom na sadržaj humusa, LD₅₀ te uvjete u tlima. Proces degradacije nije ubrzan zbog niskih temperatura tijekom zimskog razdoblja. Na kraju istraživanja (365. dana) uočena je daljnja degradacija IPU također zbog sadržaja humusa, ali i zbog povećanja temperatura tijekom ljetnih mjeseci. Cheviron i Coquet (2009.) proveli su istraživanje u kojem su utvrdili da između različitih tala nema primjetno jačeg pronosa pesticida te da količina i preraspodjela oborina kontrolira i limitira broj dana u kojima se mogu pojaviti maksimalne koncentracije pesticida.

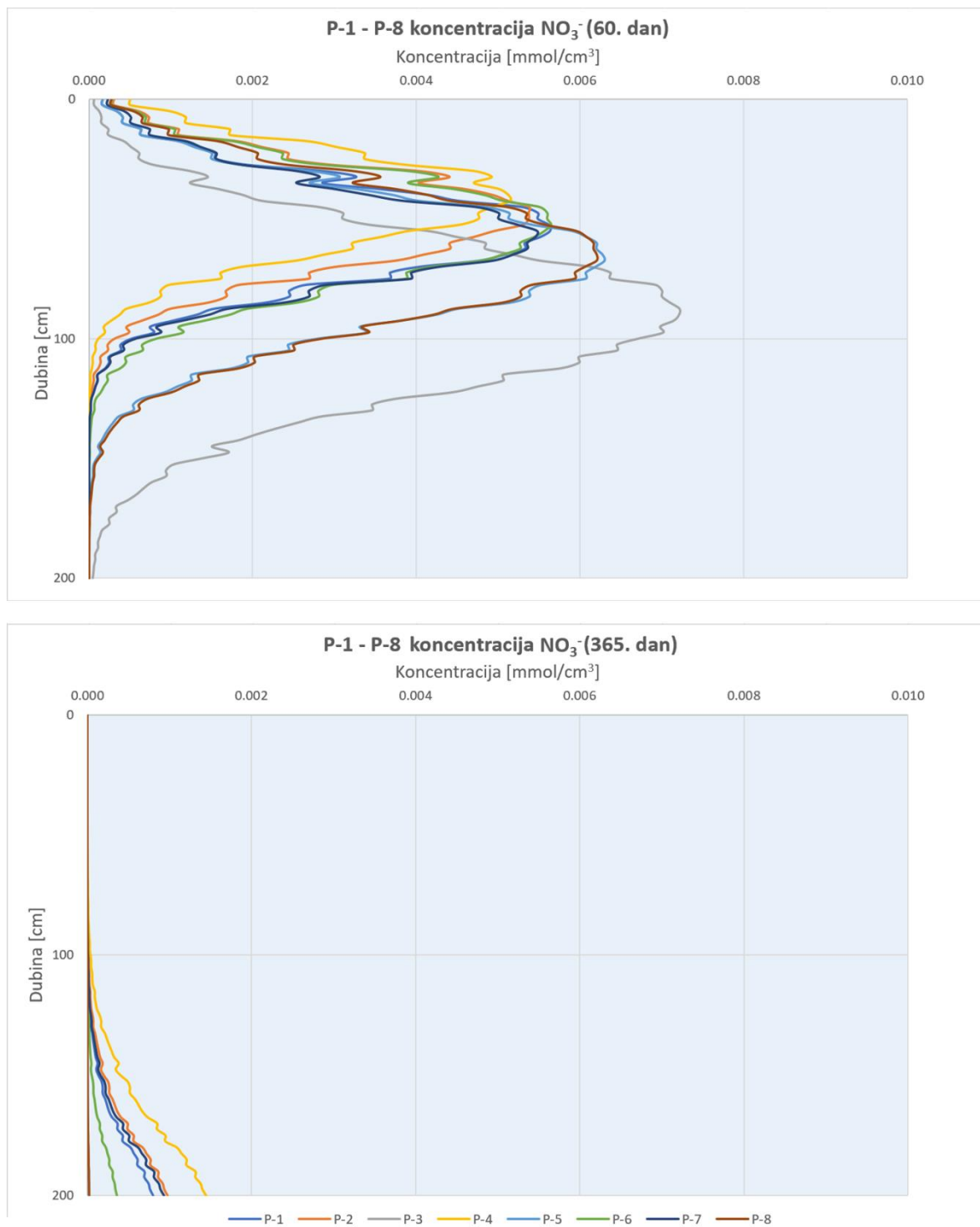
Povećanje sadržaja organske tvari uvjetuje degradaciju i bolje zadržavanje IPU u tlu. Na istraživanom području uočeno je da se najmanja koncentracija IPU na kraju istraživanog razdoblja (365. dan) nalazi u profilu P-4, što se može objasniti činjenicom da je tlo dosta humozno (3,96 % humusa) te ima pogodne uvjete u tlu koji ubrzavaju degradaciju. S druge strane, najveće koncentracije IPU zabilježene su na profilu P-3, što se može objasniti niskim sadržajem humusa koji ne ubrzava degradaciju. Vieublé-Gonod

