

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

**Calibrazione e confronto di modelli
idrologici per lo studio del movimento di
glifosato nel suolo in agroecosistemi con
falda ipodermica**

Relatore
Prof. Nicola Dal Ferro

Laureando
Nicholas Carollo
Matricola n. 2062424

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

Sommario

RIASSUNTO	0
ABSTRACT.....	0
1. INTRODUZIONE	1
.1 SUOLO: UNA BARRIERA PER GLI ACQUIFERI	1
.2 SUOLO: CARATTERISTICHE E PROPRIETÀ.....	3
.2.1 <i>Struttura</i>	4
.2.2 <i>Porosità</i>	5
.2.3 <i>Granulometria e tessitura</i>	8
.2.4 <i>Densità apparente</i>	10
.2.5 <i>Conducibilità idraulica</i>	10
.2.6 <i>Ritenzione e potenziale idrico</i>	11
.2.7 <i>Collodi del terreno</i>	17
.2.8 <i>Capacità di Scambio Cationico</i>	19
.2.9 <i>pH</i>	19
.2.10 <i>Potenziale di ossido riduzione</i>	21
.3 CONTAMINAZIONE DEI SUOLI	22
.3.1 <i>Inquadramento legislativo</i>	22
.3.2 <i>Contaminanti del suolo</i>	23
.3.3 <i>Dinamica dei soluti nel sistema suolo</i>	25
.3.4 <i>Adsorbimento nel sistema suolo</i>	27
.3.5 <i>Solubilità</i>	29
.3.6 <i>Volatilità</i>	29
.3.7 <i>Densità</i>	30
.3.8 <i>Biodegradabilità</i>	30
.4 DINAMICA IDRICA.....	31
.4.1 <i>Infiltrazione</i>	31
.4.2 <i>Evaporazione</i>	32
.4.3 <i>Leggi di flusso</i>	32
.5 DISERBO CHIMICO	33
.5.1 <i>Storia del diserbo chimico: dal 900 ad oggi</i>	33
.5.2 <i>Il Glifosato</i>	35
.5.3 <i>Dinamica del glifosato nel suolo</i>	39
.5.4 <i>Glifosato: il dibattito legislativo</i>	41
.6 MODELLI IDROLOGICI	42
.6.1 <i>HYDRUS 1-D</i>	44
2. OBIETTIVO DELLA TESI	51
3. MATERIALI E METODI.....	53
.7 DESCRIZIONE SITO SPERIMENTALE	53
.8 HYDRUS -1-D: SINGLE POROSITY	56
.9 HYDRUS-1-D: DUAL-PERMEABILITY PER L'IDRAULICA.....	65
.10 HYDRUS-1-D: DUAL-PERMEABILITY PER IL SOLUTO	67
4. RISULTATI E DISCUSSIONI	79
.11 STIMA PARAMETRI IDRAULICI	79
.11.1 <i>Single porosity</i>	79
.11.2 <i>Dual-Permeability</i>	83
.11.3 <i>Curve di ritenzione idrica</i>	88
.12 STIMA PARAMETRI DI SOLUTO.....	90
.12.1 <i>Bromo</i>	90
.12.2 <i>Glifosato</i>	92
.13 MODELLAZIONE DI SCENARI AGROAMBIENTALI CONTRASTANTI.....	99

.13.1	<i>ADE e MIM</i>	99
.13.2	<i>Dual-permeability: 2022</i>	101
.13.3	<i>Dual-permeability: 2023</i>	104
5.	CONCLUSIONI	109
	BIBLIOGRAFIA	111

RIASSUNTO

Il suolo fornisce una moltitudine di servizi ecosistemici tra cui, di particolare importanza, è la sua funzione protettiva agendo da barriera e filtro, ostacolando il passaggio di sostanze inquinanti nelle acque di falda. Di particolare interesse è la capacità del suolo di fungere da barriera nei confronti di prodotti fitosanitari, ovvero sostanze chimiche utilizzate in agricoltura per proteggere le colture da parassiti, malattie e infestanti. Questo tipo di prodotti possono raggiungere le acque superficiali e sotterranee con conseguenti effetti negativi sulla salute umana e degli ecosistemi. Il suolo è capace di trattenere, degradare o trasformare i prodotti fitosanitari attraverso processi fisici, chimici e biologici. Il glifosato è uno dei prodotti fitosanitari più utilizzati da decenni per il controllo delle infestanti in agricoltura e, nonostante le crescenti preoccupazioni circa il rischio di contaminazione di suolo ed acqua, il suo mercato è stimato in aumento con un tasso del 6% annuo. Nonostante il rischio di vulnerabilità delle risorse idriche derivante dall'applicazione del glifosato la complessità dei processi biogeochimici che ne regolano l'adsorbimento, il movimento per vie preferenziali e la degradazione rendono ad oggi ancora poco accurati modelli previsionali in grado di simularne il comportamento nel suolo.

