



Università Degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI AGRONOMIA ANIMALI ALIMENTI  
RISORSE NATURALI E AMBIENTE

Corso di Laurea Magistrale in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio

**Studio lisimetrico della dinamica di trasporto e degradazione  
di fluopicolide e BAM in alcuni suoli agricoli dell'alta  
pianura trevigiana**

Relatore:

Prof. Dal Ferro Nicola

Correlatori:

Dott.ssa Piazzon Giovanna

Dott. Rocco Sebastiano

Laureanda:

Alessia Zanetti

Matricola n. 2092014

ANNO ACCADEMICO 2023-2024



# Indice

RIASSUNTO .....	i
ABSTRACT .....	iii
1. INTRODUZIONE .....	1
1.1 I PRODOTTI FITOSANITARI.....	2
1.1.1 I prodotti fitosanitari nell'ambiente.....	3
1.2 IL CONTESTO VENETO.....	6
1.3 IL FLUOPICOLIDE.....	8
1.4 IL BAM.....	10
1.5 IL PROGETTO SWAT-2.....	11
2. L'OBIETTIVO DELLA TESI.....	12
3. MATERIALI E METODI .....	14
3.1 SITO SPERIMENTALE .....	15
3.1.1 Campionamento.....	15
3.1.2 Installazione della sensoristica .....	16
3.2 I SIMULATORI DI PIOGGIA.....	19
3.3 LA PROVA DI INFILTRAZIONE .....	20
3.4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL SUOLO .....	21
3.4.1 Composizione chimica del suolo .....	21
3.4.2 Tessitura .....	22
3.4.3 Densità apparente .....	22
3.4.4 pH e conducibilità elettrica (EC) .....	22
3.5 CARATTERIZZAZIONE IDRAULICA DEL SUOLO .....	23
3.5.1 Curva di ritenzione idrica (da -100 cm a -0 cm).....	23
3.5.2 Curva di ritenzione idrica (< -5000 cm) .....	24
3.5.3 Curva di ritenzione idrica – Interpolazione .....	24
3.5.4 Conducibilità idrica satura.....	25
3.6 ANALISI DEI SOLUTI .....	26
3.6.1 Estrazione del fluopicolide dal suolo.....	26
3.6.2 Analisi del bromo in soluzione.....	27
3.6.3 Analisi di fluopicolide e BAM in soluzione .....	27
3.7 DETERMINAZIONE DEL DT50.....	28
4. RISULTATI E DISCUSSIONE .....	30
4.1 CARATTERIZZAZIONE FISICA E CHIMICA DEL SUOLO.....	30
4.2 CARATTERIZZAZIONE IDRAULICA .....	31
4.3 ANDAMENTO DELL'UMIDITÀ E DEL POTENZIALE MATRICIALE DEL SUOLO .....	32

4.4 BILANCIO IDRICO .....	33
4.5 FLUOPICOLIDE E BAM PRESENTI NEL SUOLO.....	35
4.6 STIMA DEL TEMPO DI DISSIPAZIONE .....	36
4.7 DINAMICA DEI SOLUTI.....	37
4.7.1 Box plot fluopicolide.....	37
4.7.2 Box plot BAM - coppe porose.....	38
4.7.3 Box plot bromo.....	39
4.8 BILANCIO DEL BROMO.....	40
4.9 DINAMICA DI TRASPORTO DEL FLUOPICOLIDE E DEL BAM .....	42
4.9.1 Dinamica di trasporto del fluopicolide .....	42
4.9.2 Dinamica di trasporto del BAM .....	44
4.10 DINAMICA DI TRASPORTO DEL BROMO .....	45
4.10.1 Dinamica del bromo - coppe porose.....	45
4.10.2 Dinamica del bromo - piatti ceramici .....	46
5. CONCLUSIONI.....	49
MATERIALE SUPPLEMENTARE .....	52
BIBLIOGRAFIA.....	54
SITOGRAFIA .....	57
Ringraziamenti .....	58



## RIASSUNTO

L'uso dei prodotti fitosanitari in agricoltura desta particolare preoccupazione tra i cittadini per il loro possibile impatto sulla salute dell'uomo e dell'ambiente, in special modo quando raggiungono matrici non target come il suolo e l'acqua superficiale o sotterranea, utilizzata a scopo idropotabile. Le politiche europee come la strategia "Farm to Fork" hanno obiettivi ambiziosi di riduzione, ma non di eliminazione, dei prodotti fitosanitari per un'agricoltura più sostenibile, sfruttando le conoscenze e tecnologie più avanzate per una loro ottimizzazione nel rispetto dell'ambiente, senza che ne risenta il sistema produttivo.

È in questo contesto che si inserisce questo lavoro di tesi (progetto SWAT-2 Unimpresa), che ha avuto l'obiettivo di studiare il comportamento e il destino ambientale del fungicida fluopicolide e del suo principale metabolita (BAM), qualora applicato e ritrovato nelle matrici ambientali non target –suolo e acqua– di alcuni agroecosistemi.

I siti di studio individuati per l'analisi si trovano nei comuni di Conegliano e Valdobbiadene (TV) (zone di produzione del vino Prosecco DOCG), dove sono stati prelevati quattro campioni di suolo indisturbati e delle dimensioni tali da rappresentare l'eterogeneità dell'area ( $h = 110 \text{ cm} \times 0.5 \text{ m}^2$ ), per uno studio lisimetrico da condursi in ambiente controllato.

Dopo il trasferimento in serra presso l'azienda sperimentale "Toniolo" dell'Università di Padova, i campioni sono stati attrezzati con sensoristica elettronica in grado di misurare l'umidità, la temperatura, e il potenziale matriciale a profondità differenti (10, 30, 60 cm), nonché con microlisimetri a suzione e piatti ceramici al fondo con la duplice finalità: raccogliere la soluzione lisciviata, e simulare l'effetto di suzione dato dalla presenza della falda. I suoli sono stati inoltre caratterizzati dal punto di vista chimico e fisico (tessitura, carbonio organico, azoto TKN, EC, pH, ecc.). Dopo l'applicazione del fungicida e di un tracciante conservativo (KBr), sono stati simulati degli eventi piovosi, e per un periodo di 36 giorni è stata raccolta la soluzione circolante, la soluzione lisciviata, e prelevati e analizzati campioni di suolo rappresentativi di differenti profondità.

I dati raccolti hanno dimostrato come il sito di Conegliano sia risultato, dal punto di vista tessiturale, un suolo mediamente franco con strati compatti al fondo, mentre Valdobbiadene sia costituito da materiale sciolto con una maggiore presenza di sabbia (franco-sabbioso) e scheletro. Il monitoraggio sul destino del fluopicolide ha dimostrato come in entrambi i siti il fungicida fosse dotato di elevata mobilità, tale da raggiungere entro poche ore gli strati più profondi, supportando

i risultati di studi precedenti che hanno evidenziato l'elevata mobilità della molecola e il basso grado di adsorbimento, soprattutto in seguito ad eventi piovosi intensi.

Il metabolita BAM è stato anch'esso trovato, sebbene a concentrazioni generalmente basse (0.2-1 ppb), probabilmente a causa della breve durata della prova rispetto ai tempi di dimezzamento del fluopicolide stesso, che possono essere ben superiori a 200 giorni.

Per contro, è stato stimato un tempo di dissipazione (DT50) compreso tra gli 11 (Conegliano) e i 13 (Valdobbiadene) giorni nel profilo superficiale, dimostrando come probabilmente il suo mancato ritrovamento fosse imputabile al movimento verticale più che all'effettiva degradazione.

## ABSTRACT

The use of plant protection products in agriculture raises significant concern among citizens, due to their impact on human health and the environment, particularly when they reach non-target matrices such as soil, surface water, or groundwater used for drinking purposes. European policies, such as the “Farm to Fork” strategy, set ambitious goals for the reduction, but not elimination, aiming for a sustainable use of plant protection products. Moreover, these guidelines aim to reduce the use of agrochemicals while optimizing their application, without compromising the production system.

This thesis fits within this context (SWAT-2 Unimpresa project), aiming to study the behavior and the environmental fate of the fungicide fluopicolide and its main metabolite (BAM) when applied to different agricultural soils.

The study sites are located in the municipalities of Conegliano and Valdobbiadene (TV) (Prosecco DOCG wine producing areas), where four undisturbed samples representative of soil heterogeneity were collected for a lysimetric study conducted under controlled conditions, thanks to their dimensions ( $h = 110 \text{ cm} \times 0.5 \text{ m}^2$ ).

After being transferred to the greenhouse at the “Toniolo” Experimental Farm of the University of Padua, the samples were equipped with electronic sensors capable of measuring humidity, temperature, and matric potential at different depths (10, 30, 60 cm), as well as suction cups and ceramic plates at the bottom of the lysimeters that served a dual purpose: collecting leachate solution and simulating suction effects caused by the presence of the water table. The soils were also chemically and physically characterized (texture, organic carbon, TKN nitrogen, EC, pH, etc.). After the application of the fungicide and a conservative tracer (KBr), rainfall events were simulated and circulating and leachate solutions were collected over a period of 36 day.

The results showed that the Conegliano soils were loam with compact layers in the deepest profile, while Valdobbiadene was characterized by loose sandy / sandy-loam layers with a higher skeletal content below 40 cm depth.

Monitoring the fate of fluopicolide revealed that in both sites, the fungicide exhibited high mobility, reaching the deeper soil layers within hours. This supports previous studies highlighting the molecule's high mobility and low adsorption capacity, especially after intense rainfall events.

The metabolite BAM was also detected, even if at low concentrations (0.2–1 ppb), likely due to the short duration of the experiment relative to fluopicolide's half-life, which can exceed 200 days.



The dissipation time (DT50) in the surface profile was estimated to range between 11 days (Conegliano) and 13 days (Valdobbiadene), suggesting that its absence was more likely due to vertical movement than actual degradation.



# 1. INTRODUZIONE

I cambiamenti climatici sono uno dei temi più urgenti e cruciali della nostra epoca. Si tratta di un problema globale che coinvolge non solo l'ambiente, ma anche l'economia, la società e la salute umana. Dal punto di vista ambientale, i dati dimostrano come l'innalzamento delle temperature, lo scioglimento dei ghiacciai e l'aumento della frequenza di eventi climatici estremi stiano determinando una minaccia sempre più pronunciata per l'uomo. Recentemente l'Unione Europea con tutti i suoi stati membri ha adottato un pacchetto di iniziative che punta verso una transizione verde, il Green Deal, che ha come obiettivo finale quello di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050 (<https://www.consilium.europa.eu/it/policies/green-deal/>). In questo contesto è stata adottata in tema di ambiente e agricoltura la strategia “Farm to Fork”, che mira a trasformare il sistema agroalimentare europeo, convertendo gli agroecosistemi e le filiere agroalimentari attuali in sistemi produttivi più equi, sani e rispettosi dell'ambiente ([https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/farm-fork-strategy\\_en](https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/farm-fork-strategy_en)). L'agricoltura è perciò chiamata a trasformarsi in un sistema più sostenibile, attraverso metodi di produzione più efficienti che possano efficacemente rispondere alle esigenze di produrre in maniera più sostenibile e secondo lo schema della neutralità climatica. Una delle misure in atto è quella dell'ottimizzazione degli input nelle pratiche agricole attraverso una riduzione dell'uso dei prodotti fitosanitari e dei fertilizzanti, che ad oggi hanno un impatto non trascurabile nei confronti delle matrici ambientali e della perdita di biodiversità (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0381>). Ciononostante, si ritiene altresì impensabile una totale rinuncia ad input esterni per garantire la sicurezza alimentare, determinando così la necessità di creare un nuovo equilibrio tra richieste di riduzione dei suddetti (per una maggiore tutela dell'ambiente) e necessità produttive. In questo contesto, è chiara l'esigenza di intervenire anche verso una quantificazione sempre più attenta degli output –impatti ambientali– per puntare a sistemi agricoli più sostenibili e meno dannosi per l'ambiente, in grado di preservare i servizi ecosistemici offerti.

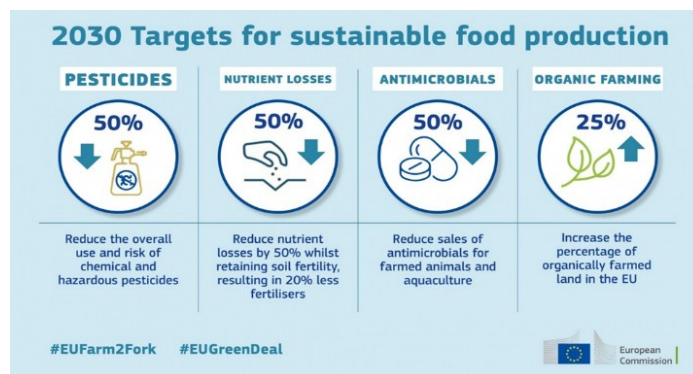


Figura 1.1: Schema sintetico degli obiettivi della strategia “Farm to Fork” per una produzione agricola sostenibile (<https://www.isde.it/con-la-strategia-farm-to-fork-parte-la-transizione-ecologica-dellagricoltura-europea/>).

## 1.1 I PRODOTTI FITOSANITARI

I prodotti fitosanitari (Plant Protection Products, PPP) sono ampiamente impiegati in agricoltura per proteggere le colture da parassiti, malattie e infestanti, mantenendo alte le rese produttive. Rivestono un ruolo fondamentale nel garantire la sicurezza alimentare e sostenere la produttività agricola, anche in relazione alla crescente domanda alimentare.

Un PPP è composto normalmente da quattro elementi: principio attivo (agisce nei confronti del danno presente sulle coltivazioni che si vuole controllare), coadiuvante (sostanze che influiscono positivamente sull'efficacia delle sostanze attive e ne migliorano la distribuzione), coformulante (sostanze inerti, diluenti, ecc.) e sinergizzante (in grado di aumentare la potenzialità della sostanza attiva) (Cosa Sono i Prodotti Fitosanitari – ISS).

Si possono distinguere diverse categorie in base al tipo di azione svolta e alla sua modalità, si hanno prodotti in grado di eliminare acari (acaricidi), funghi (fungicidi), batteri (battericidi), insetti (insetticidi), erbicidi o diserbanti in grado di controllare la crescita di malerbe, ecc.

Sebbene i prodotti fitosanitari risultino importanti per la protezione e la resa delle colture, e siano generalmente concepiti per colpire in maniera specifica uno o più organismi target, potrebbero contenere alcuni principi attivi dannosi per la salute umana, per l'ambiente, e per gli organismi non target che abitano l'ecosistema, che potrebbero involontariamente entrare in contatto con la sostanza attiva (<https://www.mase.gov.it/pagina/cosa-sono-0>). Per questo motivo, i protocolli di buone pratiche agricole mirano a mitigare l'impatto a seguito del loro utilizzo, riducendone ad esempio la dose d'impiego, e adottando misure volte a minimizzare il possibile danno sulle matrici non target, con particolare attenzione a suolo, acqua e aria.

### 1.1.1 I prodotti fitosanitari nell'ambiente

A fronte di un uso differente e specifico di questi prodotti, soprattutto per la loro natura chimico-fisica molto diversa, risulta necessario studiare le molecole impiegate in agricoltura, per comprenderne il destino ambientale. Il destino dei prodotti fitosanitari nell'ambiente infatti può risultare più o meno impattante in base alle caratteristiche della sostanza attiva (più o meno solubile, punto di evaporazione, mobilità, ecc.) e alle caratteristiche dell'ambiente (tessitura del suolo, presenza di corsi d'acqua, ecc.). La molecola una volta dispersa, per esempio, può subire processi di degradazione chimica o microbiologica che possono portare alla formazione di sostanze secondarie più o meno nocive (Veneto Agricoltura, 2018). Un esempio tra i più conosciuti è quello del glifosate che viene maggiormente trasformato per via microbiologica in AMPA, caratterizzato da bassa mobilità ma alta persistenza, come anche riportato in studi recenti condotti in Regione Veneto (Mencaroni et al., 2023).

Il PPP, una volta applicato può essere soggetto a fenomeni di dispersione nell'ambiente attraverso (figura 1.2):

- Deriva: a seguito dell'irrorazione del prodotto sulla coltura, in presenza di vento, le goccioline potrebbero essere trasportate intaccando le zone circostanti
- Volatilità: nel caso in cui la sostanza utilizzata sia volatile e quindi tenda ad evaporare ed essere trasportata dal vento
- Ruscellamento: quando la molecola nel suolo, viene trasportata lungo la superficie del terreno a seguito di eventi piovosi o di irrigazione, raggiungendo così le acque superficiali circostanti
- Lisciviazione: se la sostanza è mobile, a seguito di piogge o irrigazioni, potrebbe essere trasportata attraverso il suolo e raggiungere le acque sotterranee
- Flusso preferenziale: la molecola, trasportata dall'acqua, si muove lungo determinati percorsi by-passando gli orizzonti di suolo (Hendrickx and Flury, 2001)
- Adsorbimento al suolo: in base alla natura della molecola, può scambiarsi con gli ioni del suolo ed essere adsorbita

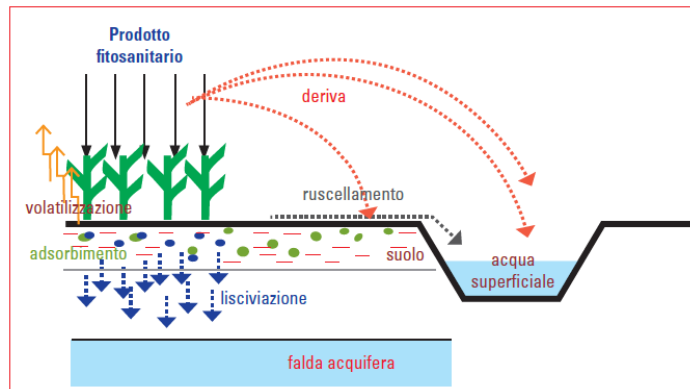


Figura. 1.2: Possibili modalità di dispersione dei prodotti fitosanitari nell'ambiente (Veneto Agricoltura, 2018).

In questo contesto, il suolo ha la peculiarità di poter agire da filtro per le molecole che lo attraversano, permettendo ai prodotti fitosanitari di essere intrappolati in esso e successivamente essere soggetti a degradazione, senza contaminare le falde acquifere sottostanti. Il residuo, durante la sua permanenza nel suolo, può in parte alterarne alcune proprietà chimico-fisiche, con possibili effetti negativi sulla biodiversità e, di conseguenza, sulle dinamiche di degradazione e formazione di sostanza organica, di adsorbimento e ritenzione dei nutrienti. Il tempo di permanenza di una molecola nel suolo viene generalmente quantificato con la stima del tempo di dissipazione (DT50) che indica il tempo (generalmente giorni) necessario affinché venga ridotta del 50% la concentrazione del prodotto fitosanitario nel suolo a seguito di degradazione, lisciviazione, perdita per ruscellamento, ecc. In questo contesto, il valore ambientale del DT50 si differenzia da quello del  $t_{1/2}$ , il quale è il tempo stimato in laboratorio, in condizioni controllate, di sola degradazione.

In uno studio condotto a scala europea (figura 1.3), è stato dimostrato che sono molte le regioni che presentano residui di PPP, in particolare, nel nord Europa. Sempre nella stessa indagine, nelle aree a latitudini inferiori, sono state trovate basse concentrazioni di PPP, a fronte però di una distribuzione maggiore in mg/kg (figura 1.4). Infatti, i dati sulle vendite di PPP in Europa sembrano indicare questo, ovvero che Spagna, Italia e Francia sono i paesi che utilizzano maggiormente questi prodotti (Suciu et al., 2020), sottolineando come sia fondamentale conoscere la loro interazione con aspetti di carattere pedo-climatico, per limitare il fenomeno di accumulo e il rischio di contaminazione delle acque superficiali e sotterranee.