i sur. (2009.) dobili su slične rezultate te utvrdili da količina organske tvari ima važnu ulogu u sorpciji, transformaciji i transportu mnogih organskih polutanata. Također su utvrdili da primjena komposta može promijeniti učinkovitost, postojanost i pokretljivost pojedinih pesticida te utjecati na degradaciju. Povećanje sadržaja organske tvari može pogodovati degradaciji ili imobilizaciji pesticida.

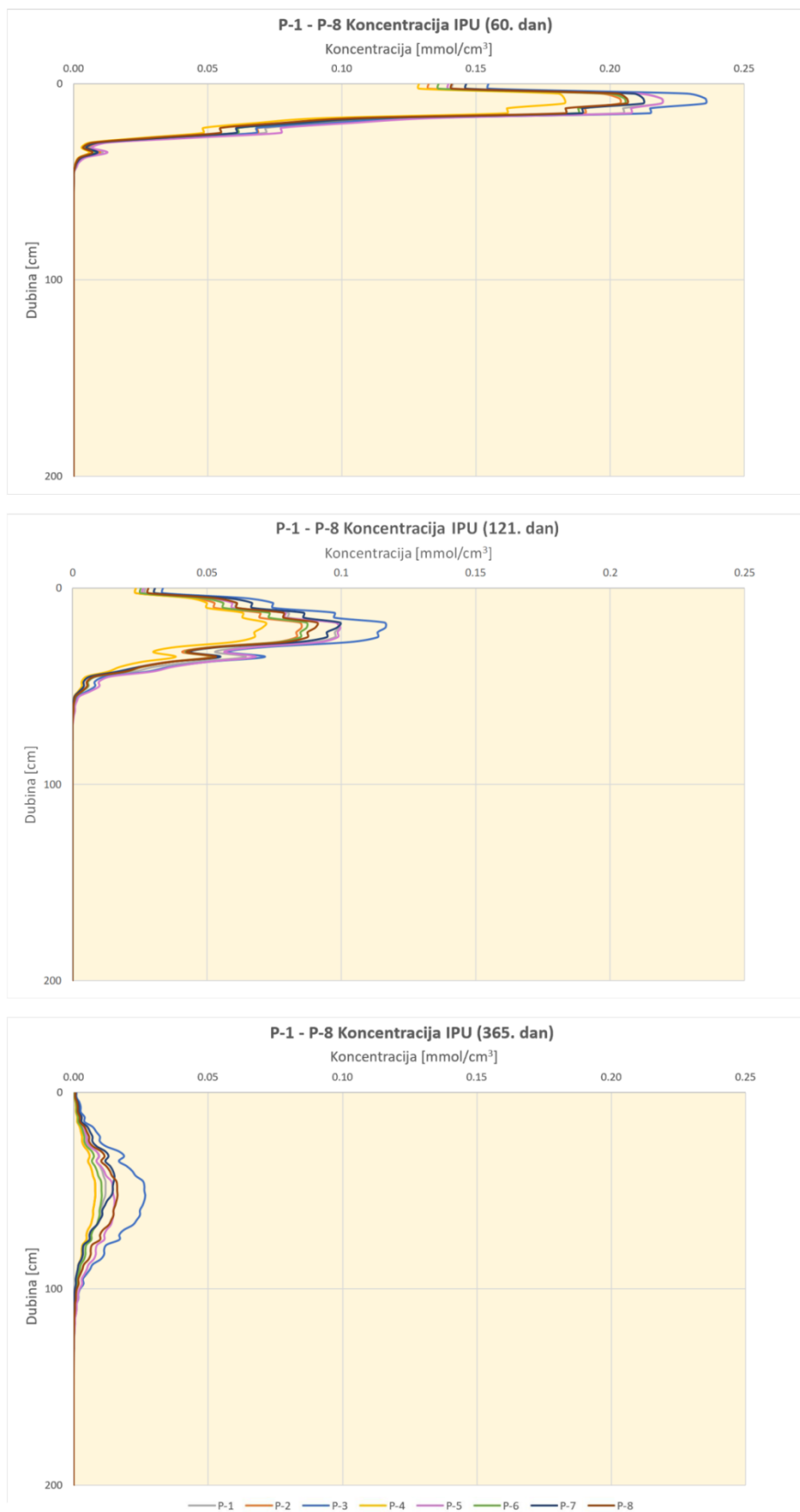
Na slici 19. prikazan je pronos nitrata kroz solum tla s obzirom na dubinu i klimatske parametre (oborine, evapotranspiracija i temperatura) za 60. i 365. dan. Kod simulacija pronosa nitrata po dubini pojedinog profila tla vidljivo je kako je brzina pronosa uvjetovana hidrauličkim karakteristikama tla, u prvom redu hidrauličkom provodljivošću (K_s), zbog procesa povezanih s transportom. U slučaju nitrata, advektivni i disperzivni pronos su dominantni procesi transporta. Vidljivo je upravo da je najbrži pronos prisutan na lokaciji profila P-3 (uslijed velike vrijednosti K_s). Također, na kraju simulacijskog razdoblja vidljivo je da je masa nitrata transportirana do dubine od 200 cm na svim lokacijama što ukazuje na opasnost od onečišćenja podzemnih voda. Pronos IPU kroz solum tla s obzirom na dubinu za 60., 121. i 365. dan prikazan je na slici 20.. Suprotno transportu nitrata, koji nemaju sposobnost sorpcije, transport izoproturona u tlu direktno je povezan s koeficijentima sorpcije i degradacije (uz klasičan advektivno-disperzivni pronos). U ovom slučaju došlo je do razgradnje izoproturona u tlu kao posljedica mikrobiološke aktivnosti tla te nije došlo do transporta u dublje slojeve tla. Međutim, treba uzeti u obzir mogućnost pojave preferencijalnih tokova u tlu koji mogu ubrzati pronos i spriječiti sorpciju tijekom transporta (Filipović i sur., 2016.; 2019.). Treba napomenuti da su u ovom istraživanju korišteni literaturni podaci o sorpciji i degradaciji koji nisu provjereni za istraživane tipove tala što vidimo kao potencijalni nastavak ovog istraživanja.