Il presente lavoro di tesi ha avuto l'obiettivo di calibrare e confrontare differenti modelli idrologici numerici per lo studio del movimento di glifosato nel suolo in agroecosistemi con falda ipodermica al fine di identificare quello più adeguato a descrivere le dinamiche di tale composto. In particolare, sono stati presi in considerazione i suoli presenti in quattro lisimetri situati presso l'azienda agraria sperimentale "Lucio Toniolo" dell'Università di Padova e aventi profondità di falda freatica variabile tra -60 cm e -120 cm e differenti sistemi di colturali (agricoltura convenzionale e conservativa).

Per la calibrazione è stato utilizzato il modello idrologico HYDRUS-1D combinato a dati sperimentali di concentrazione di glifosato della soluzione circolante precedentemente ottenuti e specifici per ogni lisimetro al fine di simulare il destino ambientale del glifosato utilizzando il modello di non equilibrio mobile-immobile

(MIM) per il trasporto dei soluti nella matrice suolo, confrontandolo con quello di non equilibrio di Dual Permeability che prevede una separazione nella dinamica di trasporto tra matrice e fratture.

Il lavoro ha permesso di osservare come il modello di non equilibrio MIM non sia sufficiente a prevedere il destino ambientale di glifosato apparendo questo immobile all'interno della matrice suolo in quanto fortemente adsorbito; mentre il modello Dual Permeability ha permesso di descriverne il movimento mediante vie preferenziali con risultati compatibili alle misure sperimentali e mettendo in evidenza l'influenza dei diversi livelli di falda e sistemi colturali su tale dinamica.

Il presente lavoro assume così importanza nel prevedere i possibili rischi per le acque sotterranee nei confronti di prodotti fitosanitari, specialmente nei casi di falda ipodermica ed in relazione ai diversi sistemi colturali adottabili.

ABSTRACT

The soil provides a multitude of ecosystem services, among which, of particular importance, is its filtering function which allows to mitigate the effects of contaminants by hindering their fast movement towards groundwater. Of particular interest is the ability of the soil to act as a barrier against plant protection products (PPPs), i.e., chemical substances used in agriculture to protect crops from pests, diseases, and weeds. This type of products can reach groundwater with negative consequences for the environment and human health. The soil can retain, degrade, or transform PPPs through physical, chemical, and biological processes. In the present thesis, the focus was on the calibration and comparison of hydrological numerical models for the simulation of glyphosate movement in the soil and water, to identify the most suitable to describe its dynamics under different agroecosystems with shallow groundwater. In particular, the soils from four 1-m² lysimeters located at the experimental agricultural farm “Lucio Toniolo” of the University of Padova having groundwater depth varying between 60 and 120 centimetres and different cropping systems (conventional and conservative agriculture) were evaluated. For the calibration it has been used the HYDRUS-1D hydrological model. Experimental data of glyphosate movement and detection in the pore water were previously obtained for each specific lysimeter and used for comparison with modelling results. Simulations were conducted using equilibrium and non-equilibrium models describing a Single Porosity domain, or a Dual Permeability domain composed of soil matrix and fractures.

The work allowed to observe how the non-equilibrium model MIM is not enough to predict the environmental fate of glyphosate, as it appears immobile within the soil matrix due to strong adsorption; while the Dual Permeability model allowed to describe its movement through preferential pathways with results compatible with experimental measurements and highlighting the influence of different groundwater levels and cropping systems on these dynamics. This work is therefore important for predicting possible risks to groundwater from plant

protection products, especially in cases of hypodermic groundwater and in relation to different cropping systems that can be adopted.

1. INTRODUZIONE

.1 Suolo: una barriera per gli acquiferi

Tra le principali funzioni svolte dal suolo, di primaria importanza è quella di fungere da barriera nei confronti di sostanze contaminanti, sfavorendone il passaggio nelle acque di falda. Questa barriera naturale è in grado di attenuare il trasporto in profondità di contaminanti, nonché di creare un ambiente favorevole alla loro degradazione (Di Fabbio and Fiumanti, 2008).