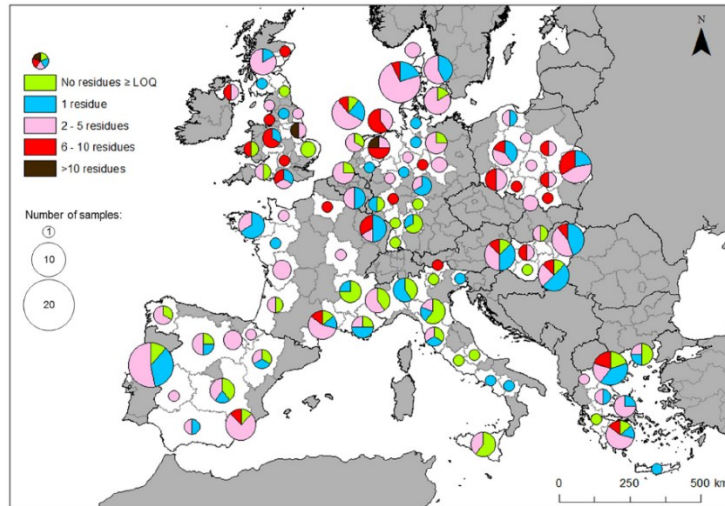


Figura 1.3: numero di residui di pesticidi nei suoli agricoli superficiali dell'UE (0–15/20 cm). I grafici a torta rappresentano la proporzione di campioni di suolo con diversi residui di pesticidi da zero (colore verde) ad un numero maggiore di dieci (colore nero). La dimensione dei grafici a torta descrive la rappresentatività del campionamento nelle regioni, con cerchi più grandi che corrispondono a un numero maggiore di campioni di suolo analizzati (Silva et al., 2019).

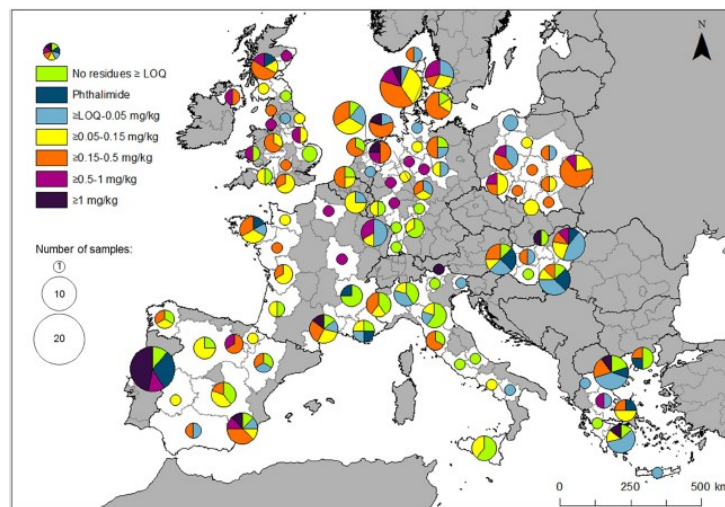


Figura 1.4: distribuzione del contenuto totale di pesticidi in mg/Kg nei suoli agricoli superficiali dell'UE (0–15/20 cm). I grafici a torta rappresentano la proporzione di campioni di suolo di ciascuna regione, con contenuto di pesticidi suddiviso per classe di contenuto. La dimensione dei grafici a torta descrive la rappresentatività del campionamento nelle regioni, con cerchi più grandi che corrispondono a un numero maggiore di campioni di suolo analizzati (Silva et al., 2019).

Se la molecola utilizzata è per lo più mobile, è elevato il rischio di lisciviazione (Sur et al., 2022); inoltre, anche le molecole con un certo grado di adsorbimento alle particelle fini del suolo e alla sostanza organica, possono raggiungere la falda acquifera rendendola più vulnerabile e compromettendo la qualità delle acque. Questo fenomeno è stato confermato da alcuni studi recenti

condotti su agroecosistemi differenti del Veneto, in cui si è verificato il movimento di un soluto per via preferenziale -spesso anche definito bypass flow- anche in condizioni di falda ipodermica (Mencaroni et al., 2021; 2023). Certamente, maggiore è l'adsorbimento al suolo, minore sarà il rischio di movimento verticale: in questo contesto risulta determinante quantificare il grado di ripartizione solido-liquido della molecola, solitamente descritto dal coefficiente  $K_d$  se l'adsorbimento è di tipo lineare, mentre se di tipo non-lineare (generalmente a causa di fenomeni di saturazione come per i prodotti fitosanitari), viene rappresentato da isoterme di adsorbimento quali sono quelle descritte da Freundlich ( $K_f, n$ ) o Langmuir ( $k, \theta$ ).

Anche per le acque sotterranee, in Europa si stima che il 25% di queste presenti uno stato chimico "scadente", e la contaminazione di tipo agricolo è uno dei principali responsabili del degrado della qualità dell'acqua (Suciu et al., 2020).

La Direttiva 91/414/CEE e le successive direttive comunitarie in materia di prodotti fitosanitari hanno definito le procedure da seguire per prendere decisioni in materia di commercializzazione e impiego delle molecole destinate alla protezione delle piante coltivate, introducendo criteri comuni di valutazione del rischio. Questa direttiva è stata recepita in Italia con il Decreto Legislativo n.194 del 17 marzo 1995, introducendo un doppio sistema di valutazione e autorizzazione dei prodotti fitosanitari basato sulla definizione da parte della Commissione Europea (con il contributo degli Stati membri e dell'EFSA - Autorità europea per la sicurezza alimentare) di un "elenco positivo" di sostanze attive che possono essere utilizzate nei prodotti fitosanitari (Allegato I della Direttiva). L'autorizzazione di questi prodotti è demandata alle Autorità nazionali degli Stati membri (<https://www.mase.gov.it/pagina/cosa-sono-0>).

## 1.2 IL CONTESTO VENETO

Nel territorio Veneto, un'importante opera di monitoraggio della qualità delle acque superficiali e sotterranee è effettuato da ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione del Veneto), che ogni anno pubblica rapporti sulla qualità dell'ambiente e delle acque.

Come si può notare dalla figura 1.5, il numero di superamenti degli SQA (Standard di Qualità Ambientale) dei pesticidi nei corpi idrici del Veneto è aumentato di molto a partire dal 2019, triplicando dal 2010 al 2023 (ARPAV, 2023), indice di una scarsa qualità chimica delle acque superficiali, sebbene in parte dovuta anche alla macrocategoria dei PFAS.



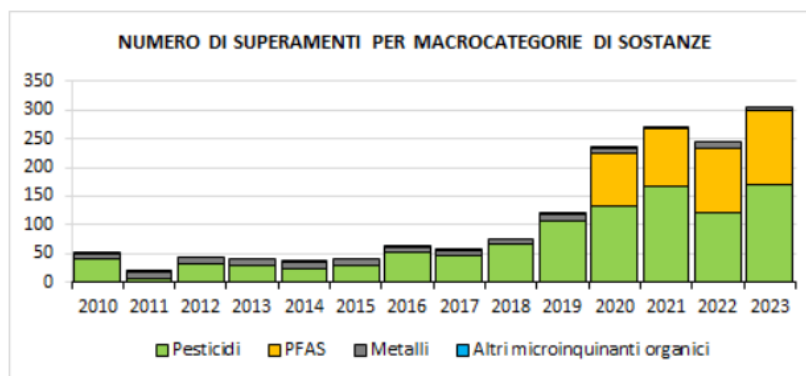


Figura 1.5: numero di superamenti degli SQA per macrocategorie di sostanze. ([https://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/indicatori-ambientali/indicatori\\_ambientali/idrosfera/qualita-dei-corpi-idrici/fiumi-qualita-chimica/2023](https://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/indicatori-ambientali/indicatori_ambientali/idrosfera/qualita-dei-corpi-idrici/fiumi-qualita-chimica/2023)).

Anche per le acque sotterranee (figura 1.6), si può notare un aumento della contaminazione da PPP negli anni; in particolare, il numero di punti monitorati risultanti oltre il valore limite (per almeno un prodotto fitosanitario) rispetto agli SQA, è aumentato di quasi dieci volte dal 2014 al 2023 (ARPAV, 2023a).

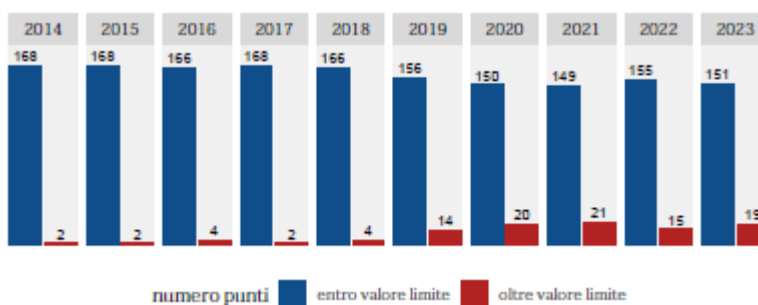


Figura 1.6: tendenze della contaminazione da pesticidi. Anni: 2014-2023. Numero di punti con concentrazione media annua entro e oltre il valore limite per almeno un pesticida considerando il sottoinsieme di punti con serie completa (ARPAV, 2023a).

Una delle sostanze attive ritrovate da ARPAV nelle acque superficiali e sotterranee del Veneto è il fluopicolide. Esso è stato descritto per la prima volta nel rapporto delle acque sotterranee del 2019 (figura 1.7). Confrontando i dati con quelli del 2023 (figura 1.8), si può notare come siano aumentati i punti di controllo e le determinazioni di questa sostanza, anche a fronte della diminuzione del limite di quantificazione strumentale (Limit Of Quantification, LOQ= 0.01 µg/L), sintomo della rilevanza della molecola, che porta con sé la necessità di studiare la sua natura e la dinamica di trasporto, per comprendere come tutelare l'ambiente e la salute nei suoi riguardi.

Denominazione	LQ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Punti	Determinazioni				Conc. [ $\mu\text{g/L}$ ]	
			<0.03	0.03-0.10	>0.10 $\mu\text{g/L}$	Tot	min	max
fluopicolide	0.03	92	182	0	0	182	-	-

Figura 1.7: Qualità delle acque sotterranee 2019 (ARPAV, 2019).

Denominazione	LQ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Punti	Determinazioni				Conc. [ $\mu\text{g/L}$ ]	
			<0.03	0.03-0.10	>0.10 $\mu\text{g/L}$	Tot	min	max
fluopicolide	0.01	229	437	0	0	437	0,02	0,02

Figura 1.8: Qualità delle acque sotterranee 2023 (ARPAV, 2023a).

Anche per le acque superficiali, i primi dati risalgono al 2019; in generale fino al 2023 i risultati per i diversi corsi d'acqua sono rimasti al di sotto dell'SQA media annua (pari a  $0.1 \mu\text{g/L}$ ) (ARPAV, 2023b), mentre solo in alcuni casi è stato superato il limite, raggiungendo il valore di  $0.2 \mu\text{g/L}$  (media annua), ad esempio nel fiume Lemene (VE) e nel canale Piavon (TV) nel 2020 (ARPAV, 2020), o nel torrente Teva (TV) nel 2022 (ARPAV, 2022). Questi dati sembrano suggerire un maggiore predisposizione della molecola al movimento verticale di attraversamento del suolo verso la falda, piuttosto che di trasporto per ruscellamento superficiale.

### 1.3 IL FLUOPICOLIDE

Il fluopicolide ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ , figura 1.9) è una sostanza attiva con azione fungicida, utilizzata ad esempio nelle colture orticole e in vite contro gli oomiceti. Si tratta di una molecola sintetica appartenente alla classe chimica degli acyl-picolidi, introdotta recentemente, per la prima volta nel 2006.

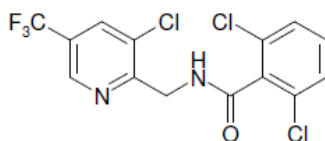


Figura 1.9: 2,6-dichloro-N-{{3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl}methyl}benzamide (FAO, 2008.).

Il suo meccanismo d'azione non presenta resistenze incrociate nei confronti di altri fungicidi attivi contro gli oomiceti (Briggs et al., 2006). Agisce andando a modificare la distribuzione delle proteine fungine spettro-simili (responsabili del legame tra la membrana cellulare ed il citoscheletro della cellula), le delocalizza indebolendo il legame, causando così la morte del fungo (Bayer, 2016) (figura 1.10). Questa sostanza possiede attività translaminare, è in grado di distribuirsi rapidamente nei tessuti per via xilematica (attraverso la linfa, dalle radici alle foglie) ed

ha un'elevata persistenza d'azione. Oltre al profilo biologico preventivo, presenta proprietà antisporulanti e attività curativa; agisce interferendo nei diversi stadi del ciclo di sviluppo fungino quali: la mobilità delle zoospore, la germinazione delle cisti, la crescita del micelio all'interno dei tessuti e la sporulazione. È efficace già a bassi dosaggi contro un ampio numero di oomiceti, tra i quali le peronosporacee (*Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Peronospora spp.*, *Bremia lactucae*, *Phytophthora spp.*) ed alcune specie del genere *Pythium* (Latorse et al., 2006).

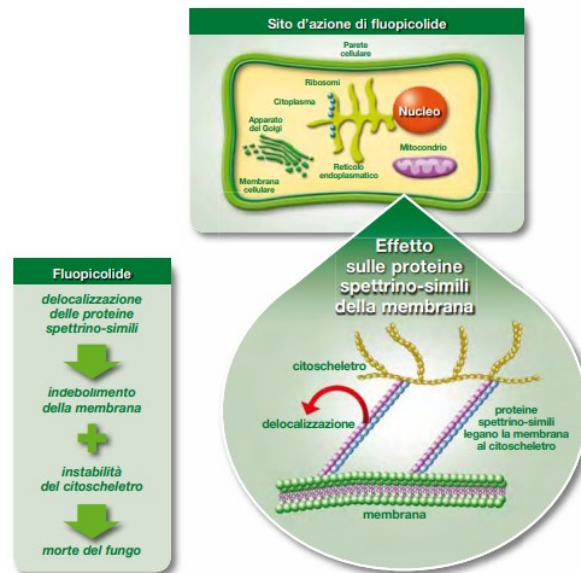


Figura 1.10: meccanismo d'azione del fluopicolide, (Bayer, 2016).

Per quanto riguarda le sue caratteristiche chimiche, è una molecola polare, ed un composto poco volatile. La sua potenziale pericolosità è data da diversi fattori, tra cui il tempo di degradazione che risulta essere elevato. In uno studio condotto da Bayer, nel suolo di Filisburgo è stato indicato un tempo di dissipazione di 158 giorni (Sur et al., 2022), risultando quindi particolarmente persistente nel terreno.

Il suo  $k_f$  (coefficiente di distribuzione di Freundlich), descritto dall'equazione (1):

$$C_S = k_f \times C_W^{1/n} \quad (1)$$

Dove:

- $C_S$ : quantità di molecola adsorbita in fase solida ( $\mu\text{g/g}$ );
- $K_f$ : coefficiente di adsorbimento di Freundlich;
- $C_W$ : concentrazione della molecola in fase acquosa ( $\mu\text{g/ml}$ );
- $1/n$ : misura dell'intensità dell'adsorbimento e della non linearità.

È pari a 4.2 mL/g (PPDB), risultando generalmente basso rispetto ad altri PPP, ovvero la molecola è moderatamente mobile e si caratterizza quindi per il suo scarso adsorbimento.

Per comprendere il potenziale destino ambientale del fluopicolide, è possibile valutare l'indice GUS – leaching potential index. Si tratta di un valore calcolato sperimentalmente, che mette in relazione il tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) di un PPP con il suo  $K_{OC}$  (coefficiente di ripartizione tra il carbonio organico e l'acqua) secondo la seguente formula (2):

$$GUS = [4 - \log(K_{OC})] \times \log(t_{1/2}) \quad (2)$$

Il GUS può essere utilizzato per classificare i PPP in base al loro potenziale di migrare verso le acque sotterranee (<https://npic.orst.edu/envir/gus.html>). Il valore trovato si compara con la tabella 1.1, che definisce se la molecola possa lisciviare o meno, attraversando velocemente il suolo.

GUS < 1.8	Non lisciviabile
1.8 < GUS < 2.8	Natura intermedia
GUS > 2.8	Lisciviabile

Tabella 1.1: interpretazione dei risultati del GUIS di un PPP rispetto al rischio di lisciviazione.

Il valore di GUS calcolato per il fluopicolide è di 3.20 (PPDB), ha dunque un'elevata capacità di lisciviazione nel suolo. Vista anche la sua moderata mobilità, e le sue caratteristiche chimico-fisiche, risulta essere una sostanza rilevante dal punto di vista ambientale, e quindi da monitorare, soprattutto nei confronti di acque superficiali e sottosuperficiali.

#### 1.4 IL BAM

Il BAM (2,6-dichlorobenzamide, figura 1.11) è uno dei principali metaboliti prodotti dalla degradazione del fluopicolide, ha un DT50 di 45 giorni stimato a Filisburgo, e risulta avere una pronunciata mobilità (Sur et al., 2022). Anche in questo caso la molecola è poco conosciuta.

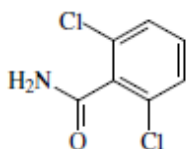


Figura 1.11: 2,6-dichlorobenzamide (FAO, 2008).

## 1.5 IL PROGETTO SWAT-2

SWAT-2 (Subsurface Water quality and Agricultural pracTices monitoring-2, progetto Uni-Impresa 2021, è il progetto sviluppato a seguito del progetto SWAT (Uni-Impresa 2017), il quale aveva come scopo quello di studiare il glifosate, ed il suo metabolita principale (AMPA), perché erbicida ampiamente utilizzato nella zona di Conegliano e Valdobbiadene in provincia di Treviso. Questo studio ha permesso di comprendere la dinamica di movimento di queste molecole ed i possibili rischi ambientali legati ad esse, individuando l'eventuale vulnerabilità degli acquiferi non confinati circostanti alla zona oggetto di studio, attraverso l'utilizzo di modelli idrologici per prevederne il movimento.

Con SWAT-2 si vuole approfondire la tematica, studiando la mobilità di contaminanti emergenti attraverso una sperimentazione condotta in mesocosmo, ovvero un sistema sperimentale che permette di svolgere studi in situ a scala intermedia tra le condizioni di campo e quelle di laboratorio ampiamente controllate, attraverso il prelievo di campioni indisturbati di suolo di volume rappresentativo. La sperimentazione avviene in un ambiente controllato dove vengono mantenute condizioni rappresentative chimico-fisiche ed idrauliche del suolo, minimizzando i fattori d'incertezza dati dall'ambiente circostante, così da poter definire in maniera precisa il comportamento dei soluti, facilitando il calcolo dei bilanci di massa.

Il progetto vede la collaborazione dell'Università degli Studi di Padova, Altro Trevigiano Servizi s.r.l. e Piave Servizi s.r.l., municipalizzate del ciclo integrato dell'acqua che gestiscono importanti opere di presa da pozzo per l'approvvigionamento potabile nel trevigiano e che hanno co-finanziato il progetto.

## 2. L'OBIETTIVO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi si propone di condurre una valutazione del destino di fluopicolide e BAM in una prova lisimetrica in condizioni controllate, a partire da suoli prelevati in maniera indisturbata nelle zone di Conegliano e Valdobbiadene, TV. Attraverso lo studio delle caratteristiche chimico-fisiche dei suoli, della dinamica di infiltrazione lungo il profilo dei lisimetri, dell'eventuale perdita di acque e soluti per lisciviazione, dell'adsorbimento al suolo e della sua dissipazione, questa ricerca mira a contribuire alla definizione del comportamento di queste molecole per poter discriminare tra situazioni di elevato o basso rischio di contaminazione ambientale con particolare riferimento ad aree di pozzi di presa per uso idropotabile.



### 3. MATERIALI E METODI

I suoli di Conegliano e Valdobbiadene sono derivati dal sollevamento di fondali marini e lacustri. I ghiacciai delle Dolomiti hanno portato al rimodellamento di una parte delle colline, trascinando a valle sedimenti che hanno generato suoli profondi, costituiti da conglomerati di roccia, sabbia e molta argilla. Nelle zone in cui il ghiacciaio non ha agito, i suoli sono rimasti di origine marina, composti principalmente da marne e arenarie, che li hanno resi meno profondi e più filtranti. Tutto questo ha portato alla coesistenza di tipi differenti di terreni, e ad una diversa conformazione delle colline della zona, che risultano più dolci nell'area di Conegliano, e più ripide in quella di Valdobbiadene (Territorio - Prosecco.It - Conegliano Valdobbiadene DOCG).

Proprio per la sua conformazione, il territorio dell'alta pianura trevigiana è molto utilizzato per la produzione del vino Prosecco DOCG (figura 3.1).