Slika 18. Simulacija koncentracije izoproturona ($\mu\text{g cm}^{-3}$) na istraživanom području u programu HYDRUS 2D/3D na lokacijama urbanih površina (P1 – P8)



Slika 19. Prikaz pronosa nitrata (mmol cm^{-3}) kroz solum tla za 60. i 365. dan na lokacijama urbanih površina (P1 – P8)



Slika 20. Prikaz pronosa izoproturona ($\mu\text{g cm}^{-3}$) kroz solum tla za 60., 121. i 365. dan na lokacijama urbanih površina (P1 – P8)

5. Zaključak

Provedeno istraživanje obuhvaća kombinaciju terenskih, laboratorijskih i numeričkih metoda koje su potrebne u svrhu predviđanja potencijalne opasnosti od onečišćenja tala i podzemnih voda ispiranjem nitrata i izoproturona.

Hidraulički parametri tla ukazuju na veliku varijabilnost unutar istraživanog područja s obzirom na lokacije profila (P-1 – P-8). Svaka od navedenih lokacija međusobno se razlikuje po fizikalnim i kemijskim svojstvima što uvjetuje različitu hidrauličku provodljivost i sadržaj vode u tlu.

Provedena mjerenja hidrauličkih parametara tla pokazala su visoku podudarnost procijenjenih retencijskih i hidrauličkih krivulja temeljenih na van Genuchten-Mualemovom modelu (R^2 i $RMSE$ vrijednosti) što ukazuje na pouzdanost primijenjenih metoda.

Rezultati transporta nitrata ukazuju na povećanu opasnost procjeđivanja do dubljih slojeva tla i podzemne vode, kao posljedica povećane količine oborina i nemogućnosti vezanja nitrata na adsorpcijski kompleks tla. Simulacijama je predviđen najintenzivniji pronos nitrata na lokacijama P-3, P-5 i P-8 koje imaju visoke vrijednosti hidrauličke provodljivosti što je rezultat malog kapaciteta tla za vodu i lakšeg teksturnog sastava na navedenoj lokaciji.

Rezultati pronosa izoproturona ukazuju na potencijalnu opasnost od procjeđivanja na istraživanom području. Zbog sorpcije izoproturona na adsorpcijski kompleks tla te određenog stupnja degradacije, opasnost od procjeđivanja znatno je manja od pronosa nitrata. Također, potrebna su dodatna istraživanja u svrhu točnijeg određivanja sorpcije i degradacije pesticida.

U radu korištene metode omogućuju kvalitetnu podlogu za procjenu opasnosti od onečišćenja vodnih resursa agrokemikalijama te za primjenu predikcijskih numeričkih modela u istraživanjima njihova transporta u urbanim ekosustavima.

Navedeno istraživanje ukazuje na potrebu proširenja monitoringa i uspostave dugotrajnih pokusnih lokacija kako bi se smanjilo potencijalno onečišćenje okoliša, posebice podzemnih voda te negativni utjecaj na ekosustave.

6. Zahvala

Zahvaljujemo doc. dr. sc. Vilimu Filipoviću na mentorstvu, pruženoj pomoći i korisnim savjetima te potpori tijekom izrade rada.

Zahvaljujemo prof. dr. sc. Mariji Romić na pruženoj mogućnosti pisanja ovog rada u sklopu projekta Ekološka karta Grada Zagreba.

Zahvaljujemo djelatnicima Zavoda za melioracije i Zavoda za pedologiju na pruženom znanju i pomoći tijekom studija i izrade rada. Posebice zahvaljujemo Filipu Kranjčecu mag. ing. agr. na pomoći pri postavljanju eksperimentalnog dijela rada te pruženom vremenu i strpljenju.