A regolare la qualità della funzione protettiva offerta dal suolo assumono un ruolo fondamentale le proprietà fisiche, chimiche e biologiche dello stesso. Generalmente la valutazione di tale processo avviene mediante modelli basati sulle proprietà pedologiche quali permeabilità, profondità della falda e granulometria; nonché sulle proprietà chimiche (es. pH, CSC) utilizzate come indicatori del potere tampone del suolo: in questo contesto risulta che la funzione protettiva risulta meno efficace in suoli caratterizzati da elevata permeabilità e falde ipodermiche. Di fondamentale importanza è inoltre la struttura del suolo, risultato dell'aggregazione tra la sostanza organica e la componente minerale, che determina la capacità dello stesso di agire da filtro nei confronti di una moltitudine di contaminanti. In particolare, il suolo è capace di immobilizzare i contaminanti attraverso processi di adsorbimento chimico (formazione di legami chimici tra le particelle di suolo e i contaminanti) e fisico (intrappolamento dei contaminanti nella porosità che caratterizza la struttura del suolo) (Di Fabbio and Fiumanti, 2008).

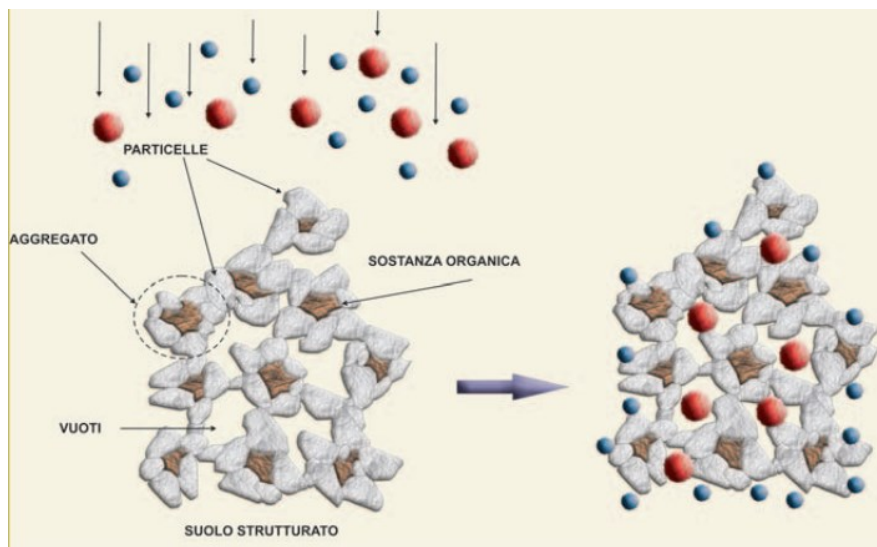


Figura 1. Processi di adsorbimento di soluti nel suolo (fonte: ISPRA)

Un concetto fondamentale introdotto recentemente è quello di *resilienza* del suolo, ovvero la capacità dello stesso, dopo un disturbo esterno, di recuperare funzionalità e struttura originarie. Per *resistenza* viene invece intesa la capacità del suolo di non alterare le proprie funzioni a seguito di un disturbo esterno. Tuttavia, se il disturbo risulta troppo invasivo si può avere un'alterazione irreversibile in cui viene meno il recupero delle sue capacità, tra cui quella di fungere da barriera e filtro nei confronti di sostanze inquinanti (Di Fabbio and Fiumanti, 2008).

La diffusione di pratiche agricole intensive e lo sviluppo di attività industriali hanno contribuito ad aumentare il numero delle potenziali sorgenti di contaminazione e di conseguenza l'importanza di una precisa valutazione della capacità protettiva dei suoli.

Un concetto molto importante direttamente collegato alla capacità del suolo di impedire l'infiltrazione di sostanze contaminanti in falda è quello di vulnerabilità degli acquiferi, definita quale la predisposizione o la propensione naturale di un acquifero a divenire recettore e conseguentemente ambiente di veicolazione di sostanze indesiderate provenienti dall'ambiente esterno. All'interno di questo concetto è dunque di primaria importanza la veicolazione di inquinanti dalla superficie del suolo e dalla zona insatura al sottosuolo in funzione delle

caratteristiche pedologiche del suolo e di numerose variabili tra cui un ruolo importante riveste la conducibilità idraulica (Molfetta and Sethi, 2012).