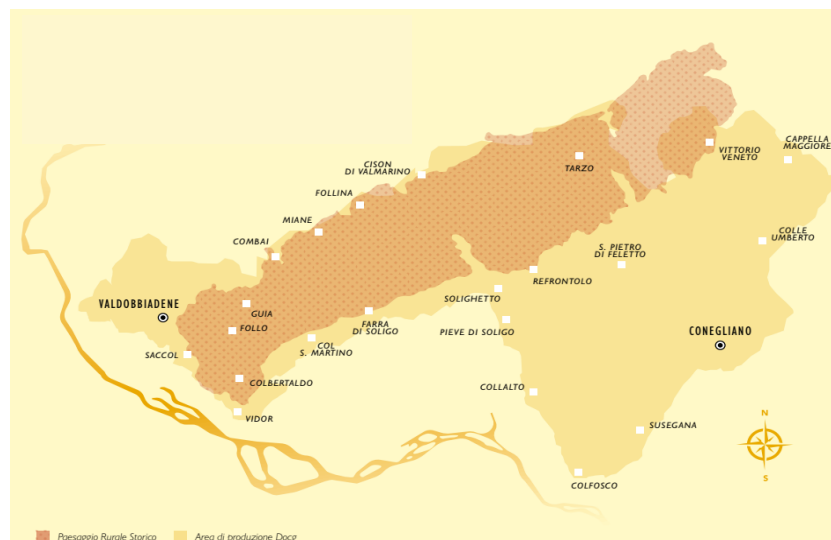


Figura 3.1: area di produzione DOCG (Consorzio di Tutela Conegliano Valdobbiadene Prosecco DOCG, 2019).

L'elevata produzione di vino in queste zone ha però comportato uno sfruttamento intensivo delle aree agricole aumentando il rischio di contaminazione delle matrici ambientali a causa dell'utilizzo di PPP. Per far fronte a queste problematiche, sono stati pubblicati diversi protocolli viticoli per la lotta integrata, atti a indurre i produttori verso l'adozione di buone pratiche agricole in grado di mitigare l'impatto ambientale (Consorzio di Tutela Conegliano Valdobbiadene Prosecco DOCG, 2018).



## 3.1 SITO SPERIMENTALE

### 3.1.1 Campionamento

I due siti considerati per il presente esperimento di analisi della dinamica di trasporto e degradazione del fluopicolide e BAM, sono situati nella zona di Conegliano ( $45^{\circ}54'03.4''\text{N}$   $12^{\circ}17'50.3''\text{E}$ , figura 3.2) e Valdobbiadene ( $45^{\circ}53'05.5''\text{N}$   $11^{\circ}58'36.1''\text{E}$ , figura 3.3).



Figura 3.2: sito di campionamento a Conegliano.



Figura 3.3: sito di campionamento a Valdobbiadene.

Per ogni sito sono stati utilizzati per il prelievo di suolo indisturbato due cilindri metallici di 1.20 m di altezza e  $0.5\text{ m}^2$  di area, denominati V1 e V2 per Valdobbiadene, C1 e C2 per Conegliano, così da poter svolgere lo studio lisimetrico. Un sistema lisimetrico, è costituito da un campione rappresentativo di terreno, il suolo è stato dunque prelevato dai siti di campionamento preservando gli orizzonti originali (figure 3.4 e 3.5).



Figura 3.4: profilo di suolo di Conegliano.



Figura 3.5: profilo di suolo di Valdobbiadene.

Il prelievo di suoli indisturbati è stato eseguito con il metodo della penetrazione, che permette di estrarre campioni di terreno conservandone la struttura. I cilindri metallici sono stati inseriti nel terreno per circa un metro (figura 3.6) e, dopo essere stati sigillati al fondo per mezzo di una lastra metallica forata (figura 3.7), sono stati estratti e trasferiti presso l’Azienda Agraria Sperimentale “L. Toniolo” dell’Università degli Studi di Padova (45°21'05"N 11°57'02"E).



Figura 3.6: inserimento del cilindro nel suolo.



Figura 3.7: posizionamento del cilindro sulla lastra forata.

Oltre al suolo dei lisimetri, sono stati prelevati campioni di suolo disturbati ed indisturbati (figura 3.8), utili per le analisi chimiche e fisiche di laboratorio. I campioni disturbati (profondità 0-110 cm) sono campioni in cui non viene preservata la struttura del suolo, sono stati fatti essiccare all’aria e setacciati con un setaccio a 2 mm. I campioni indisturbati (profondità di Conegliano: 0-80 cm, profondità di Valdobbiadene: 0-40 cm) invece vengono prelevati utilizzando un campionatore cilindrico ( $d = 8$  cm e  $h = 5$  cm) e preservati con coperchi di plastica.



Figura 3.8: campione indisturbato di suolo.

### 3.1.2 Installazione della sensoristica

I lisimetri sono stati capovolti per poter posizionare alla base di essi quattro piatti ceramici da 27 cm di diametro ognuno (1950B.5 Soil Water Sampling Plate) (figura 3.9), così da poter simulare le condizioni al contorno di una falda sottostante. Questo sistema è stato sviluppato collegando i piatti ceramici ad una pompa da vuoto, che ha mantenuto costante una depressione al fondo pari a

-0.1 bar. Ad ogni piatto ceramico è stata collegata una bottiglia di vetro, per permettere la raccolta della soluzione lisciviata da sottoporre a successiva analisi chimica (figura 3.10).



Figura 3.9: posizionamento dei quattro piatti ceramici alla base del lisimetro.

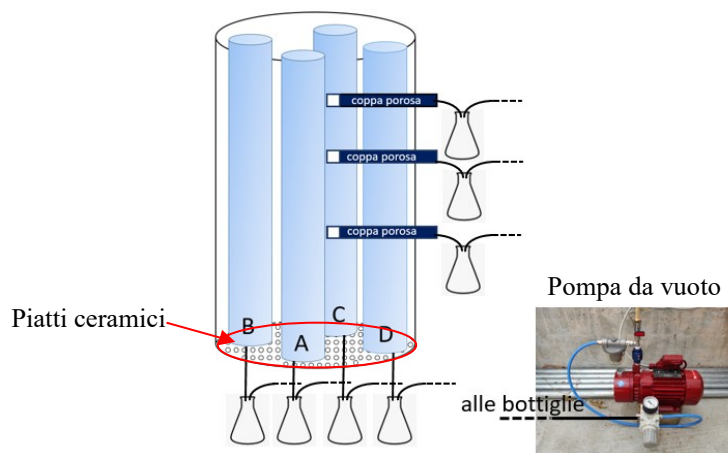


Figura 3.10: sistema di raccolta dei campioni attraverso i piatti ceramici e microlisimetri a suzione.

In ogni lisimetro, oltre ai piatti ceramici, è stato installato un sistema di monitoraggio, utile a raccogliere dati per l'analisi della dinamica di trasporto dei soluti. Il sistema è costituito da sonde TDR CS 635 e EC-5 (ECHO2) per analizzare il contenuto idrico del suolo; tensiometri Teros 31 per misurare il potenziale matriciale e la temperatura; microlisimetri a suzione (coppe porose) (SPE 20 suction cup, Meter Group) per raccogliere la soluzione circolante alle diverse profondità.

Nello specifico le sonde elencate precedentemente sono state installate a tre profondità: 10 cm, 30 cm e 60 cm (figure 3.11).

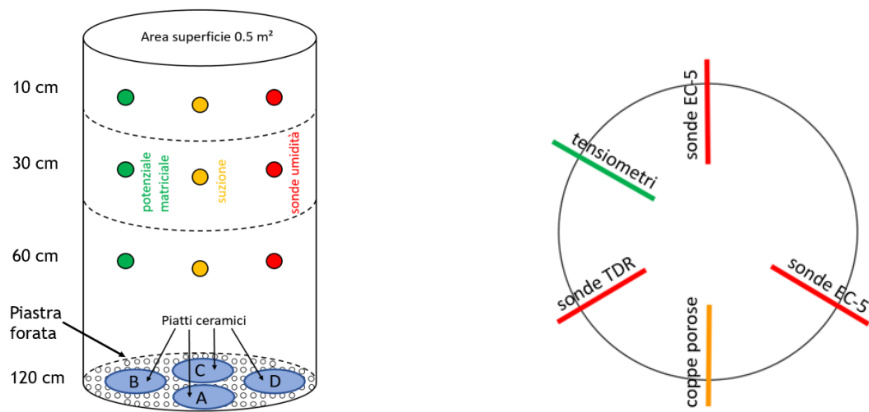


Figura 3.11: rappresentazione schematica del posizionamento delle sonde.

- Le coppe porose sono strumenti costituiti da una porzione in polietilene/nylon in grado di risucchiare l'acqua interstiziale, estraendola dal suolo in terreni sia saturi che insaturi. Questo processo avviene grazie alla creazione di una depressione generata da una pompa a mano, che permette, anche nel caso in cui la zona risulti insatura, di superare la tensione dell'acqua nel suolo e poterla estrarre. Anche in questo caso la soluzione è stata raccolta attraverso bottiglie di vetro (12 in tutto), per essere successivamente analizzata.
- Le sonde TDR utilizzano la Riflettometria a Dominio del Tempo, che è un metodo che permette di misurare il contenuto volumetrico di acqua e la conducibilità elettrica dei suoli, attraverso l'analisi della velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche. La propagazione ed il tempo di ritorno dell'impulso, infatti, dipendono dalla tipologia di suolo e dalla presenza di acqua al suo interno. Ad ogni valore di TDR è associato un contenuto idrico. I dati sono stati raccolti attraverso un DataLogger TDR 100 (Campbell).
- Le due sonde EC-5 hanno lo stesso identico scopo delle sonde TDR, ma sono alimentate a batteria e non a corrente elettrica, inoltre raccolgono i dati in un DataLogger a parte (Meter group, EM50G).
- I tensiometri sono sonde in grado di misurare il potenziale matriciale del suolo e la temperatura. Il potenziale matriciale è la forza con la quale il suolo è in grado di trattenere l'acqua. I dati sono stati raccolti dal DataLogger CR1000.

Il sistema nel suo complesso risulta come da figure 3.12 e 3.13:

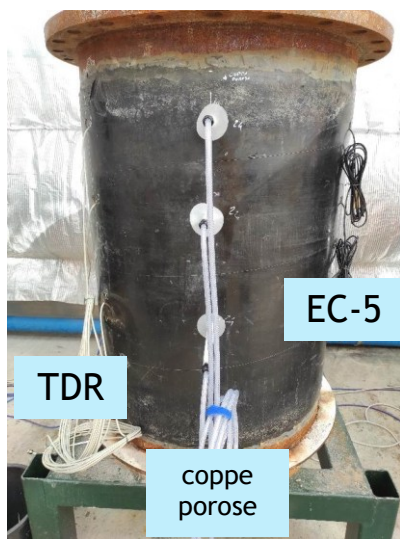


Figura 3.12: lisimetro con sonde.

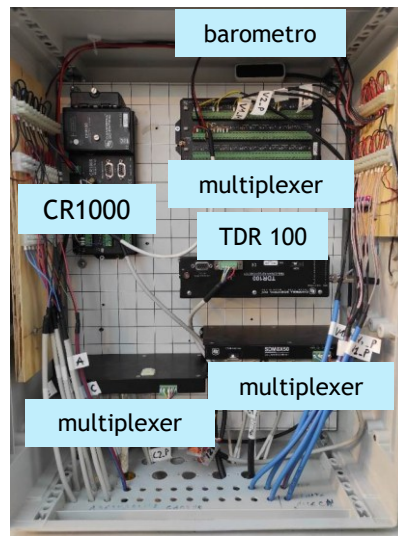


Figura 3.13: cassetta elettrica.

### 3.2 I SIMULATORI DI PIOGGIA

Per ricreare condizioni uniformi nei diversi lisimetri, sono stati realizzati quattro simulatori di pioggia utilizzando contenitori plastici di 1 m di diametro, forati al fondo e dotati di aghi metallici in grado di simulare gli eventi di pioggia (figure 3.14 e 3.15).

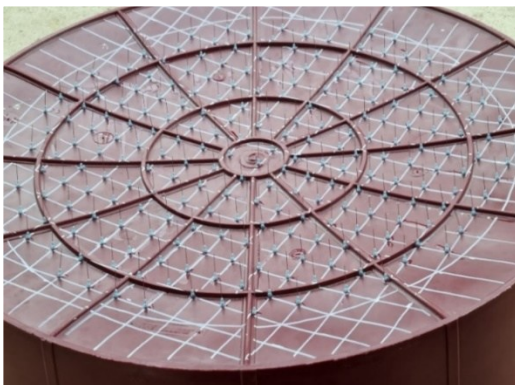


Figura 3.14: contenitore plastico con circonferenza del lisimetro e aghi.



Figura 3.15: aghi che simulano la pioggia.

I simulatori di pioggia sono stati opportunamente calibrati impostando un battente noto e determinando nel tempo la quantità di pioggia simulata caduta. Il seguente grafico riporta i risultati frutto della calibrazione (grafico 3.1):

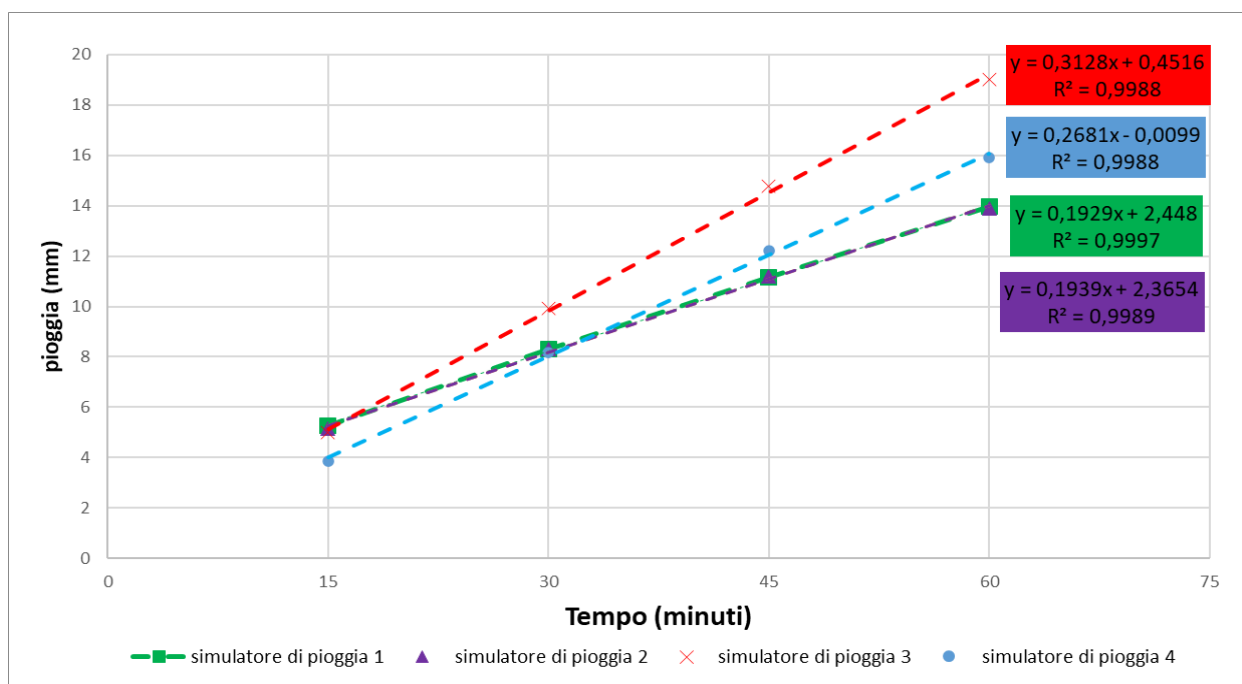


Grafico 3.1: pioggia simulata in diversi intervalli temporali.

Si può notare che la pioggia scesa non abbia lo stesso andamento per i quattro simulatori, sottolineando l'importanza di calibrazioni specifiche per ognuno di essi. La regolazione del battente ha infine permesso di calibrare ogni simulatore in modo da permettere la simulazione di piogge intense pari a 17 mm/h (tabella 3.1):

Sito	Battente (cm)	Pioggia (mm/h)
C1	11.5	17
C2	10	17
V1	12.2	17
V2	10	17

Tabella 3.1: tabella che indica il battente da applicare ad ogni mastello per avere una pioggia di 17 mm/h.

### 3.3 LA PROVA DI INFILTRAZIONE

Lo studio sperimentale di distribuzione e movimento del fluopicolide e BAM ha avuto inizio il 7 maggio 2024 e si è concluso il 12 giugno. All'inizio della prova è stata applicata la soluzione di fluopicolide (figura 3.16). A partire da fluopicolide in polvere, sono stati distribuiti su suolo nudo

6.65 mg per ogni lisimetro, corrispondenti a 13.3 mg/m<sup>2</sup>, che seguono le dosi convenzionalmente distribuite in campo. Insieme al fluopicolide è stato applicato anche un tracciante conservativo (bromuro di potassio, KBr), 15 g/m<sup>2</sup> per lisimetro. Il 9 maggio è stata effettuata la prima simulazione di pioggia (figura 3.17), della durata di un'ora. Le simulazioni di pioggia successive sono avvenute come segue:

- 10 maggio, 25.5 mm;
- 3 giugno, 25.5 mm;
- 4 giugno, 25.5 mm.

Oltre alle piogge sono stati precedentemente distribuiti 40 mm di acqua per lisimetro, ottenendo così un input totale di 133.5 mm ognuno.



Figura 3.16: trattamento dei lisimetri con fluopicolide.



Figura 3.17: simulazione di pioggia.

Durante il periodo della prova sono stati raccolti:

- 545 campioni di soluzione lisciviata e circolante;
- 88 campioni di suolo dai lisimetri (profondità 0-15 cm).

## 3.4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL SUOLO

### 3.4.1 Composizione chimica del suolo

Il laboratorio La-Chi del dipartimento DAFNAE si è occupato della caratterizzazione chimica dei suoli di Conegliano e Valdobbiadene, tra cui carbonio organico, azoto, fosforo, ecc.

### 3.4.2 Tessitura

La stima della classe tessiturale è stata effettuata utilizzando un granulometro laser Mastersizer 2000 (figura 3.18) come in Bittelli et al., 2019. I campioni sono stati precedentemente preparati con una soluzione di esametafosfato di sodio ( $\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$ ) in grado di separare le particelle. La soluzione è stata quindi inserita all'interno del campionatore insieme ad acqua deionizzata. Lo strumento, per la misura, emette un raggio laser che colpisce le particelle e si riflette generando una luce che può risultare più o meno ampia in base alla dimensione di queste. La luce riflessa viene quindi rilevata da un detector, restituendo le percentuali di sabbia, limo e argilla dei campioni. Attraverso i dati raccolti per ogni campione è stato possibile ricostruire il triangolo di tessitura USDA.



Figura 3.18: Mastersizer/Hydro 2000.

### 3.4.3 Densità apparente

I campioni di suolo indisturbati sono stati pesati prima e dopo essere stati posti in stufa a  $105^\circ\text{C}$  fino a peso costante. Conoscendo il peso netto del campione secco ed il volume del cilindro utilizzato per campionare il suolo, si è risaliti alla densità apparente. Si tratta di un indicatore della compattazione del suolo, maggiore è, maggiore sarà il grado di compattazione delle particelle (Soil Quality Indicators Bulk Density, 2008). La formula usata per calcolare la densità apparente è la seguente (3):

$$DA \left( \frac{g}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{peso secco del suolo (g)}}{\text{volume del campione (cm}^3\text{)}} \quad (3)$$

### 3.4.4 pH e conducibilità elettrica (EC)

Per l'analisi sono stati utilizzati due strumenti, il pHmetro (figura 3.19) in grado di misurare la differenza di potenziale e convertirla in un valore di pH ed il conduttivimetro, che permette di conoscere la conducibilità elettrica ( $\mu\text{S/cm}$ ) del suolo, che dipende dalla presenza di ioni al suo interno. Per effettuare le misure, è stato utilizzato un rapporto suolo/acqua 1:2.5, in questo caso



sono stati pesati 10 grammi di suolo, a cui sono stati aggiunti circa 25 g di acqua deionizzata, tenendo conto dell'umidità residua definita precedentemente per ogni campione.



Figura 3.19: sonda del pHmetro.

### 3.5 CARATTERIZZAZIONE IDRAULICA DEL SUOLO

Le proprietà idrauliche aiutano a definire le dinamiche di movimento dell'acqua all'interno del suolo, la determinazione di tali proprietà è avvenuta in laboratorio utilizzando: cassetta tensiometrica, permeametro di laboratorio, igrometro a punto di rugiada WP4 (Meter group).