7. Popis literature

1. Agah A. E., Wyseure G. (2013.). Numerical Modeling of Transport and Transformation of Synthetic Wastewater in Irrigated Soils Using HYDRUS-1D. *International Journal of Agriculture and Biology*. 15.3: 541-546.
2. Bačani A., Posavec K. (2014.). Elaborat o zonama zaštite izvorišta Grada Zagreba.
3. Baviskar S.M., Heimovaara T.J. (2017.). Quantification of soil water retention parameters using multi-section TDR-waveform analysis. *Journal of Hydrology*. 549: 404-415.
4. Bokulić A., Budinščak Ž., Čelig D., Deždek B., Hamel D., Ivić D., Novak M., Mrnjavčić Vojvoda A., Nikl N., Novak N., Novaković V., Pavunić Miljanović Z., Peček G., Poje I., Prpić I., Rehak T., Ševar M., Šimala M., Turk R. (2015.). Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja. Ministarstvo poljoprivrede, Hrvatski centar za poljoprivredu, hranu i selo – Zavod za zaštitu bilja, Zagreb.
5. Cheviron B., Coquet Y. (2009.). Sensitivity analysis of transient-MIM HYDRUS-1D: Case study related to pesticide fate in soils. *Vadose Zone Journal* 8 (4): 1064-1079.
6. Crank J., Nicolson P. (1947.). A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 43 (1): 50–67.
7. Darcy H. (1856.). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Dalmont, Paris.
8. Durner W., Flühler H. (2005.). *Soil Hydraulic Properties*. Braunschweig Technical University, Germany.
9. Direktiva 2000/60/EZ Europskog parlamenta i Vijeća o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike.
10. Ern A., Guermond J.L. (2004.). *Theory and practice of finite elements*. Springer, New York.
11. FAO (2006.). *Guidelines for soil profile description* (4th ed.). Rome: Food and Agriculture Organisation of the United Nations, 97 pp.
12. Fields J.S., Owen Jr. J.S., Zhang L., Fonteno W.C. (2016.). Use of evaporative method for determination of soilless substrate moisture characteristic curves. *Scientia Horticulturae*. 211: 102-109.
13. Filipović V. (2012.). *Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala* (Doktorski rad). Agronomski fakultet, Zagreb.
14. Filipović V., Kodešová R., Petošić D. (2012.). 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* 94/2 – 3.
15. Filipović V., Petošić D., Nakić Z., Bubalo M. (2013.). Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. *Hrvatske vode* 84: 119-128.

16. Filipović V., Coquet Y., Pot V., Houot S., Benoit P. (2016.). Modeling water and isoproturon dynamics in a heterogeneous soil profile under different urban waste compost applications. *Geoderma* 268: 29-40.
17. Filipović V., Coquet Y., Pot V., Matijević L., Cambier P., Houot S., Benoit P. (2016.). Numeričke simulacije pronosa izoproturona pri konvencionalnoj obradi tla uz primjenu komposta dobivenog recikliranjem urbanog bio-otpada. *Hrvatske vode* 24 (95): 19-28.
18. Filipović, V., Coquet, Y., Pot, V., Houot, S., Benoit, P. (2016.). Modeling water and isoproturon dynamics in a soil profile with different urban waste compost application considering local heterogeneities. *Geoderma*, 268; 29–40.
19. Filipović V., Ondrašek G., Filipović L. (2016.). Modelling Water Dynamics, Transport Processes and Biogeochemical Reactions in Soil Vadose Zone. *Groundwater – Contaminant and Resource Management*. doi:10.5772/63496.
20. Filipović, V., Coquet, Y., Gerke, H. (2019.). Representation of Plot Scale Soil Heterogeneity in Dual-domain Effective Flow and Transport Models with Mass Exchange. *Vadose Zone Journal* (in press).
21. Gaines T.P., Gaines S.T. (1994.). Soil Texture effect on nitrate leaching in soil percolates. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25 (13-14): 2561-2570.
22. Goulding K. (2006.). Nitrate leaching from arable and horticultural land. *Soil Use and Management* 16: 145-151.
23. Hadas A., (1964.). Deviations from Darcy's law for the flow of water in unsaturated soils, *Israel d. Agric. Res.* 4 (4): 159-168.
24. Haghverdi A., Öztürk H.S., Durner W. (2018.). Measurement and Estimation of the Soil Water Retention Curve Using Evaporation Method and Pseudo Continuous Pedotransfer Function. *Journal of Hydrology*. 563: 251-259.
25. Hillel D. (1982.). *Introduction to Soil Physics*. 1st Edition. Academic Press.
26. Hillel D. (1998.). *Environmental Soil Physics*. Academic Press, SAD.
27. HRN ISO 11272:2004. Kakvoća tla – Određivanje volumne gustoće suhog tla (ISO 11272:1998)
28. HRN ISO 11464:2006. Kakvoća tla – Priprema uzorka za fizikalno-kemijske analize (ISO 11464:2006)
29. HRN ISO 11277:2011. Kvaliteta tla – Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla – Metoda prosijavanja i sedimentacije (ISO 11277:2009)
30. Husnjak S. (2014.). *Sistematika tala Hrvatske*. Sveučilišni udžbenik. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb. 368 str.
31. JDPZ (1966.). *Metoda po Tjurinu*. Kemijske metode istraživanja zemljišta, Beograd.
32. JDPZ (1971.). *Metodika ispitivanja fizičkih svojstava zemljišta*. Priručnik, Knj. X, Beograd.