.2 Suolo: caratteristiche e proprietà

Immaginando una sezione verticale di “sistema suolo/sottosuolo” è fondamentale individuare:

- una *zona superficiale*, detta anche zona vadosa, nella quale spazi, pori o fessure esistenti all'interno della massa solida sono vuoti e possono contenere acqua o gas in quantità variabili (non saturazione). In questa zona i fluidi hanno un movimento essenzialmente verticale dovuto alla sola forza di gravità;
- una zona più *profonda*, detta anche zona di saturazione, nella quale i pori sono completamente pieni d'acqua (saturazione).

Una certa importanza riveste anche la zona definita *frangia capillare*, posta immediatamente sopra la superficie freatica, dove l'acqua è trattenuta dalle forze capillari. In questa zona possono verificarsi oscillazioni del livello della falda idrica sotterranea e i contaminanti presenti in soluzione possono distribuirsi nel volume di suolo interessato dall'oscillazione estendendo il volume contaminato.

Il suolo è un sistema molto complesso con spazi vuoti occupati da fluidi, liquidi e gas, in genere acqua e aria. Sono dunque presenti tre fasi che possono interagire tra loro e svolgono un ruolo fondamentale nella dinamica del sistema.

I contaminanti presenti possono essere trasportati con il movimento della soluzione circolante del terreno, evaporare nell'aria dei pori e poi essere trasferiti in atmosfera, essere adsorbiti e trattenuti dalla matrice solida o subire trasformazioni chimiche o biologiche (Tunesi and Napoleoni, 2003).

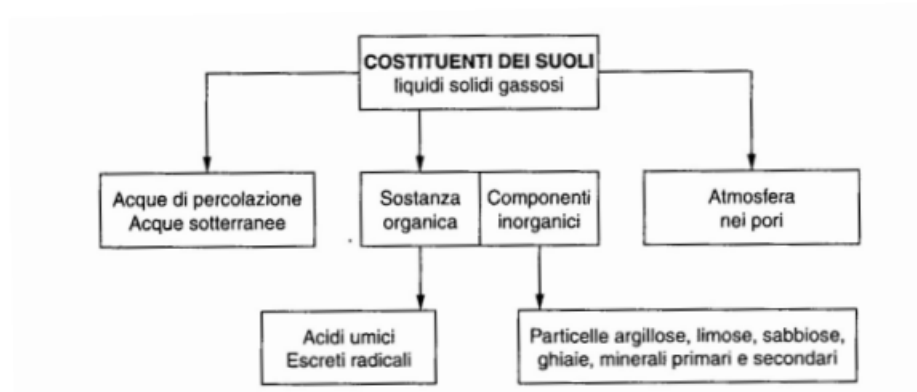


Figura 2. Principali componenti del suolo (da Tunesi & Napoleoni, 2003)

Il suolo risulta dunque essere sia un supporto solido su cui gli inquinanti possono essere adsorbiti e immobilizzati, nonché da mezzo poroso nel quale gli stessi possono muoversi con le acque di percolazione e con le acque di falda.

La qualità del suolo dipende da diverse proprietà fisiche e chimiche che influenzano il comportamento e la mobilità delle sostanze inquinanti. Di seguito vengono riportati i principali fattori che devono essere presi in considerazione quando si vuole valutare un sistema complesso come questo.

.2.1 Struttura

Quando si parla di struttura e di suolo ci si riferisce a due concetti strettamente correlati tra di loro poiché un terreno per essere definito tale deve possedere, seppur parzialmente, uno stato di aggregazione delle particelle. È proprio da questa aggregazione che nasce la definizione di struttura, ovvero la complessa distribuzione di aggregati e particelle minerali che, grazie alla presenza di leganti e cementi (argille, sostanze umiche, carbonati, ossidi di Fe e Al) determinano un sistema porale in cui è possibile distinguere due ordini di porosità, la microporosità dovuta agli spazi tra particelle singole, e la macroporosità, dovuta a spazi tra aggregati.