#### 3.5.1 Curva di ritenzione idrica (da -100 cm a -0 cm)

La cassetta tensiometrica (Eijkelkamp) (figura 3.20) permette di determinare i punti della curva di ritenzione fino a potenziali di -100 cm. I campioni indisturbati, dopo essere stati saturati in una soluzione di acqua e acido borico per inibire eventuali attività biologiche in grado di modificare la struttura del suolo (es. radici), sono stati posizionati nella cassetta a diverso potenziale matriciale: -10, -20, -30, -50 e -100 cm. Una volta raggiunto l'equilibrio per ogni potenziale applicato, i campioni sono stati pesati per la determinazione del contenuto idrico volumetrico.



Figura 3.20: cassetta tensiometrica con i campioni di suolo indisturbati al suo interno.

### 3.5.2 Curva di ritenzione idrica (< -5000 cm)

Il WP4 Dewpoint PotentiaMeter (figura 3.21) è un igrometro a punto di rugiada in grado di stimare indirettamente il potenziale di un campione inserito all'interno della camera dello strumento (figura 3.22) a valori estremamente bassi. Il campione, dopo aver raggiunto l'equilibrio termico, attraverso una cella termoelettrica, raffredda lo specchio all'interno della camera (effetto Peltier) portando l'acqua presente nel campione a condensare sulla superficie di questo. Un sistema fotoelettrico proietta un raggio di luce sullo specchio e, attraverso un sensore, misura la riflettanza data dalla formazione della condensa, restituendo la misura del potenziale idrico del campione (Mpa con un margine di errore di  $\pm 0.1$  Mpa), che all'equilibrio è uguale al potenziale idrico del vapore all'interno della camera secondo l'equazione (4):

$$\Psi = \frac{RT}{M} \times \ln \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

Dove:

- R: costante universale dei gas (8.31 J/mol K);
- T: temperatura del campione in Kelvin;
- M: massa molecolare dell'acqua;
- p: pressione del vapore nell'aria;
- $p_0$ : pressione di saturazione del vapore alla temperatura del campione.

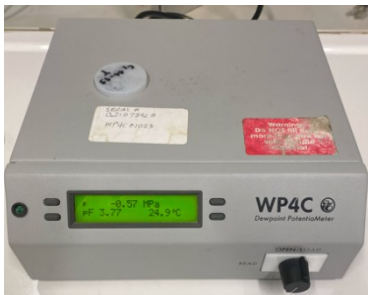


Figura 3.21: WP4 Dewpoint PotentiaMeter.



Figura 3.22: campione di suolo per la misura con il WP4.

### 3.5.3 Curva di ritenzione idrica – Interpolazione

Grazie alle analisi idrauliche effettuate, è stato possibile eseguire una interpolazione utilizzando il software RETC (RETention Curve) (M. Th van Genuchten et al., 1991), con l'obiettivo di ottenere i parametri della curva di ritenzione idrica (grafico 3.2) secondo il modello di Van Genuchten.

In particolare, è stato possibile identificare i punti critici per la gestione dei terreni agricoli in esame, quali la capacità di campo (CC) e il punto di avvizzimento (PA). La CC indica l'umidità del suolo quando i macropori risultano vuoti mentre i micropori sono pieni di acqua, in questo caso

l'acqua può essere persa solo per evapotraspirazione. Il PA indica l'umidità del suolo per cui l'acqua risulta in tensione nei micropori e per essere estratta è necessaria una pressione negativa.

### Hydraulic Properties: Theta v.s. log h

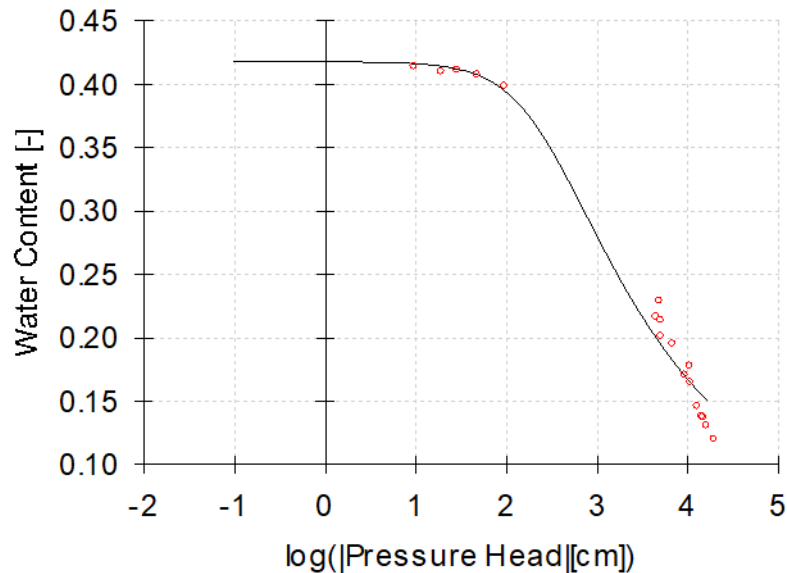


Grafico 3.2: curva di ritenzione idrica dei suoli.

#### 3.5.4 Conducibilità idrica satura

Il permeometro di laboratorio (Eijkelkamp) (figura 3.23) permette di misurare la conducibilità idrica satura, ovvero la predisposizione di un suolo a farsi attraversare da un liquido, quando a saturazione. I campioni sono stati saturati con una soluzione di acqua e acido borico e, seguendo la procedura come da manuale, sono stati sottoposti ad analisi (figura 3.24 e 3.25). Dopo aver raggiunto l'equilibrio tra l'altezza del volume d'acqua interno ed esterno al campione (il battente), grazie al posizionamento di un sifone, si è proceduto alla determinazione del flusso idrico e alla stima della conducibilità idrica satura. Per la misura è stato segnato il tempo impiegato perché l'acqua raggiungesse un certo volume all'interno della buretta collegata al campione in esame. Una volta ottenuti valori di tempo più o meno costanti per quattro misurazioni, è stata calcolata la conducibilità idraulica satura ( $K_S$  in cm/s) per ogni campione, secondo la seguente formula (5):

$$K_S \left( \frac{cm}{s} \right) = \frac{V (cm^3) \times L (cm)}{A (cm^2) \times t (s) \times h (cm)} \quad (5)$$

Dove:

- $K_S$ : conducibilità idraulica satura;

- V: volume di acqua che ha attraversato il campione in un determinato tempo, raccolta nella buretta;
- L: lunghezza del cilindro contenente il campione;
- A: area del cilindro contenete il campione;
- t: tempo in secondi, che l'acqua ha impiegato per attraversare il campione;
- h: differenza di altezza tra l'acqua nella vasca, esterna al campione e l'acqua interna al campione.



Figura 3.23: permeametro.



Figura 3.24: sostegno per contenere il campione.



Figura 3.25: vasca contenete acqua e campioni.

## 3.6 ANALISI DEI SOLUTI

### 3.6.1 Estrazione del fluopicolide dal suolo

Questa analisi ha permesso di osservare la presenza/assenza di fluopicolide all'interno del suolo sia proveniente dai siti di campionamento senza alcuna applicazione simulata di fluopicolide (T0), che dai lisimetri, prima (T0) e dopo l'applicazione di fluopicolide e KBr (T1-T5).

Il suolo disturbato è stato setacciato a 2 mm (figura 3.26), ogni campione di suolo è stato pesato all'interno di un becher (circa 1 grammo) ed è stato aggiunto Hydromatrix Bulk Material (®Agilent Technologies) fino ad ottenere un totale di 3.8 g di miscela solida. Dopo aver mescolato, il composto è stato inserito all'interno di un porta-campioni per l'estrazione (figura 3.27). È stato estratto con acetone mediante la tecnica dell'ASE (accelerated solvent extraction) (figura 3.28).



Figura 3.26: setaccio.



Figura 3.27: porta campioni per estrazione.



Figura 3.28: estrattore.

### 3.6.2 Analisi del bromo in soluzione

Le analisi del bromo sono state svolte utilizzando una sonda per il bromo (LOD = 0.000001 mol/L) (figura 3.29), i campioni di soluzione prelevati durante la prova sono stati analizzati e, nel caso in cui il campione risultasse avere un volume insufficiente per l'immersione corretta della sonda, è stato diluito secondo un rapporto 1:10, con le opportune modifiche successive ai risultati di concentrazione ottenuti.



Figura 3.29: sonda per l'analisi del bromo.

### 3.6.3 Analisi di fluopicolide e BAM in soluzione

Le analisi di concentrazione di fluopicolide e BAM nella soluzione circolante sono state condotte a partire dai campioni di soluzione raccolti durante la prova sperimentale. Dopo l'analisi del bromo, i campioni sono stati filtrati con filtro da 22  $\mu\text{m}$  per essere successivamente processati in laboratorio e analizzati secondo cromatografia liquida ad altissime prestazioni (UHPLC-MS, Ultra-high performance liquid chromatography). Il LOD per il fluopicolide è stato pari a 0.1 ppb, mentre per il BAM era 0.2 ppb.

### 3.7 DETERMINAZIONE DEL DT50

Il DT50 indica il tempo di dissipazione di una sostanza, che può essere calcolato grazie alla determinazione nel tempo della concentrazione della *i*-esima sostanza oggetto di analisi nel suolo. In questo caso, sono stati utilizzati i dati ottenuti attraverso l'estrazione del fluopicolide nei suoli.

Per ricavare il valore è stata utilizzata la cinetica di primo ordine (SFO), che risulta semplice e veloce in quanto richiede un unico parametro ( $k$ , la costante di velocità) e la sua dissipazione è indipendente dalla concentrazione iniziale. I dati sperimentali (profondità 0-5 cm) sono stati interpolati attraverso la SFO e, a partire da questa, è stato calcolato il DT50 del fluopicolide nei suoli di Conegliano e Valdobbiadene.



## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 CARATTERIZZAZIONE FISICA E CHIMICA DEL SUOLO

Analizzando la tabella 4.1, i risultati mostrano una maggiore concentrazione di carbonio organico e azoto nello strato superficiale di entrambi i suoli, attribuibili alla presenza del cotico erboso ove sono stati prelevati i campioni, e rappresentativi dell'agroecosistema interfilare del vigneto dove potrebbe ritrovarsi il fluopicolide a valle del trattamento fogliare.

I valori per gli ioni sono espressi in meq/100g per permettere il confronto tra questi ed indicare la massima quantità di cationi scambiabili che il complesso adsorbente del suolo è in grado di trattenere. In questo caso il calcio risulta essere lo ione maggiormente presente nei suoli sia di Conegliano che di Valdobbiadene. La conducibilità elettrica (EC) risulta simile nei due siti, indicatore di una distribuzione analoga di ioni carichi all'interno del suolo.

L'analisi della tessitura ha rivelato come i campioni di Conegliano abbiano in generale una quantità maggiore di particelle di limo e, analizzando l'andamento verso le profondità, si nota come la percentuale di sabbia tenda a diminuire con conseguente aumento della frazione argillosa, determinando così la presenza di uno strato tendenzialmente compatto e meno soggetto a movimento verticale dei flussi idrici in profondità. Per quanto riguarda Valdobbiadene, il suolo ha caratteristiche differenti rispetto a Conegliano, presenta infatti principalmente sabbia che aumenta con la profondità. Si può notare inoltre, negli strati profondi, la presenza di scheletro in frazioni considerevoli, fino a punte superiori al 70%.



	Conegliano					Valdobbiadene				
	0-15	15-40	40-55	55-80	80-110	0-15	15-40	40-55	55-80	80-110
<b>Sabbia [%]</b>	31.65 ± 1.26	33.43 ± 0.68	30.73 ± 0.41	24.22 ± 4.15	18.67 ± 1.57	41.92 ± 0.90	47.52 ± 4.14	48.53 ± 1.06	49.11 ± 3.49	72.06 ± 3.08
<b>Limo [%]</b>	53.95 ± 1.68	49.19 ± 0.93	49.96 ± 0.97	46.53 ± 0.53	47.22 ± 1.06	45.60 ± 0.06	38.10 ± 3.70	33.45 ± 3.54	27.86 ± 0.98	18.47 ± 1.28
<b>Argilla [%]</b>	14.40 ± 0.43	17.38 ± 0.26	19.31 ± 1.38	29.25 ± 3.62	34.11 ± 0.51	12.48 ± 0.96	14.38 ± 0.44	18.03 ± 2.48	23.04 ± 2.51	9.47 ± 1.80
<b>Scheletro [% in peso]</b>	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	0.46 ±0.01		0.74- ±0.05
<b>pH</b>	8.42 ± 0.01	8.48 ± 0.02	8.50 ± 0.07	8.62 ± 0.04	8.46 ± 0.02	8.05 ± 0.08	8.51 ± 0.04	8.46 ± 0.06	8.52 ± 0.17	9.14 ± 0.00
<b>EC [<math>\mu</math>S/cm]</b>	296.00 ± 7.07	244.00 ± 28.28	248.85 ± 36.88	218.20 ± 18.24	194.85 ± 5.48	421.00 ± 2.12	252.50 ± 8.13	243.00 ± 5.66	255.00 ± 31.82	182.65 ± 2.79
<b>TKN [%]</b>	0.17 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.06 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.09 ± 0.02	0.06 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.02 ± 0.00
<b>Corg [%]</b>	1.73 ± 0.14	1.21 ± 0.17	0.98 ± 0.21	0.54 ± 0.03	0.39 ± 0.02	3.00 ± 0.14	1.01 ± 0.15	0.91 ± 0.02	0.81 ± 0.14	0.24 ± 0.05
<b>Ca<sup>2+</sup> [meq/100 g]</b>	13.575 ± 0.371	11.980 ± 0.078	12.720 ± 0.233	12.160 ± 0.014	13.555 ± 0.088	16.255 ± 0.873	8.345 ± 0.598	7.445 ± 0.223	7.545 ± 1.001	3.335 ± 0.407
<b>K<sup>+</sup> [meq/100 g]</b>	0.070 ± 0.014	0.060 ± 0.021	0.055 ± 0.018	0.045 ± 0.004	0.065 ± 0.004	0.085 ± 0.004	0.050 ± 0.000	0.055 ± 0.004	0.080 ± 0.021	0.035 ± 0.004
<b>Mg<sup>2+</sup> [meq/100 g]</b>	1.190 ± 0.06	1.015 ± 0.05	1.120 ± 0.01	1.315 ± 0.17	1.910 ± 0.24	1.370 ± 0.08	0.710 ± 0.04	0.745 ± 0.00	0.800 ± 0.11	0.390 ± 0.03
<b>Na<sup>+</sup> [meq/100 g]</b>	0.035 ± 0.004	0.035 ± 0.004	0.030 ± 0.000	0.040 ± 0.000	0.055 ± 0.011	0.055 ± 0.004	0.035 ± 0.004	0.030 ± 0.000	0.035 ± 0.004	0.030 ± 0.000
<b>CEC</b>	14.87 ± 0.30	13.09 ± 0.02	13.93 ± 0.26	13.55 ± 0.18	15.59 ± 0.17	17.76 ± 0.95	9.13 ± 0.64	8.28 ± 0.22	8.47 ± 1.13	3.79 ± 0.43
<b>Fosforo [mg/kg]</b>	15.32 ± 1.23	14.77 ± 3.03	10.98 ± 3.21	6.07 ± 1.46	4.56 ± 0.62	68.19 ± 21.56	28.31 ± 14.00	31.44 ± 8.75	31.36 ± 15.95	20.99 ± 0.77

Tabella 4.1: caratterizzazione chimico-fisica dei suoli oggetto di analisi (TNK= azoto Kjeldahl) con valori medi  $\pm$  l'errore standard.

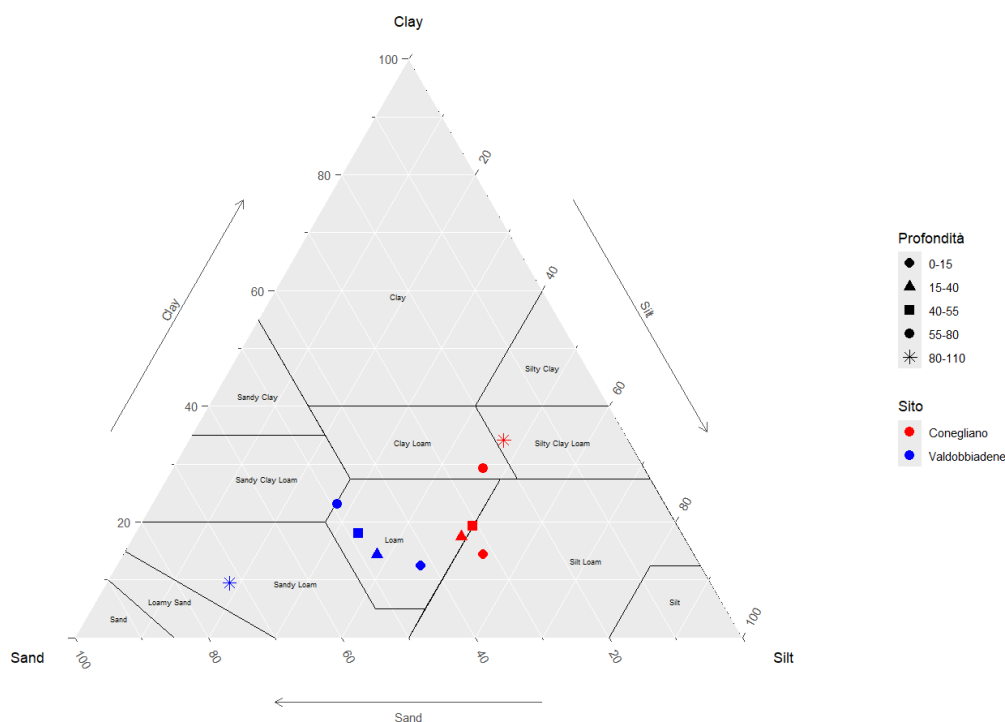


Figura 4.1: triangolo delle tessiture USDA dei suoli di Conegliano (rosso) e Valdobbiadene (blu). I simboli differenti indicano le diverse profondità.

## 4.2 CARATTERIZZAZIONE IDRAULICA

Sito	Profondità [cm]	Densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	K <sub>s</sub> [cm/day]	θ <sub>s</sub> [-]	α [-]	n [-]	R <sup>2</sup>	CC (-330 cm)	PA (-15000cm)
Conegliano A	0-15	1.69	76.76	0.426	0.011	1.181	0.99	0.340	0.200
	15-40	1.31	940.91	0.503	0.027	1.217	0.98	0.329	0.173
	40-60	1.41	270.13	0.448	0.046	1.199	0.96	0.280	0.158
	60-80	1.61	339.07	0.422	0.012	1.196	0.97	0.326	0.185
Conegliano B	0-15	1.66	277.90	0.416	0.007	1.184	0.89	0.349	0.205
	15-40	1.64	725.90	0.420	0.009	1.169	0.90	0.347	0.212
	40-60	1.63	51.67	0.413	0.016	1.165	0.96	0.320	0.196
	60-80	1.67	363.03	0.419	0.016	1.164	0.94	0.325	0.200
Valdobbiadene A	0-15	1.40	392.04	0.462	0.047	1.193	0.98	0.291	0.166
	15-40	1.79	15.39	0.349	0.012	1.259	0.98	0.252	0.128
Valdobbiadene B	0-15	1.25	84.10	0.507	0.093	1.215	0.99	0.268	0.146
	15-40	1.77	106.87	0.397	0.009	1.266	0.96	0.298	0.144

Tabella 4.2: caratterizzazione idraulica dei suoli analizzati (CC = capacità di campo, PA = punto di avvizzimento).

Dalla tabella 4.2 si può notare in generale come la densità apparente tenda ad aumentare in entrambi i siti con la profondità, seppur con aumenti nel primissimo strato che potrebbero essere imputabili al passaggio delle macchine agricole. In Conegliano, il valore nello strato più superficiale è infatti uguale a quello osservato alla profondità maggiore così come precedentemente osservato da A.

Maschio, 2019 in studi condotti negli stessi siti. I dati di conducibilità idraulica nel saturo ( $K_s$ ) variavano tra due ordini di grandezza, con minimi pari a 15 cm/giorno in Valdobbiadene (15-40 cm) e massimi di oltre 900 cm/giorno in Conegliano alla medesima profondità.