33. Kandelous M.M., Šimůnek J. (2010.). Numerical simulations of water movement in a subsurface drip irrigation system under field and laboratory conditions using HYDRUS-2D. *Agricultural Water Management*. 97 (7): 1070-1076.
34. Karandish F., Šimůnek J. (2019.). A comparison of the HYDRUS (2D/3D) and SALTMED models to investigate the influence of various water-saving irrigation strategies on the maize water footprint. *Agricultural Water Management*. 213: 809-820.
35. Lončar G. (2011.). Modeliranje u hidrotehnici. Interna skripta. Sveučilište u Zagrebu. Građevinski fakultet, Zagreb.
36. Matteau J.-P., Gumiere S.J., Gallichand J., Létourneau G., Khiari L., Gasser M.-O., Michaud A. (2019.). Coupling of a nitrate production model with HYDRUS to predict nitrate leaching. *Agricultural Water Management*. 213: 616-626.
37. METER Group AG (2015.). HYPROP-FIT Manual.
http://library.metergroup.com/Manuals/UMS/HYPROP-FIT_Manual.pdf
Pristupljeno: 12. travnja, 2019.
38. METER Group AG (2015.). KSAT Manual.
https://metergroup-83d0.kxcdn.com/app/uploads/2018/12/KSAT_Manual.042019.pdf
Pristupljeno: 12. travnja, 2019.
39. Mešić M. (2018.). Utjecaj repelentnosti tla opožarenih područja na infiltraciju i tok vode (Diplomski rad). Agronomski fakultet, Zagreb.
40. Mualem Y. (1976.). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*. 12 (3): 513–522.
41. Narodne novine (47/2008.). Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće.
42. Narodne novine (137/2008.). Uredba o opasnim tvarima u vodi.
43. Narodne novine (153/2009.). Zakon o vodama.
44. Narodne novine (56/2013.). Zakon o vodi za ljudsku potrošnju.
45. Ondrašek G., Petošić D., Tomić F., Mustać I., Filipović V., Petek M., Lazarević B., Bubalo M. (2015.). Voda u agroekosustavima. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb. 281-302.
46. Öerke, E. C. (2005.). Crop losses to pests. *Journal of Agricultural Science*, pp 1-13.
47. Richards L.A. (1931.). Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics* 1: 318-333.
48. Rozemeijer J.C., Broers H.P., van Geer F.C., Bierkens M.F.P. (2009.). Weather induced temporal variations in nitrate concentrations in shallow groundwater. *Journal of Hydrology* 378 (1-2): 119-127.
49. Romić D., Husnjak S., Mesić M., Salajpal K., Barić K., Poljak M., Romić M., Konjačić M., Vnućec I., Bakić H., Bubalo M., Zovko M., Matijević L. (2014.). Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. *Hrvatske vode*, Zagreb.

50. Schelle H., Heise L., Jänicke K., Durner W. (2013.). Water retention characteristics of soils over the whole moisture range: A comparison of laboratory methods. *European Journal of Soil Science*. 64 (6): 814-821.
51. Schindler U., Müller L. (2017.). Soil hydraulic functions of international soils measured with the Extended Evaporation Method (EEM) and the HYPROP device. *Open Data Journal for Agricultural Research*. 3: 10-16.
52. Shan G., Sun Y., Zhou H., Lammers P.S., Grantz D.A., Xue X., Wang Z. (2019.). A horizontal mobile dielectric sensor to assess dynamic soil water content and flows: Direct measurements under drip irrigation compared with HYDRUS-2D model simulation. *Biosystems Engineering* 179: 13-21.
53. Sraka M. (2016.). *Fizika tla*. Interna skripta. Sveučilište u Zagrebu. Agronomski fakultet. Zagreb.
54. SSEW (1974.). *Soil Survey of England and Wales. Soil Survey laboratory methods. Technical monograph No. 7*. Harpenden.
55. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. (2012.). *The HYDRUS Software Package for Simulating the Two- and Three-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Porous Media. Technical Manual, Version 2.0*.
56. Šimůnek J., Jacques D., Langergraber G., Bradford S.A., Šejna M., van Genuchten M.Th. (2013.). Numerical Modeling of Contaminant Transport Using HYDRUS and its Specialized Modules. *Journal of the Indian Institute of Science*. 93 (2): 265-284.
57. Šimunić I. (2013.). *Uređenje voda*. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb.
58. 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.
59. Vieublé-Gonod L., Benoit P., Cohen N., Houot S. (2009). Spatial and temporal heterogeneity of soil microorganisms and isoproturon degrading activity in a tilled soil amended with urban waste composts. *Soil Biology & Biochemistry* 41: 2558-2567.
60. Walker A. (1987.). Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Research*. 27 (2): 143-152.
61. Waduawatte B., Bing C.S. (2004.). Near saturated soil hydraulic properties under different land uses in the St Denis National Wildlife Area. *Hydrological Processes* 18 (15): 2835-2850.
62. WHO (1996.). *Guidelines for Drinking-water Quality: Isoproturon in Drinking-water*. 2nd ed, Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization. Geneva.
63. Wolfe A.H., Patz J.A. (2002.). Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio* 31: (2), 120–125.

8. Sažetak

Primjena eksperimentalnih i numeričkih metoda za procjenu transporta nitrata i pesticida na tlima urbanih površina