### 4.3 ANDAMENTO DELL'UMIDITÀ E DEL POTENZIALE MATRICIALE DEL SUOLO

L'esempio riportato nei grafici seguenti mostra i dati raccolti mediante le sonde per il lisimetro V1. L'umidità del suolo (grafico 4.1) è stata sempre maggiore nello strato più profondo (grigio), attorno o leggermente inferiore a  $0.40 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , che rimane pressoché costante nel tempo. Alla profondità media (30 cm; arancione) e superficiale (10 cm; blu), si notano delle variazioni, in particolare sono visibili quattro picchi di aumento del contenuto idrico, rispettivamente attorno al 9-10 maggio e al 3-4 giugno, in corrispondenza degli eventi simulati di pioggia. Nello strato superficiale il VWC è aumentato da  $0.23 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  del 7 maggio a  $0.30 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  tra il 9 e il 10 maggio, e da  $0.20 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  del 2 giugno a  $0.27 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  raggiunto il 4 giugno 2024. L'analisi dei dati relativi alla profondità media evidenzia un ritardo del picco rispetto a quanto osservato nello strato superficiale, indice del progressivo movimento dell'acqua lungo il profilo del suolo.

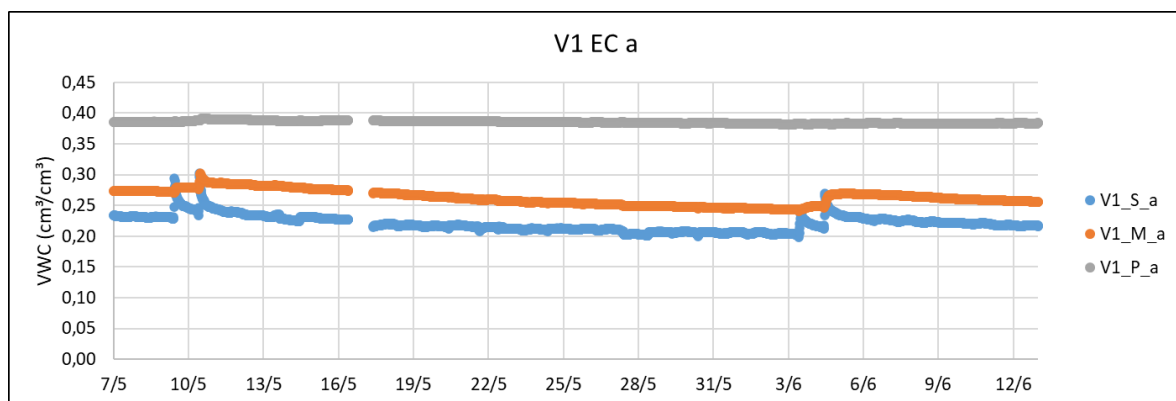


Grafico 4.1: andamento del contenuto idrico volumetrico (VWC,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ) durante il periodo di prova.

Il grafico 4.2 riporta invece i dati di potenziale matriciale (kPa), che diminuisce al diminuire del contenuto idrico, determinando una maggior difficoltà di estrazione della soluzione circolante. Si può notare dai dati del tensiometro superficiale (10 cm; blu), che il potenziale matriciale è aumentato nei giorni in cui è stata distribuita acqua con gli eventi simulati di pioggia, raggiungendo valori prossimi allo zero, ad indicare condizioni di quasi saturazione, per poi scendere via via, fino a minimi inferiori di -20 kPa prossimi alla capacità di campo. Nei tensiometri posizionati alla profondità media (30 cm; arancione) e profonda (60 cm; grigia), è meno evidente questo fenomeno

–in linea con i dati di umidità– si sono verificate solo lievi variazioni a valle degli eventi di pioggia simulata.

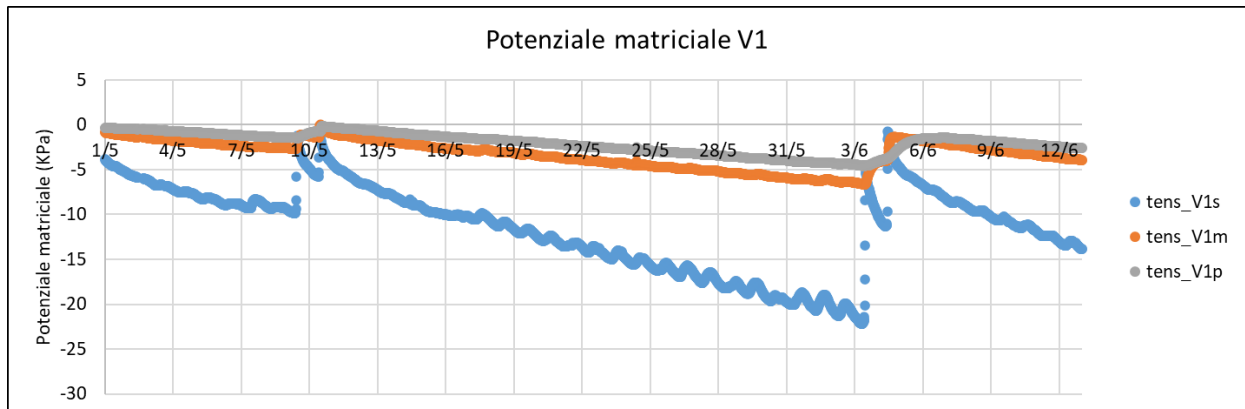


Grafico 4.2: andamento dei dati di Potenziale matriciale (kPa) raccolti tramite tensiometri.

La temperatura (grafico 4.3) misurata risulta oscillare, tra giorno e notte, con temperature minori a maggio e maggiori a giugno, con una media attorno ai 25°C, simile in tutti i suoli oggetto della prova.

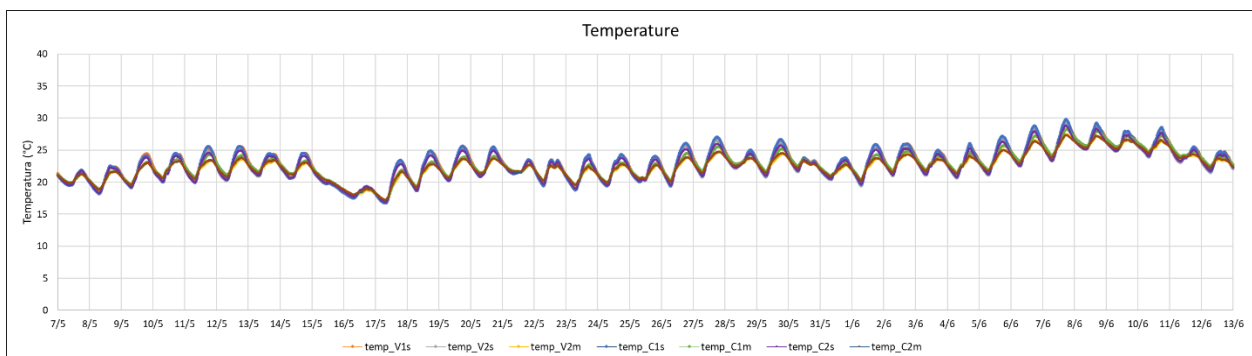


Grafico 4.3: dati di temperatura (°C) raccolti mediante i tensiometri.

#### 4.4 BILANCIO IDRICO

Gli interventi di pioggia intensa simulata (17 mm/h) hanno portato ad una cumulata pari a 133.5 mm, la quale ha generato un aumento dell'umidità del suolo e fenomeni di lisciviazione. Ad essa, si sono aggiunti i quantitativi d'acqua raccolti con i microlisimetri a suzione durante il campionamento, sebbene secondo volumi bassi, generalmente inferiori ai 5 mm. Mediamente sono usciti dal sistema 27 mm d'acqua come riportato nel grafico seguente (grafico 4.4), non differenziando tra i siti di Conegliano e Valdobbiadene, bensì maggiormente tra le due repliche.

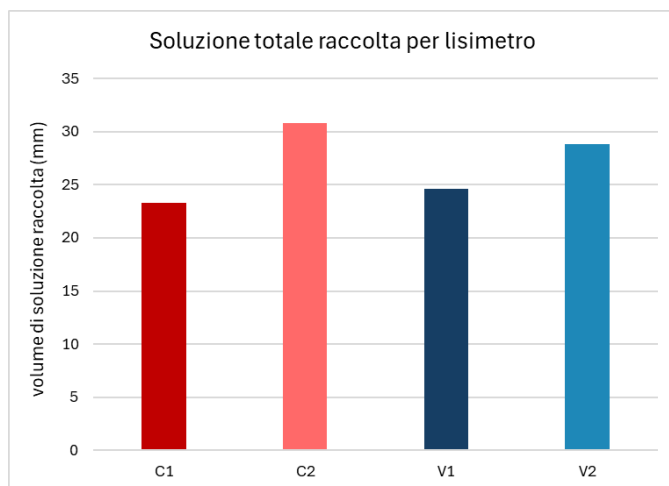


Grafico 4.4: somma dei volumi (mm) di output raccolti attraverso piatti ceramici e coppe porose.

Si noti come solo in V1 i mm raccolti con i microlisimetri si sono attestati su valori quasi doppi rispetto agli altri suoli (grafico 4.5), principalmente a causa di una elevata suzione alla profondità di 60 cm.

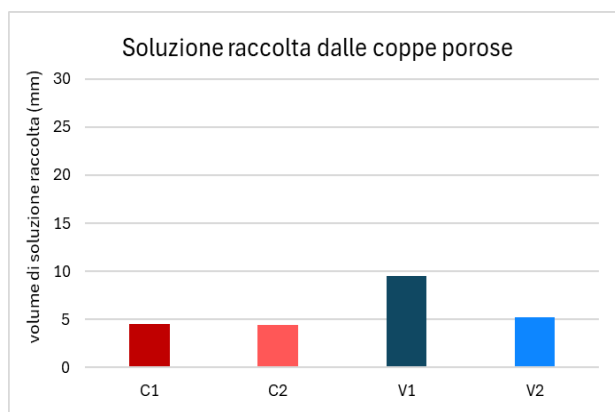


Grafico 4.5: mm di soluzione raccolta dalle coppe porose.

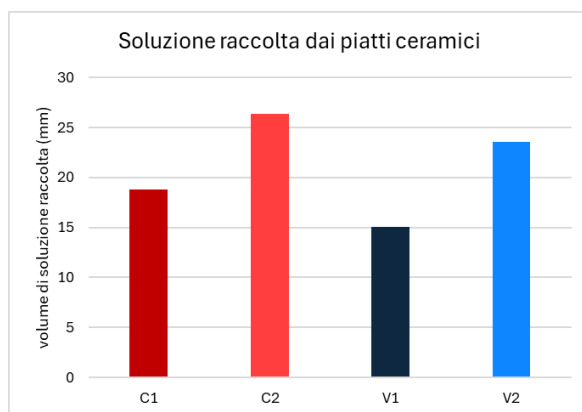


Grafico 4.6: mm di soluzione raccolta dai piatti ceramici.

Attraverso i dati di input e output raccolti è stato possibile stimare l'evaporazione. Per il calcolo si è tenuto conto anche del delta di umidità lungo il profilo dei suoli, prendendo come tempistiche per l'analisi, il primo giorno della prova di infiltrazione (7 maggio) e l'ultimo giorno in cui è stata raccolta la soluzione circolante (12 giugno). L'umidità utilizzata per il calcolo è stata quella rilevata dalle sonde EC e TDR. A partire dalla quantità di pioggia simulata per ogni lisimetro, sono stati sottratti i valori di output (coppe porose, piatti ceramici e delta di umidità), ricavando così la stima dell'evaporazione. Il valore del ruscellamento non è stato considerato, poiché le condizioni della prova non ne consentono il verificarsi.

Portando i valori in percentuale, sono stati ottenuti i seguenti risultati (grafici 4.7- 4.10):

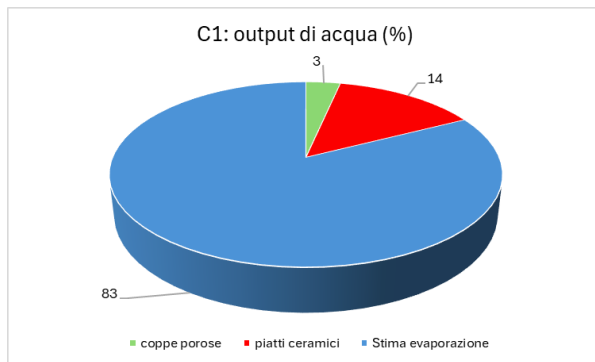


Grafico 4.7: percentuali di output di acqua dal lisimetro C1.

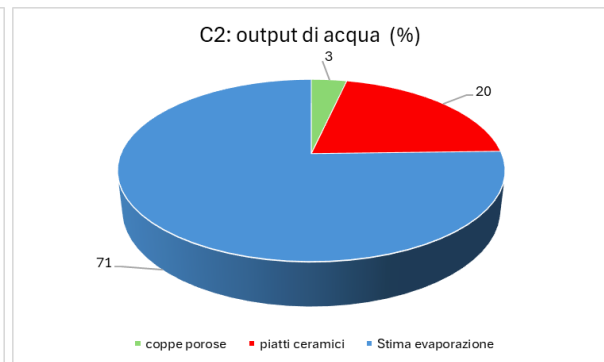


Grafico 4.8: percentuali di output di acqua dal lisimetro C2.

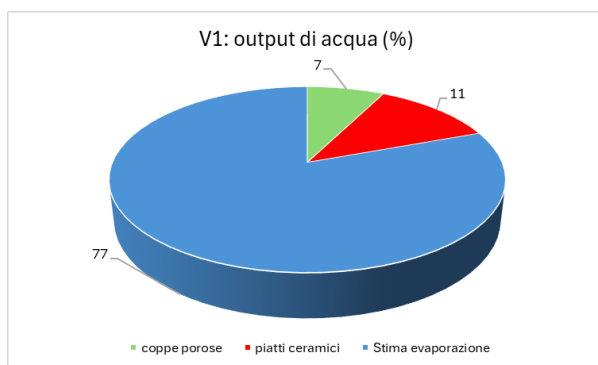


Grafico 4.9: percentuali di output di acqua dal lisimetro V1.

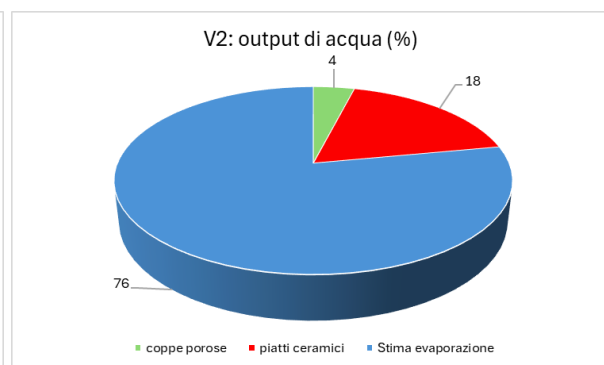


Grafico 4.10: percentuali di output di acqua dal lisimetro V2.

L'evaporazione nel periodo della prova di infiltrazione è stata stimata di 110 mm per C1, 94 mm per C2, 102 mm per V1 e 102 mm per V2, corrispondendo a una media giornaliera pari a 2.8 mm.

#### 4.5 FLUOPICOLIDE E BAM PRESENTI NEL SUOLO

Nella tabella 4.3 vengono riportati i valori delle concentrazioni di fluopicolide presenti prima dell'inizio della prova, ovvero un valore di fondo di contaminazione del suolo frutto di applicazioni di campo reali. I campioni di suolo disturbato prelevati sia in campo che dai lisimetri, mostrano il ritrovamento, seppur modesto, di sostanza attiva già presente prima della sperimentazione. I due siti di campionamento da cui è stato prelevato il terreno, infatti, sono adiacenti ad aree vocate alla viticoltura, dove è stato probabilmente applicato il fluopicolide per contenere il diffondersi della peronospora. Anche il BAM è stato oggetto di analisi, ma i valori di concentrazione sono risultati sempre sotto la soglia di rilevabilità (LOD), a conferma della più veloce degradazione rispetto al fluopicolide.

Profondità (cm)	Campo				Lisimetri			
	C(A)	C(B)	V(A)	V(B)	C1	C2	V1	V2
0-5	5.31	<LOD	0.3	<LOD	1.02	1.97	2.05	4.71
5-15					3.66	0.17	2.51	1.09
15-40	<LOD	<LOD	0.26	0.25	-	-	-	-
40-60	<LOD	<LOD	0.32	0.14	-	-	-	-
60-80	<LOD	<LOD	0.23	1.19	-	-	-	-
80-110	<LOD	0.45	<LOD	<LOD	-	-	-	-

Tabella 4.3: concentrazione di fluopicolide (ppb) nel suolo (LOD= 0.1 ppb). C(A), C(B), V(A) e V(B) si riferiscono ai suoli campionati dai siti di campionamento, mentre C1, C2, V1 e V2 si riferiscono ai suoli campionati dai monoliti.

I successivi campionamenti di suolo dai lisimetri sono avvenuti dal 7 maggio al 21 giugno 2024. I dati ottenuti dalle estrazioni (vedere tabella 4.4 nel materiale supplementare) hanno permesso di osservare che alla profondità 0-5 cm la concentrazione di fluopicolide tende a diminuire secondo una cinetica di primo ordine; ad esempio, per il lisimetro V1, la concentrazione è passata da 187 ppb del 7 maggio a 30 ppb del 21 giugno, secondo un andamento non lineare. Per quanto riguarda i dati alla profondità di 5-15 cm, si osserva in generale una prima diminuzione, e poi un aumento della concentrazione. Nel lisimetro V1, ad esempio, la concentrazione di 143 ppb del 14 maggio è seguita da 68 ppb il 21 maggio, di 7 ppb l'11 giugno per poi risalire a 23 ppb il 21 giugno. Questo comportamento potrebbe essere dato dal movimento del fluopicolide rimasto in superficie dopo la prima simulazione di pioggia, e trasferito poi con le successive piogge avvenute il 3 e 4 giugno.

#### 4.6 STIMA DEL TEMPO DI DISSIPAZIONE

Grazie ai dati di concentrazione estratti dal suolo dei lisimetri, è stato possibile determinare il tempo di dissipazione (DT50). In Conegliano, si stima un DT50 pari a soli 11 giorni (grafico 4.11). Per Valdobbiadene, il DT50 è risultato di poco superiore, pari a 13 giorni (grafico 4.12) per lo strato superficiale. Questi risultati denotano un'elevata velocità di movimento del fluopicolide attraverso il suolo, che risulta maggiore per Conegliano rispetto a Valdobbiadene, nonostante le caratteristiche fisiche potessero suggerire l'opposto. Per contro, potrebbe essere il contenuto di sostanza organica –superiore in Valdobbiadene rispetto a Conegliano nello strato superficiale– a suggerire una qualche forma di maggiore immobilizzazione. I valori ottenuti differiscono dai tempi di degradazione riportati in letteratura (PPDB), evidenziando come la diminuzione della concentrazione della sostanza attiva avvenga prevalentemente per effetto della lisciviazione

piuttosto che per un effetto di degradazione mediata dall'attività microbica. Infatti, i dati sul  $t_{1/2}$  confermano il basso grado di degradabilità, frutto della natura molecolare stessa che presenta due anelli aromatici e composti alogenati quali fluoro e cloro, che potrebbero rallentare il processo di degradazione della molecola da parte dei microorganismi.

La dinamica osservata, per esempio, differisce molto da quanto descritto per altre molecole quali il glifosate, il cui elevato adsorbimento alla frazione solida e quindi il minimo movimento con la soluzione circolante hanno determinato DT50 misurati in campo, negli stessi suoli dell'esperimento qui effettuato, molto simili ai tempi di degradazione trovati in letteratura (Mencaroni et al., 2023).

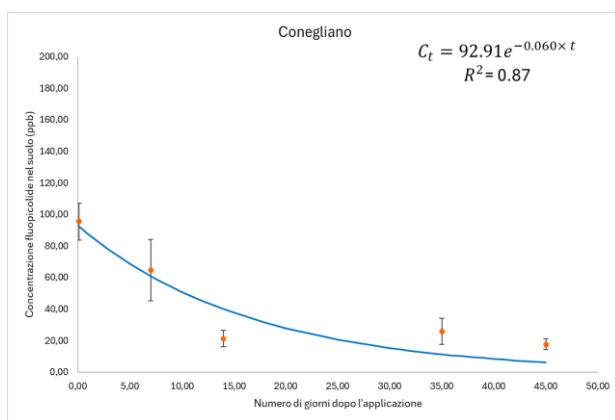


Grafico 4.11: fluopicolide nello strato 0-5 cm di suolo e curva di interpolazione per il sito di Conegliano.