Jasmina Defterdarović, Diana Kikić, Alen Novosel

Praćenje transporta tvari u tlu (npr. pesticida, nutrijenata) važna je komponenta u istraživanjima onečišćenja u urbanim i (agro)ekosustavima. Agrokemikalije primijenjene u poljoprivrednoj proizvodnji i na urbanim površinama mogu se procijediti do vodnih resursa kao posljedica neadekvatne primjene ili uslijed djelovanja okolišnih uvjeta (propusniji tipovi tala, oborine velikog intenziteta). U svrhu praćenja transportnih procesa u tlu primjenjuju se različite terenske, laboratorijske i numeričke metode. U prikazanom istraživanju koje je provedeno na urbanim površinama Grada Zagreba (II. zoni vodozaštite) ciljevi su bili: i) odrediti hidrauličke karakteristike tla na pojedinim lokacijama; ii) provesti numeričko modeliranje toka vode bazirano na eksperimentalno određenim hidrauličkim karakteristikama tla; iii) izraditi konceptualni model pronosa nitrata i izoproturona. Nakon provedenih terenskih, laboratorijskih i numeričkih eksperimenata procijenit će se mogućnost pronosa potencijalno toksičnih tvari (nitrata i pesticida) u dublje slojeve tla i podzemnu vodu. Provedbom uzorkovanja tala na istraživanom području (8 lokacija na dvije dubine), uzeti su uzorci u neporušenom stanju za procjenu hidrauličkih parametara u laboratoriju. HYPROP-FIT programom izmjereni su hidraulički parametri na temelju evaporacijske metode. Za primjenu numeričkih simulacija korišten je program HYDRUS-2D/3D koji rješava tok vode pomoću Richardsove jednadžbe, a transport tvari jednadžbom advekcije i disperzije. Primjenom HYDRUS 2D/3D programa simulirana je volumna količina vode u tlu, vodni potencijal te pronos nitrata i izoproturona (IPU) na istraživanim lokacijama u razdoblju od 365 dana. Rezultati istraživanja varirali su ovisno o fizikalnim i kemijskim svojstvima tla, njegovim karakteristikama te klimatskim parametrima (oborine, temperatura i evapotranspiracija). Na pojedinim lokacijama su utvrđene povećane vrijednosti hidrauličke provodljivosti tla (K_s) koje su rezultirale bržim transportom nitrata i izoproturona. Primjenom numeričkih simulacija utvrđen je pronos nitrata u dublje horizonte na svim istraživanim lokacijama i potencijalna opasnost od onečišćenja podzemnih voda. Pronos izoproturona kroz solum tla bio je limitiran uslijed sorpcije na čestice tla i mikrobiološke degradacije. Predstavljene metode omogućuju kvalitetnu podlogu za procjenu opasnosti od onečišćenja vodnih resursa agrokemikalijama te za primjenu predikcijskih numeričkih modela u istraživanjima njihova transporta u urbanim ekosustavima.

Ključne riječi: tlo, podzemna voda, numeričke simulacije, dušik, pesticidi

9. Summary

Application of experimental and numerical methods for the estimation of nitrates and pesticides transport in soils on urban areas

Jasmina Defterdarović, Diana Kikić, Alen Novosel

Monitoring of solute transport in soil (e.g. pesticides, nutrients) is an important aspect in research of urban and (agro)ecosystem pollution. Agrochemicals used in agricultural production and urban areas can leach to underground and surface waters, usually if inadequately used or because of the influence of certain environmental conditions (e.g., light texture soils, high intensity precipitation). Different laboratory, field and numerical methods are used in monitoring of solute transport processes in soil. The objectives of the research, which was carried out on the urban areas of the City of Zagreb (in the 2nd water protection zone), were to: i) determine the hydraulic characteristics of soil on selected locations; ii) perform numerical modeling of water flow based on experimentally determined hydraulic soil characteristics; iii) develop a conceptual model of nitrate and isoproturon transport in soil. Main goal was to, after performing field, laboratory and numerical experiments, evaluate the possibility of potentially toxic substances (nitrates and pesticides) transport to deeper layers of soil and groundwater resources. Undisturbed soil samples were taken at the investigated areas (8 locations at 2 depths) for the determination of soil hydraulic parameters in the laboratory. HYPROP-FIT software based on the evaporation method was used to estimate soil hydraulic parameters. Numerical simulations were carried out by HYDRUS 2D/3D software that solves water flow using Richards equation while solute transport was solved using advection-dispersion equation. HYDRUS 2D/3D was used to simulate the volumetric water content, water potential, and nitrate and isoproturon transport on the investigated locations during a period of 365 days. The results of the research varied depending on the physical and chemical soil properties, its characteristics and the climatic parameters (precipitation, temperature and evapotranspiration). At certain locations increased values of hydraulic conductivity in soil resulted in faster nitrate and isoproturon transport. By performing numerical simulations, the potential of nitrate leaching toward groundwater was evident. The transport of isoproturon was, contrary to nitrate, reduced due to its high sorption to soil and microbial degradation. Presented methods are a prerequisite for the estimations of water resources pollution by agrochemicals, as well as for the application of predictive numerical models in urban ecosystems.

Key words: soil, water resources, numerical simulations, nitrogen, pesticides