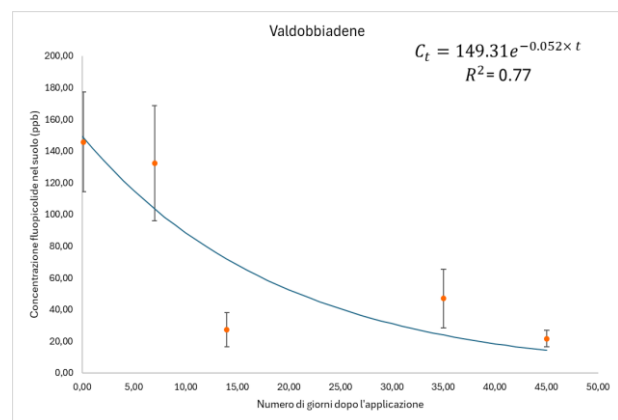


Grafico 4.12: fluopicolide nello strato 0-5 cm di suolo e curva di interpolazione per il sito di Valdobbiadene.

## 4.7 DINAMICA DEI SOLUTI

### 4.7.1 Box plot fluopicolide

Nei grafici 4.13 e 4.14 possiamo notare che le concentrazioni massime di fluopicolide raccolte attraverso le coppe porose risultano in media pari a 14,4 ppb per Conegliano e 8,0 ppb per Valdobbiadene. Dal box plot di Conegliano, che considera entrambi i lisimetri, si può osservare che le concentrazioni maggiori sono state raccolte alla profondità massima (60 cm) in entrambi i casi, indice di uno spostamento della molecola verso la falda simulata.

In Valdobbiadene l'andamento è opposto: le concentrazioni maggiori sono state raccolte in superficie (10 cm) in entrambi i lisimetri. Si tratta di un risultato in parte spiegabile con la possibilità di un movimento estremamente veloce verso la falda, ben oltre lo strato più profondo, che presenta un'elevata componente di scheletro grossolano, per cui la molecola potrebbe essere stata trasferita più rapidamente verso questa. Per contro, è possibile che lo strato superficiale del suolo, ad esempio più ricco in sostanza organica in Valdobbiadene rispetto a Conegliano, abbia



agito maggiormente da filtro limitando il movimento verso gli strati più profondi, confermando i valori di DT50 discussi precedentemente.

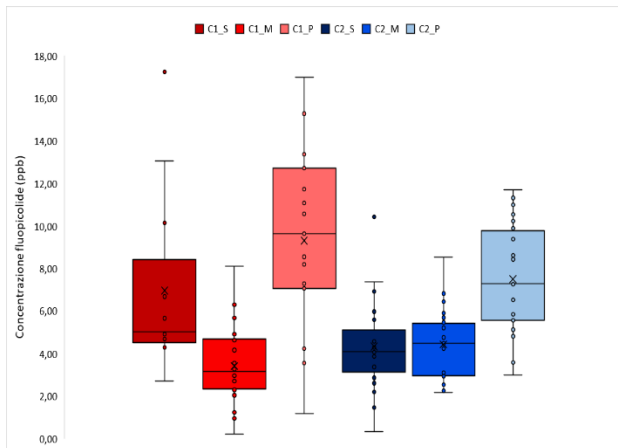


Grafico 4.13: box plot delle concentrazioni di fluopicolide (ppb) per i lisimetri C1 e C2.

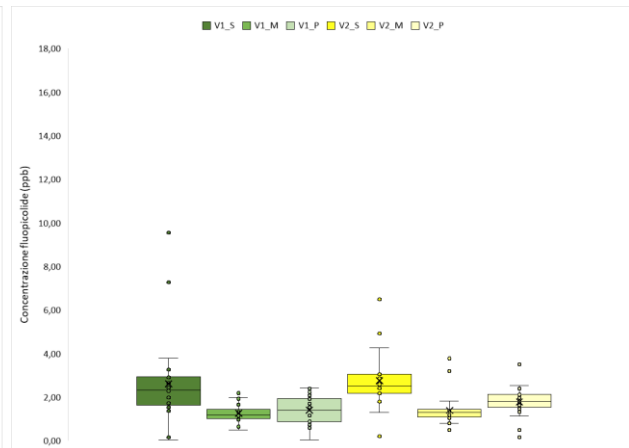


Grafico 4.14: box plot delle concentrazioni di fluopicolide (ppb) per i lisimetri V1 e V2.

#### 4.7.2 Box plot BAM - coppe porose

La concentrazione di BAM nei seguenti grafici 4.15 e 4.16, sono minori rispetto a quelle del fluopicolide. Nei siti di Conegliano abbiamo un massimo di 10 ppb, mentre in quelli di Valdobbiadene 1.6 ppb. Nel lisimetro C1 le più alte concentrazioni sono state raccolte alla profondità di 60 cm, mentre per C2 le concentrazioni maggiori sono state osservate nello strato superficiale (10 cm) e profondo (60 cm). Per Valdobbiadene, i valori sono più o meno simili e variano da 0.1 ppb a 1 ppb, con qualche eccezione. La mediana delle concentrazioni di Valdobbiadene mostra valori più elevati raccolti attraverso le coppe porose superficiali in entrambi i lisimetri, il che potrebbe presupporre una minore degradazione del fluopicolide in profondità, così come un minor contenuto di principio attivo negli strati più profondi.

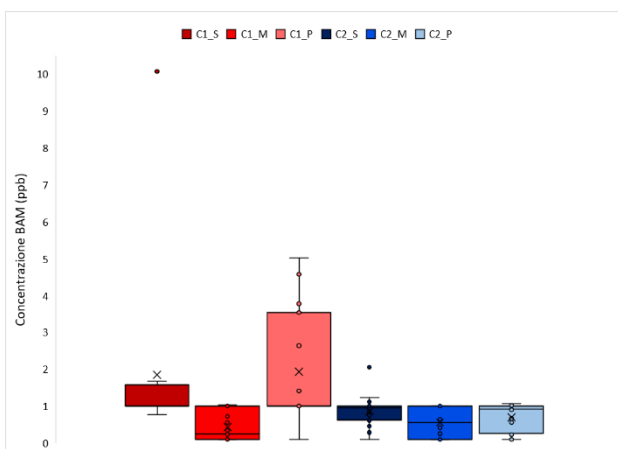


Grafico 4.15: box plot delle concentrazioni di BAM (ppb) per i lisimetri C1 e C2

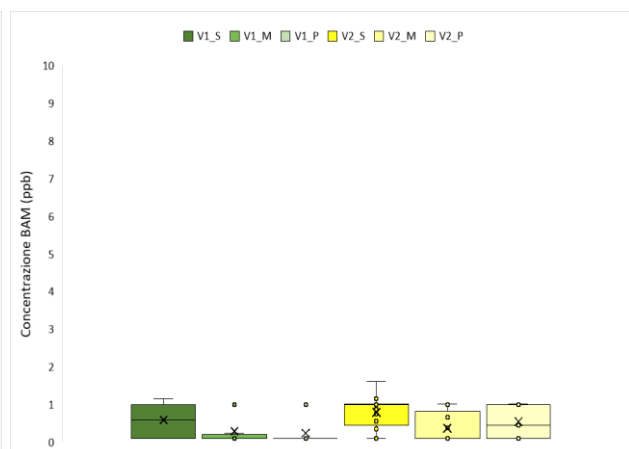


Grafico 4.16: box plot delle concentrazioni di BAM (ppb) per i lisimetri V1 e V2

### 4.7.3 Box plot bromo

#### 4.7.3.1 Coppe porose

Le concentrazioni di bromo raccolte attraverso le coppe porose (grafici 4.17 e 4.18) indicano che le concentrazioni maggiori sono state raccolte mediante la sonda superficiale (10 cm) per tutti e due i tipi di suoli, mentre in profondità le concentrazioni sono risultate inferiori.

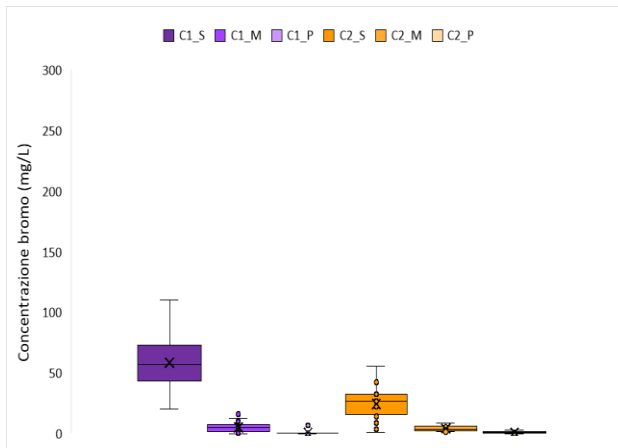


Grafico 4.17: box plot delle concentrazioni di bromo (mg/L) nei lisimetri C1 e C2.

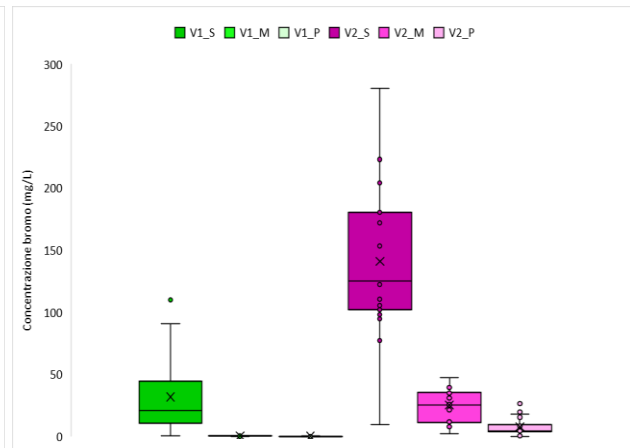


Grafico 4.18: box plot delle concentrazioni di bromo (mg/L) nei lisimetri V1 e V2.

#### 4.7.3.2 Piatti ceramici

Le concentrazioni di bromo raccolte attraverso i quattro piatti ceramici (grafici 4.19 e 4.20) posti al fondo, mostrano un certo grado di eterogeneità nel movimento del soluto, con maggiori concentrazioni osservate nei piatti ceramici A e B per il lisimetro C1, C e D per il lisimetro C2, B e C per il V1 e V2. In questo contesto, si ipotizza una via preferenziale lungo il profilo, anche per suoli provenienti dallo stesso sito, che portano a movimenti differenziati di acqua e soluti a causa di una eterogeneità del suolo in termini di struttura fisica e caratteristiche idrauliche.

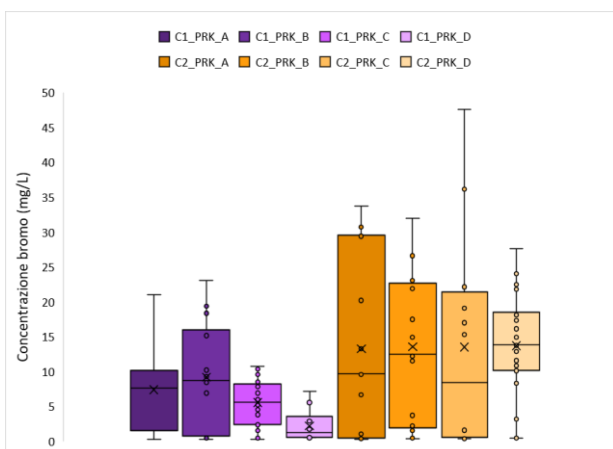


Grafico 4.19: box plot delle concentrazioni di bromo (mg/L) nei lisimetri C1 e C2.

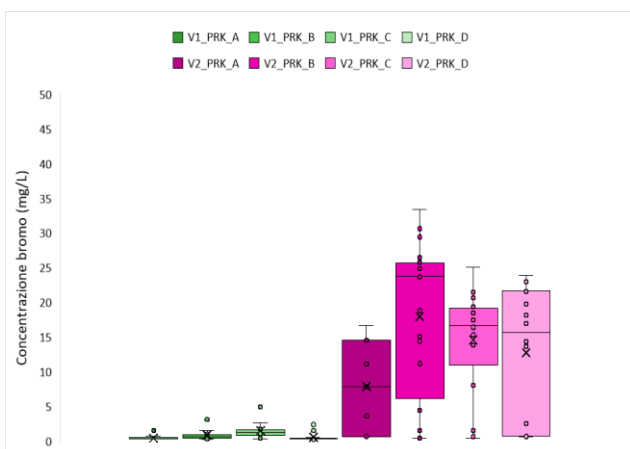
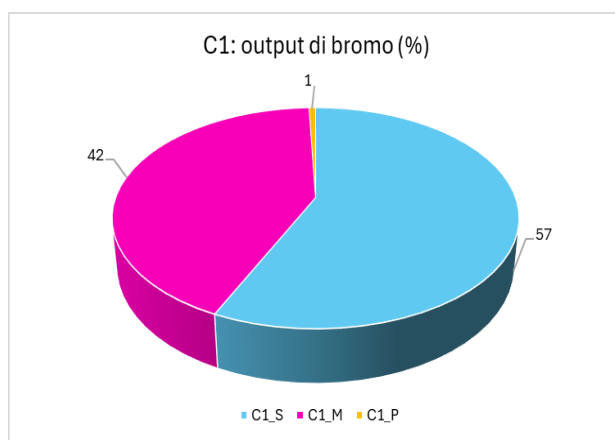


Grafico 4.20: box plot delle concentrazioni di bromo (mg/L) nei lisimetri V1 e V2.

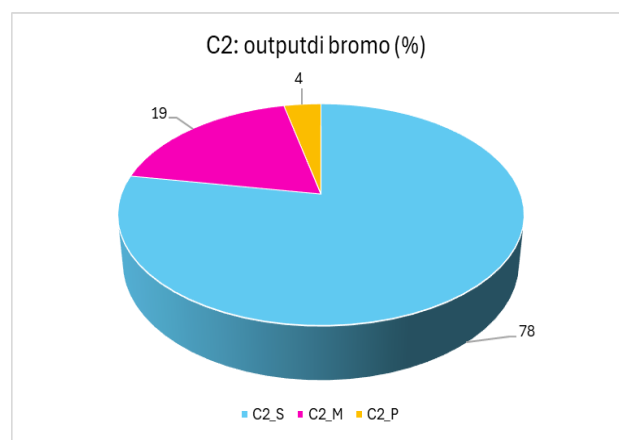
## 4.8 BILANCIO DEL BROMO

Conoscendo la concentrazione di bromo nelle soluzioni fuoriuscite attraverso le coppe porose e i piatti ceramici, e i volumi di soluzione raccolti, è stato possibile calcolare il quantitativo di bromo fuoriuscito dai lisimetri.

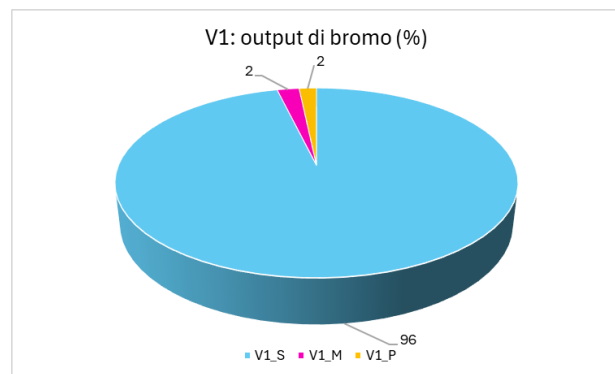
Nei grafici seguenti (grafici 4.21 – 4.24) si può osservare la percentuale di bromo raccolta attraverso le coppe porose per ogni lisimetro. Prendendo il singolo lisimetro, la percentuale è stata calcolata per ogni profondità (superficiale= 10 cm; media= 30 cm; profonda= 60 cm) attraverso una proporzione tra i grammi fuoriusciti dalla singola coppa, e la somma dei grammi totali di bromo usciti attraverso le 3 coppe.



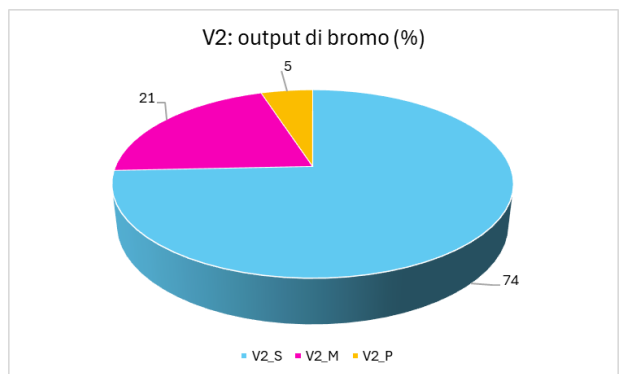
4.21: percentuale di output di bromo dal lisimetro C1.



4.22: percentuale di output di bromo dal lisimetro C2.



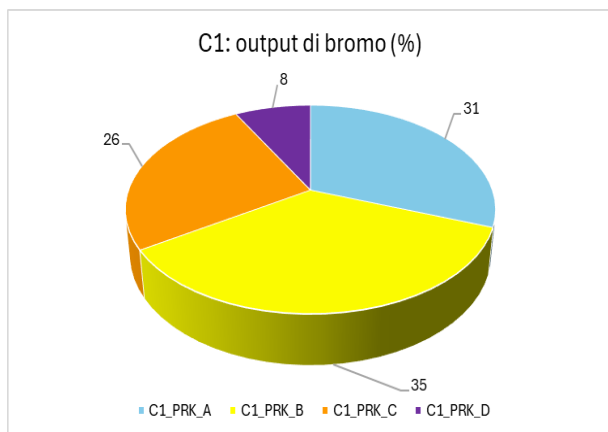
4.23: percentuale di output di bromo dal lisimetro V1.



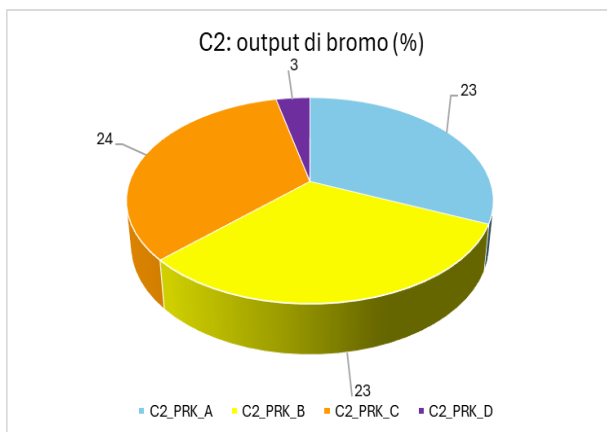
4.24: percentuale di output di bromo dal lisimetro V2.

Si può notare come la soluzione contenente bromo, non sia fuoriuscita con le stesse percentuali tra i diversi suoli, anche tra quelli provenienti dallo stesso sito di campionamento, indice di eterogeneità nella struttura del suolo tra macro e micropori, anche su piccola scala.

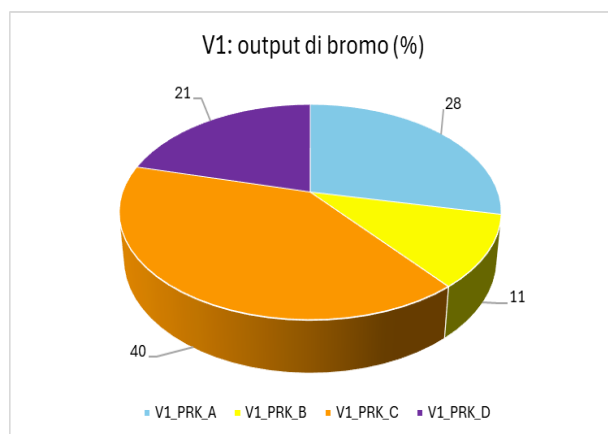
Allo stesso modo delle coppe porose, sono state calcolate le percentuali di output di bromo attraverso i piatti ceramici (grafici 4.25 – 4.28).



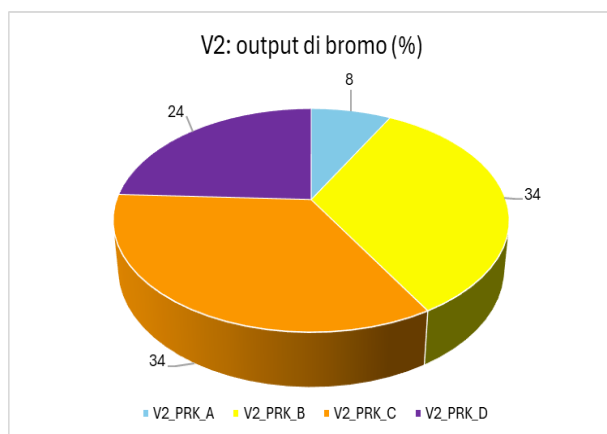
4.25: percentuale di output di bromo dal lisimetro C1.



4.26: percentuale di output di bromo dal lisimetro C2.



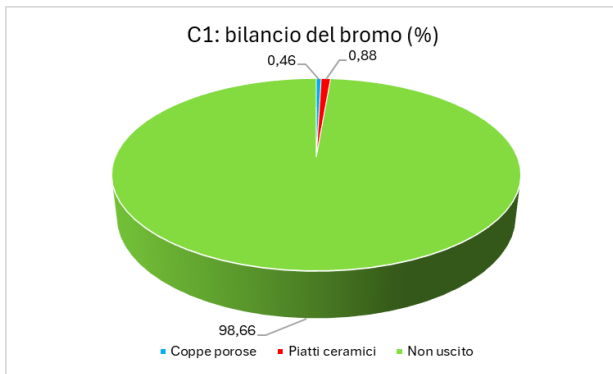
4.27: percentuale di output di bromo dal lisimetro V1.



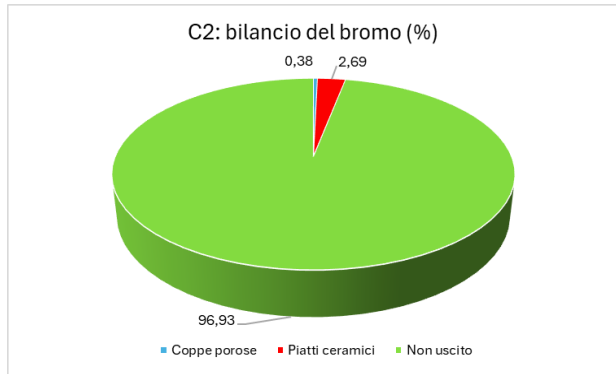
4.28: percentuale di output di bromo dal lisimetro V2.

Osservando i grafici possiamo notare che per Conegliano, la soluzione contenente bromo è stata raccolta principalmente dai piatti ceramici A e B nel lisimetro C1; A, B, C nel lisimetro C2, mentre per Valdobbiadene si hanno due flussi differenti, per V1 è fuoriuscita principalmente dai piatti ceramici A e C (opposti tra di loro), mentre per V2 dai piatti ceramici B e C.

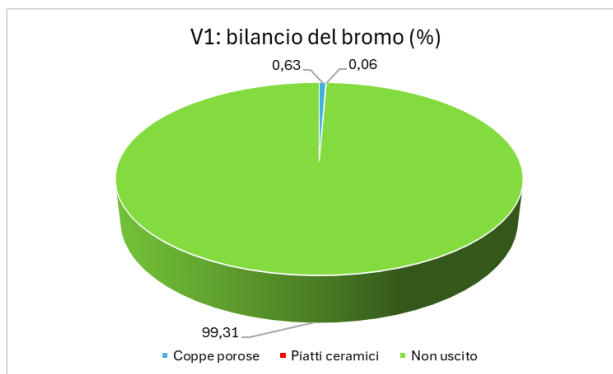
Per il bilancio è stata calcolata la percentuale di bromo fuoriuscita da ogni lisimetro rispetto al totale (7.5 grammi) immesso per ognuno. Il calcolo ha permesso di capire in percentuale quanto bromo sia fuoriuscito da ogni lisimetro e quanto invece risulti ancora all'interno (grafici 4.29 – 4.32).



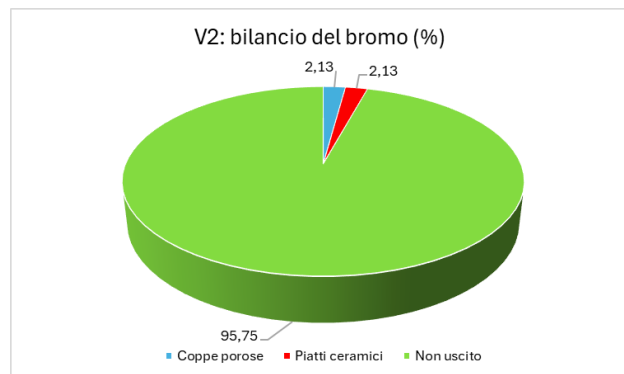
4.29: bilancio percentuale di bromo, lisimetro C1.



4.30: bilancio percentuale di bromo, lisimetro C2.



4.31: bilancio percentuale di bromo, lisimetro V1.



4.32: bilancio percentuale di bromo, lisimetro V2.

Quello che si può osservare è che la maggior parte del bromo non sia uscito dal sistema, in media 7.3 g sono rimasti all'interno. La maggior parte di quanto uscito, è stato raccolto attraverso i piatti ceramici al fondo dei monoliti per i lisimetri di Conegliano, attraverso le coppe porose nel lisimetro V1 e in egual modo nel lisimetro V2.

## 4.9 DINAMICA DI TRASPORTO DEL FLUOPICOLIDE E DEL BAM

### 4.9.1 Dinamica di trasporto del fluopicolide

I campioni raccolti attraverso le coppe porose permettono di comprendere la dinamica di trasporto del fluopicolide lungo il profilo verticale dei lisimetri. Analizzando i grafici a dispersione dei dati di concentrazione di fluopicolide (ppb) dei lisimetri contenenti i suoli di Conegliano (C1 e C2) (grafici 4.33 e 4.34) si possono notare concentrazioni maggiori in seguito alle prime simulazioni di pioggia (9-10 maggio). Le concentrazioni tendono a diminuire nel tempo, per poi risalire nuovamente con gli eventi piovosi del 3-4 giugno. Si osserva una concentrazione iniziale maggiore alla profondità di 60 cm, l'alta mobilità della molecola e il basso coefficiente di adsorbimento, è compatibile con l'ipotesi che tali caratteristiche abbiano favorito il suo movimento dopo gli eventi piovosi. La molecola, seguendo il flusso dell'acqua, potrebbe essere giunta velocemente in

profondità, senza essere stata rilevata negli strati superficiali. Si nota meglio l'andamento che ci si aspetterebbe dopo le simulazioni di pioggia del 3-4 giugno: nel grafico 4.21 il 4 giugno si ha una concentrazione maggiore della molecola nello strato superficiale, che nei giorni successivi diminuisce, con conseguente aumento negli strati sottostanti. Le concentrazioni elevate alle profondità di 60 cm (P), in seguito alle simulazioni di giugno potrebbero essere date da un probabile accumulo della molecola, dovuto alla presenza di particelle di argilla che tendono ad adsorbire le sostanze attive dei fitosanitari (Copaja et al., 2021)

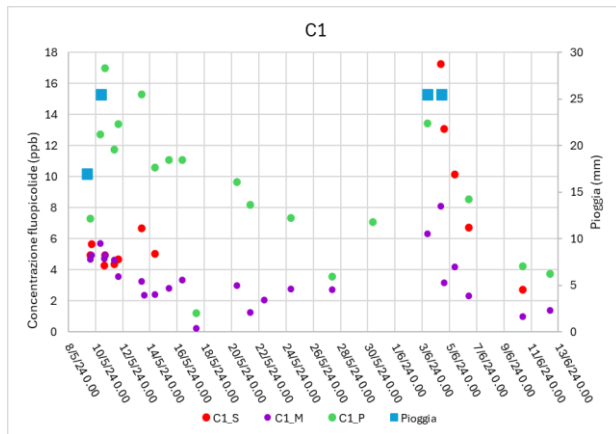


Grafico 4.33: concentrazioni di fluopicolide (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro C1.

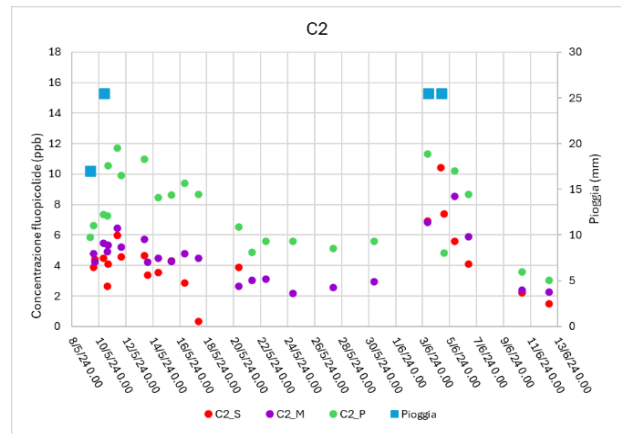


Grafico 4.34: concentrazioni di fluopicolide (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro C2.

Osservando invece la dinamica in Valdobbadiene (grafici 4.35 e 4.36), si notano concentrazioni più basse di fluopicolide rispetto a quanto trovato nei lisimetri di Conegliano, e simili tra di loro dopo la prima simulazione di pioggia. Questo potrebbe essere dovuto alla natura del suolo, che essendo più sciolto, potrebbe aver determinato una maggiore velocità di lisciviazione della molecola. Con la seconda simulazione di pioggia, si nota un aumento della concentrazione nello strato superficiale (10 cm), dove la molecola probabilmente era rimasta parzialmente adsorbita, per poi diminuire nei giorni successivi, con un leggero aumento della concentrazione negli strati sottostanti, indice del movimento della molecola.

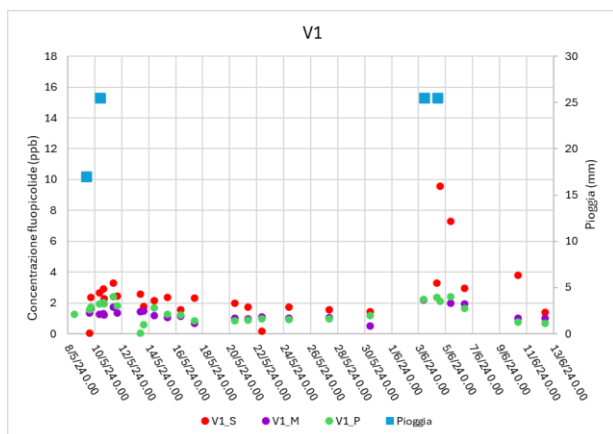


Grafico 4.35: concentrazioni di fluopicolide (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro V1.

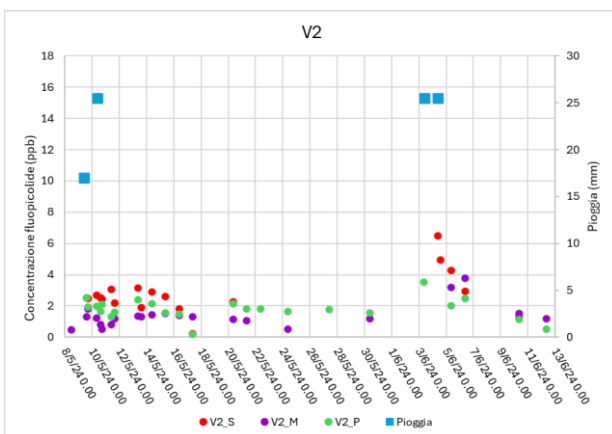


Grafico 4.36: concentrazioni di fluopicolide (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro V2.

#### 4.9.2 Dinamica di trasporto del BAM

Il metabolita del fluopicolide (grafici 4.37 - 4.40) è stato rilevato a basse concentrazioni tra 0.2 e 1 ppb, a parte per il lisimetro C1 dove la concentrazione alla profondità P (60 cm) è aumentata dopo il secondo evento piovoso, raggiungendo i 5 ppb. In generale non si vede un andamento preciso, ma concentrazioni che aumentano e diminuiscono nel tempo spostandosi da una profondità all'altra.

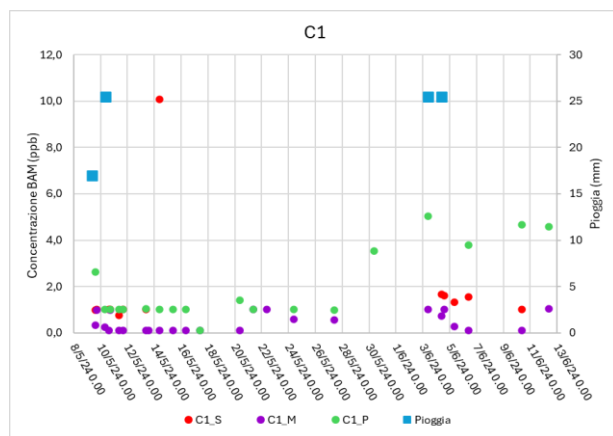


Grafico 4.37: concentrazioni di BAM (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro C1.

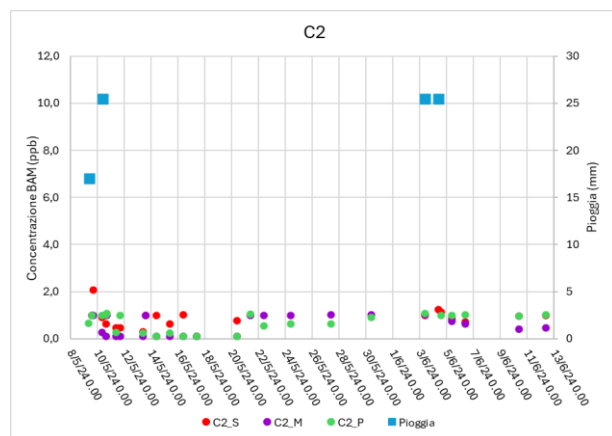
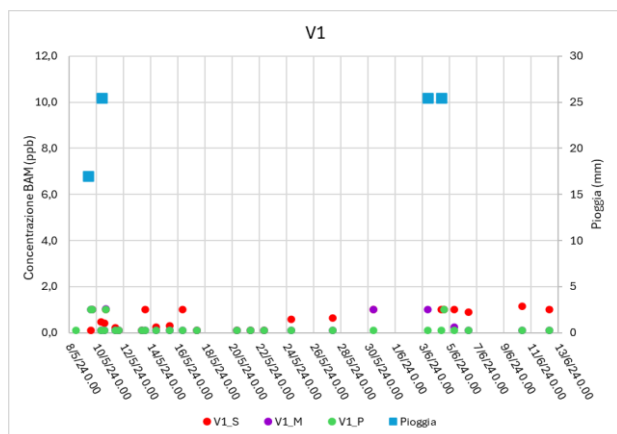
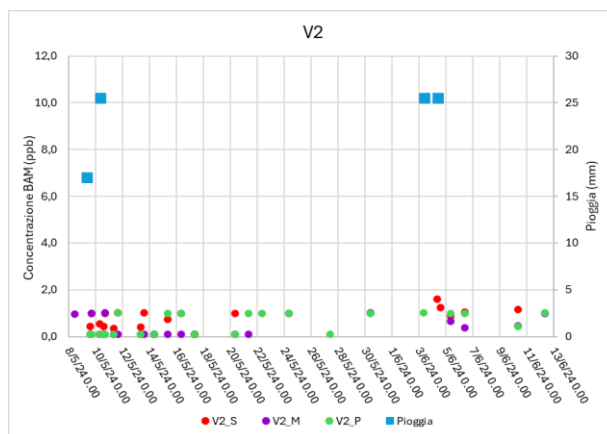


Grafico 4.38: concentrazioni di BAM (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro C2.



4.39: concentrazioni di BAM (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro V1.



4.40: concentrazioni di BAM (ppb) raccolte tramite coppe porose, lisimetro V2.

Sia il fluopicolide che il BAM sono stati ritrovati nei campioni dei piatti porosi; tuttavia, la loro quantificazione non può essere considerata attendibile, in quanto il materiale ceramico che costituisce i piatti, è in grado di adsorbirle influenzando i risultati analitici. Ciononostante, il loro ritrovamento indica il rapido movimento oltre il profilo pedologico.

I risultati ottenuti nel presente studio differiscono da quanto ottenuto nello studio condotto da Sur et al. (2022), che ha esaminato la lisciviazione di queste due molecole attraverso analisi sperimentali e modellistiche in condizioni di campo, su un suolo franco-sabbioso. Anche in questo studio, sono stati ritrovati sia fluopicolide che BAM lungo il profilo del suolo; tuttavia, a differenza dei risultati ottenuti nei suoli di Conegliano e Valdobbiadene, gli autori hanno rilevato la presenza della molecola BAM fino a 150 cm di profondità, mentre il fluopicolide non è mai stato trovato oltre gli 80 cm. Le discrepanze tra i risultati potrebbero essere attribuite all'elevata intensità della pioggia simulata nello studio descritto dalla presente tesi, e alla significativa presenza di scheletro nel suolo—almeno in Valdobbiadene—che, come già discusso, potrebbe aver favorito il trasferimento della molecola verso la falda.

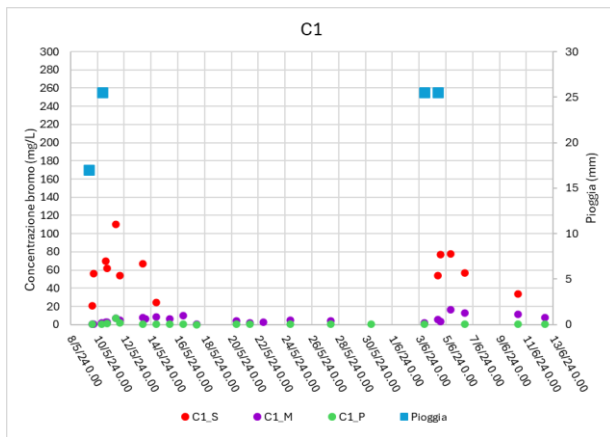
## 4.10 DINAMICA DI TRASPORTO DEL BROMO

### 4.10.1 Dinamica del bromo - coppe porose

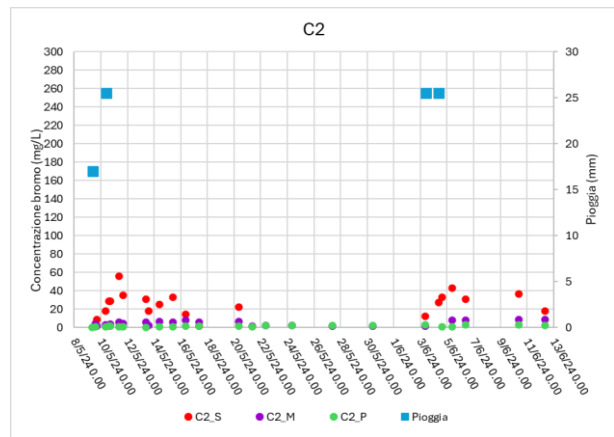
La dinamica di trasporto del bromo raccolto attraverso le coppe porose, permette di distinguere bene il movimento dei soluti lungo l'asse verticale dei lisimetri, si può notare come in tutti e quattro i lisimetri (grafici 4.41 - 4.44), la concentrazione maggiore sia stata rilevata nello strato superficiale a seguito delle simulazioni di pioggia. Con l'avanzamento della prova le concentrazioni sono diminuite in superficie e aumentate nello strato medio, per via del movimento della molecola. Alla profondità massima di 60 cm (P), si hanno valori di concentrazione di bromo inferiori rispetto a



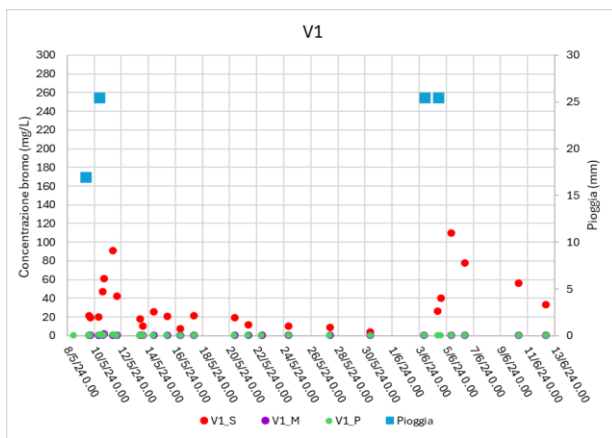
quelli superficiali e medi: per Conegliano si ha una concentrazione media di 1.2 mg/L, che risulta rispettivamente inferiore di trentuno e di quattro volte rispetto alle concentrazioni medie alle profondità di 10 e 30 cm; per Valdobbiadene invece, il valore medio della concentrazione di bromo a 60 cm è di 3.9 mg/L, inferiore rispettivamente di venti e di tre volte rispetto alle concentrazioni medie raccolta mediante coppe superficiali (10 cm) e medie (30 cm). Anche dopo il secondo evento piovoso, l'andamento che si osserva è uguale a quanto descritto precedentemente.



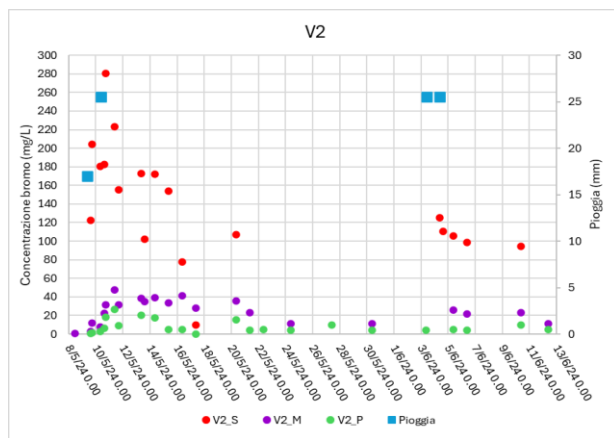
4.41: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite coppe porose, lisimetro C1.



4.42: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite coppe porose, lisimetro C2.



4.43: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite coppe porose, lisimetro V1.

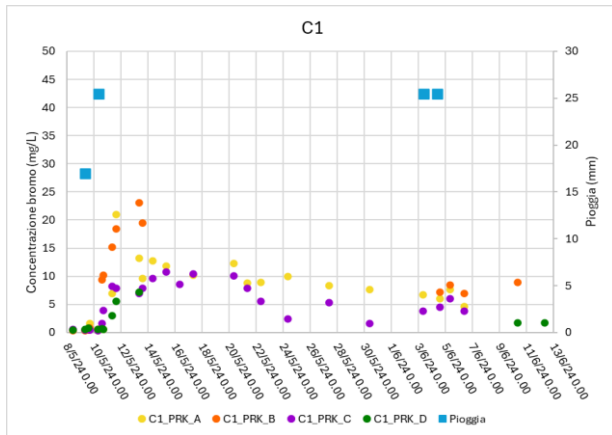


4.44: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite coppe porose, lisimetro V2.

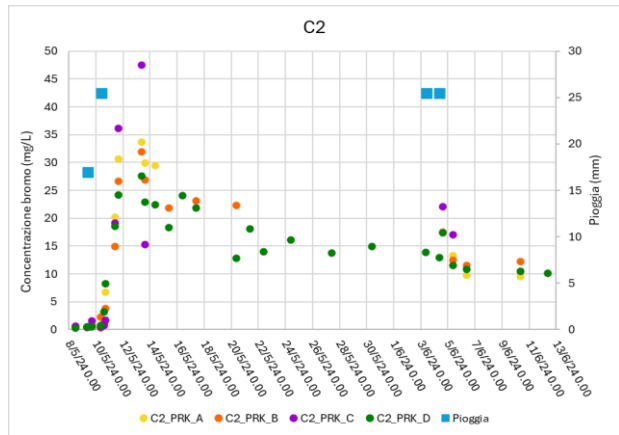
#### 4.10.2 Dinamica del bromo - piatti ceramici

Infine, i grafici dal 4.45 al 4.48, rappresentano le concentrazioni di bromo raccolte attraverso i piatti ceramici posti alla base dei lisimetri. Si può osservare come le concentrazioni trovate siano minori rispetto a quelle delle soluzioni raccolte mediante le coppe porose per entrambi i suoli (da 120-300 mg/L delle coppe porose ad un massimo di 50 mg/L raccolti dai piatti ceramici). Dopo la prima simulazione di pioggia si osserva come tutti i piatti ceramici abbiano raccolto la soluzione

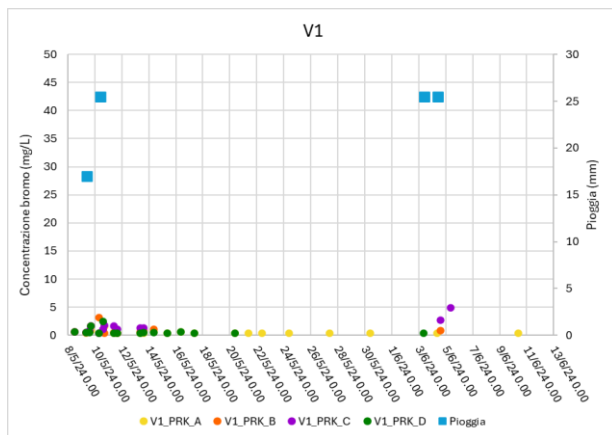
contenente bromo. Si notano inoltre delle possibili vie preferenziali per ogni lisimetro: nel C1, ad esempio, dopo il 14 maggio viene raccolta la soluzione solo dai piatti ceramici A e C, il che potrebbe indicare che la soluzione circolante ha seguito una via preferenziale lungo il profilo, come sottolineato precedentemente per il fluopicolide. Solo in seguito al secondo evento piovoso viene raccolto nuovamente bromo da tutti i piatti ceramici. Lo stesso processo si nota negli altri lisimetri, tale per cui nel tempo la soluzione segue flussi differenti entro i profili di suolo.



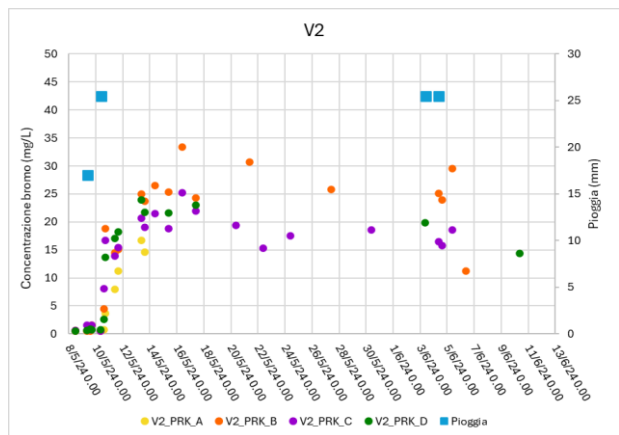
4.45: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite piatti ceramici, lisimetro C1.



4.46: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite piatti ceramici, lisimetro C2.



4.47: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite piatti ceramici, lisimetro V1.



4.48: concentrazioni di bromo (mg/L) raccolte tramite piatti ceramici, lisimetro V2.



## 5. CONCLUSIONI

Lo studio lisimetrico in questione ha approfondito le dinamiche e il destino ambientale di una molecola –fluopicolide– e del suo metabolita principale –BAM– in due suoli rappresentativi degli agroecosistemi di Conegliano e Valdobbiadene, dove sono attive importanti attività economiche legate alla viticoltura che, per contro, potrebbero determinare criticità ambientali a seguito del ritrovamento di PPP in falda. La realizzazione della prova in ambiente controllato ha permesso di studiare con cura il comportamento di queste molecole, considerando sia la dinamica di movimento, che il ritrovamento al suolo e oltre lo strato attivo verso la falda. Questo studio è il primo condotto in Veneto circa il destino ambientale di questo fungicida.

I risultati hanno mostrato come nei suoli di Conegliano la concentrazione di fluopicolide rilevata alle diverse profondità fosse generalmente maggiore rispetto a quella di Valdobbiadene nonostante la stessa dose applicata, suggerendo dinamiche di movimento e processi di degradazione differenti che prospettano la necessità di approcci sito-specifici per la tutela delle matrici ambientali. Nonostante questa differenziazione, per entrambi i siti si conferma la natura di elevata mobilità della molecola e di basso adsorbimento, muovendosi lungo il profilo trasportata dall'acqua e ritrovabile dopo poche ore alle maggiori profondità. In questo contesto, risultano interessanti le stime del tempo di dissipazione (DT50) che è risultato generalmente basso –11 giorni per Conegliano e 13 giorni per Valdobbiadene–. Queste stime non sembrano tuttavia essere significative per una valutazione della degradazione della molecola che, da letteratura, si conferma ben superiore a 200 giorni, ma della sua elevata mobilità, soprattutto a seguito di eventi di pioggia intensi come quelli simulati in questo studio (17 mm/h).

A conferma di quanto precedentemente riportato, risultano interessanti anche i dati di ritrovamento in concentrazione del BAM, che variava da 0.2 e 1 ppb, per lo più negli strati superficiali, suggerendo che nel tempo dei 36 giorni dall'inizio della prova non è avvenuta significativamente la degradazione del fluopicolide in BAM. Sebbene il metabolita non presenti una dinamica chiara di trasporto lungo il profilo del suolo, la sua presenza in profondità evidenzia una certa mobilità, suggerendo che, nonostante l'assenza di un pattern di movimento ben definito, il BAM è in grado di muoversi nel suolo e raggiungere gli strati profondi.

In conclusione, sono state osservate eterogeneità nel trasporto della molecola tra i due siti, attribuibili alle differenze nella natura chimico-fisica e strutturale del suolo. Tali caratteristiche sono risultate variabili anche all'interno dello stesso sito, suggerendo possibili differenze a livello macro e microscopico nei suoli. Vista la suscettibilità dei suoli presi in esame e l'uso diffuso del

fungicida in questione, si suggerisce l'approfondimento della dinamica con ulteriori studi in grado di confermare o smentire quanto riportato nel lungo periodo, anche alla scala di campo, nonché la ricerca di buone pratiche agricole in grado di mitigare il fenomeno di trasporto in profondità qui evidenziato.



## MATERIALE SUPPLEMENTARE

Data	Campionamento	Lisimetro	Profondità	Conc. fluopicolide al netto del T0 (ppb)
07/05/2024	T1	C1	0-5	88.46
07/05/2024	T1	C2	0-5	99.59
07/05/2024	T1	V1	0-5	187.65
07/05/2024	T1	V2	0-5	78.38
14/05/2024	T2	C1	0-5	22.51
14/05/2024	T2	C1	5-15	35.58
14/05/2024	T2	C2	0-5	103.93
14/05/2024	T2	C2	5-15	31.84
14/05/2024	T2	V1	0-5	156.71
14/05/2024	T2	V1	5-15	143.09
14/05/2024	T2	V2	0-5	123.18
14/05/2024	T2	V2	5-15	50.36
21/05/2024	T3	C1	0-5	24.38
21/05/2024	T3	C1	5-15	7.54
21/05/2024	T3	C2	0-5	15.13
21/05/2024	T3	C2	5-15	16.23
21/05/2024	T3	V1	0-5	35.28
21/05/2024	T3	V1	5-15	68.02
21/05/2024	T3	V2	0-5	24.32
21/05/2024	T3	V2	5-15	6.50
11/06/2024	T4	C1	0-5	11.73
11/06/2024	T4	C1	5-15	23.21
11/06/2024	T4	C2	0-5	36.83
11/06/2024	T4	C2	5-15	9.71
11/06/2024	T4	V1	0-5	53.11
11/06/2024	T4	V1	5-15	7.44
11/06/2024	T4	V2	0-5	15.52
11/06/2024	T4	V2	5-15	17.35
21/06/2024	T5	C1	0-5	22.88
21/06/2024	T5	C1	5-15	32.49
21/06/2024	T5	C2	0-5	9.51
21/06/2024	T5	C2	5-15	42.98
21/06/2024	T5	V1	0-5	29.79
21/06/2024	T5	V1	5-15	22.66
21/06/2024	T5	V2	0-5	14.16
21/06/2024	T5	V2	5-15	44.12

Tabella 4.4: dati di concentrazioni di fluopicolide (ppb), analizzate a seguito dell'estrazione dai suoli dei lisimetri (C1, C2, V1, V2) in diversi tempi (T1-T5), al netto del T0.





## BIBLIOGRAFIA

ARPAV. (2020). *Stato delle acque superficiali del Veneto - corsi d'acqua e laghi, anno 2020*  
<https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/rapporti-superficiali>

ARPAV. (2022). *Stato delle acque superficiali del Veneto - corsi d'acqua e laghi, anno 2022*  
<https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/rapporti-superficiali>

ARPAV. (2019). *Qualità delle Acque Sotterranee 2019*.  
<https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/rapporti-sotterranee>

ARPAV. (2023a). *Qualità Acque Sotterranee 2023*.  
<https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/rapporti-sotterranee>

ARPAV. (2023b). *Stato delle acque superficiali del Veneto*.  
<https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/rapporti-superficiali>

Bayer. (2016). Massima protezione contro la peronospora  
[https://www.cropscience.bayer.it/-/media/prodotti/volare/brochure\\_volare.pdf](https://www.cropscience.bayer.it/-/media/prodotti/volare/brochure_volare.pdf)

Bittelli, M., Andrenelli, M. C., Simonetti, G., Pellegrini, S., Artioli, G., Piccoli, I., & Morari, F. (2019). Shall we abandon sedimentation methods for particle size analysis in soils? *Soil and Tillage Research*, 185, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.08.018>

Briggs G., Mansfield D., Moloney B., Gary S., Wegman T., 2006. The discovery and chemistry of fluopicolide: a new standard for oomycetes disease control. *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer*, 59, 141-152. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20073112696>

Consorzio di Tutela Conegliano Valdobbiadene Prosecco DOCG. (2018). Conegliano Valdobbiadene Dossier. [www.prosecco.it](http://www.prosecco.it)

Consorzio di Tutela Conegliano Valdobbiadene Prosecco DOCG. (2019). Conegliano Valdobbiadene Dossier. [www.prosecco.it](http://www.prosecco.it)

Copaja, S. V., & Gatica-Jeria, P. (2021). EFFECTS OF CLAY CONTENT IN SOIL ON PESTICIDES SORPTION PROCESS. In J. Chil. Chem. Soc (Vol. 66).

[https://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0717-97072021000105086&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0717-97072021000105086&script=sci_arttext)

FLUOPICOLIDE (235) The first draft was prepared by Dr D MacLachlan, Australian Quarantine and Inspection Service, Canberra, Australia, FAO.

[Microsoft Word - 2009 Monograph Feb 8 final.doc](#)

Jan M.H. Hendrickx and Markus Flury, 200, Uniform and preferential flow mechanisms in the vadose zone. <https://books.google.it/books?id=ifbOh0FuJOsC&lpg=PA149&ots=JA-pBVYOWA&dq=Hendrickx%20and%20Flury%2C%202001&lr&hl=it&pg=PA149#v=onepage&q=Hendrickx%20and%20Flury,%202001&f=false>

Latorse M.P., Holah D., Bardsley R., 2006. Fungicidal properties of fluopicolide-based products. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 59, 185-200.

<https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20073112972>

Maschio Arianna. (2019). Caratterizzazione fisica e idraulica del suolo e influenza sulle dinamiche di trasporto del glifosate nell'alta pianura trevigiana Characterization of soil physical and hydraulic properties and their influence on glyphosate transport dynamics in the northern Treviso province.

Mencaroni, M., Dal Ferro, N., Radcliffe, D. E., & Morari, F. (2021). Preferential solute transport under variably saturated conditions in a silty loam soil: Is the shallow water table a driving factor? Journal of Hydrology, 602. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126733>

Mencaroni, M., Longo, M., Cardinali, A., Lazzaro, B., Zanin, G., Dal Ferro, N., & Morari, F. (2023). Glyphosate and AMPA dynamics during the transition towards conservation agriculture: Drivers under shallow groundwater conditions. Soil and Tillage Research, 229.

<https://doi.org/10.1016/j.still.2023.105659>

M. Th van Genuchten, by M., Leij, F. J., Yates, S. R., Williams, J. R., & Kerr, R. S. (1991). The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils.

<https://www.pc-progress.com/Documents/programs/retc.pdf>

Silva, V., Mol, H. G. J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment*, 653, 1532–1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>

Suciu, N., Farolfi, C., Zambito Marsala, R., Russo, E., De Crema, M., Peroncini, E., Tomei, F., Antolini, G., Marcaccio, M., Marletto, V., Colla, R., Gallo, A., & Capri, E. (2020). Evaluation of groundwater contamination sources by plant protection products in hilly vineyards of Northern Italy. *Science of the Total Environment*, 749. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141495>

Sur, R., Kley, C., & Sittig, S. (2022). Field leaching study - Inverse estimation of degradation and sorption parameters for a mobile soil metabolite and its pesticide parent. *Environmental Pollution*, 310. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119794>

Veneto Agricoltura. (2018). Impatto ambientale dei prodotti fitosanitari. <https://www.venetoagricoltura.org/wp-content/uploads/2018/02/Cap4-Scheda4-6.pdf>

## SITOGRAFIA

ARPAV- qualità chimica dei corsi idrici

[https://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/indicatori-ambientali/indicatori\\_ambientali/idrosfera/qualita-dei-corpi-idrici/fiumi-qualita-chimica/2023](https://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/indicatori-ambientali/indicatori_ambientali/idrosfera/qualita-dei-corpi-idrici/fiumi-qualita-chimica/2023)

Cosa sono i prodotti fitosanitari - ISS

[https://www.iss.it/detergenti-disinfettanti-e-disinfestanti/-/asset\\_publisher/7sjhk7IKUOJ0/content/cosa-sono-i-prodotti-fitosanitari#:~:text=%22Si%20definiscono%20prodotti%20fitosanitari%20i,fertilizzanti%3B%20conservare%20i%20prodotti%20vegetali%2C](https://www.iss.it/detergenti-disinfettanti-e-disinfestanti/-/asset_publisher/7sjhk7IKUOJ0/content/cosa-sono-i-prodotti-fitosanitari#:~:text=%22Si%20definiscono%20prodotti%20fitosanitari%20i,fertilizzanti%3B%20conservare%20i%20prodotti%20vegetali%2C)

Farm-to-fork strategy:

[https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/farm-fork-strategy\\_en](https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/farm-fork-strategy_en)

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0381>

<https://www.isde.it/con-la-strategia-farm-to-fork-parte-la-transizione-ecologica-dellagricoltura-europea/>

Green deal:

<https://www.consilium.europa.eu/it/policies/green-deal/>

National Pesticide Information Centre- GUS

<https://npic.orst.edu/envir/gus.html>

MATTM - Prodotti fitosanitari

<https://www.mase.gov.it/pagina/cosa-sono-0>

Territorio - Prosecco.It - Conegliano Valdobbiadene DOCG

<https://www.prosecco.it/it/territorio/#:~:text=I%20suoli%20del%20Conegliano%20Valdobbiadene,portato%20a%20valle%20vari%20sedimenti.>

Fluopicolide- The Pesticide Properties Database (PPDB) (Lewis et. Al, 2015)

<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/337.htm>

## Ringraziamenti

Ringrazio il professore Dal Ferro Nicola per avermi dato la possibilità di svolgere questo interessante studio sul fluopicolide, così da poter contribuire ad individuare la potenziale pericolosità della molecola nei confronti dell'ambiente, tema in linea con i miei studi e i miei interessi per un futuro più ecosostenibile. Grazie per avermi seguita e aiutata in questi mesi di lavoro.

Ringraziamenti speciali vanno a Piazzon Giovanna e Rocco Sebastiano, miei correlatori e compagni di viaggio durante questi mesi di tesi. Grazie per avermi accompagnata in questo ultimo step universitario, il tempo con voi è volato. Grazie per l'aiuto che mi avete dato e per le risate che ci siamo fatti.

Dei semplici ringraziamenti non bastano per la mia famiglia: Massimo, Federica, Filippo e Francesca. Mi avete sempre supportato, nei momenti migliori ma soprattutto in quelli peggiori. Grazie per l'amore che mi fate percepire ogni giorno attraverso i gesti, gli sguardi e i sorrisi.

A Federica, grazie perché sei un'amica speciale, con un cuore infinitamente grande. Grazie perché in questi 9 anni di amicizia sei sempre stata al mio fianco, aiutandomi e spronandomi nel momento del bisogno. Grazie per le risate e per i momenti passati insieme.

A Luca, grazie per avermi sostenuta in questi due anni, duri ed intensi. Grazie perché con la tua positività migliori le mie giornate, donandomi leggerezza e amore.

Grazie a Giada, fedele amica di risate, a tutte quelle che verranno.

Grazie infine a tutti i parenti, gli amici, i compagni di università e di pallavolo, i colleghi, che mi hanno vista crescere durante questo percorso, accompagnandomi con gioia e affetto.