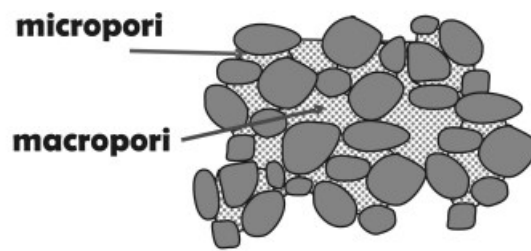


Figura 3. Rappresentazione porosità terreno (Fonte Vitali, 2018)

Numerosi fattori quali l'attività delle radici, la formazione di sostanze umiche stabili, l'azione del microbiota e della fauna terricola contribuiscono alla formazione della struttura del terreno. Si tratta dunque di un processo che richiede tempo e da cui deriva la priorità di conservare questo bene cercando di ridurre le attività che possano portare a un depauperamento delle caratteristiche strutturali applicando invece metodiche agronomiche atte a conservare e migliorare la struttura, come può essere l'aggiunta di sostanze organiche e ammendanti (vitali, 2018).

.2.2 Porosità

La porosità è una misura della presenza di spazi vuoti all'interno della fase solida suolo. Viene espressa come rapporto tra il volume dei vuoti e il volume totale del suolo:

$$n = (V_v/V_t) * 100 [\%]$$

con:

V_v volume dei vuoti ($V_v = V_w + V_a$);
 V_t volume totale del campione ($V_t = V_v + V_s$).

La porosità totale di un suolo è composta da diverse classi dimensionali:

- ultramicropori (<5 μm)
- micropori (tra 30 e 5 μm);
- mesopori (75-30 μm);
- macropori (100-75 μm);

Meso e macropori sono responsabili dei flussi di aria e fluidi in profondità, mentre ai micropori è riconosciuta principalmente la capacità di ritenzione idrica del terreno. È dovuta dunque all'equilibrio tra macro e microporosità la regolazione del contenuto di aria e acqua nel suolo (Molfetta and Sethi, 2012).

La distribuzione di micro e macropori è strettamente correlata alla tessitura del terreno ed in particolare terreni sabbiosi hanno una macroporosità particolarmente elevata mentre terreni a tessitura fine con elevate percentuali di limo o argilla hanno una macroporosità minore, con un aumento della microporosità.

Si parla invece di porosità efficace quando si considera il volume dei vuoti interconnessi, ovvero effettivamente occupato da "acqua libera". Questa grandezza rappresenta quindi il volume di suolo/sottosuolo che può essere effettivamente attraversato da un flusso idrico o aeriforme.

La porosità efficace è direttamente proporzionale alla dimensione dei granuli, mentre la capacità del terreno di trattenere acqua (detta ritenzione specifica) è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle, risultando maggiore quindi nelle argille, rispetto alle ghiaie. Questo comporta che passando da terreni a granulometria più fine a quelli più grossolani si ha una riduzione della porosità ed un contemporaneo aumento della porosità efficace. Questo influenza notevolmente il movimento delle acque poiché materiali a granulometria più fine presentano porosità elevata, ma porosità efficace più bassa per cui l'acqua risulta fortemente legata alle superfici minerali.

<i>Sedimento</i>	<i>Porosità (%)</i>	<i>Porosità efficace (%)</i>
Ciottoli eterometrici	25	25
Ciottoli misti a sabbia	25	25
Sabbia	25 ÷ 47	25-30
Limi	34 ÷ 50	10
Argille	44 ÷ 60	1-10

Tabella 1. Valori indicativi di porosità di alcuni materiali sedimentari (Fonte Vitali, 2019)

Si noti, comunque, che la sola tessitura non è in grado di spiegare la forte eterogeneità che può manifestarsi nel suolo in termini di distribuzione della

porosità, in quanto altri fattori come le lavorazioni, lo sviluppo radicale, processi di rigonfiamento e restringimento con presenza di argilla e fluttuazione del livello di falda, possono determinare la presenza di un certo grado di macroporosità > 400 μm (Jarvis, 2007) che può determinare fenomeni di deflusso preferenziale: di fatto, si verificano fenomeni di flusso definibile di bypass della matrice suolo tali da determinare un trasferimento diretto di acqua e soprattutto soluti alle profondità maggiori, determinando fenomeni di trasporto definiti di non-equilibrio che i modelli di avvezione e dispersione non sono in grado di descrivere. Studi recenti condotti da Mencaroni et al., (2021) in bassa pianura veneta hanno dimostrato (mediante prove infiltrometriche utilizzando bromuro di potassio come tracciante) come anche suoli limosi privi di scheletro possano essere soggetti a deflussi preferenziali causati dalla presenza di macroporosità > 350 μm , di fatto dimostrando la vulnerabilità delle falde ipodermiche a fenomeni di contaminazione in ambiente agricolo.

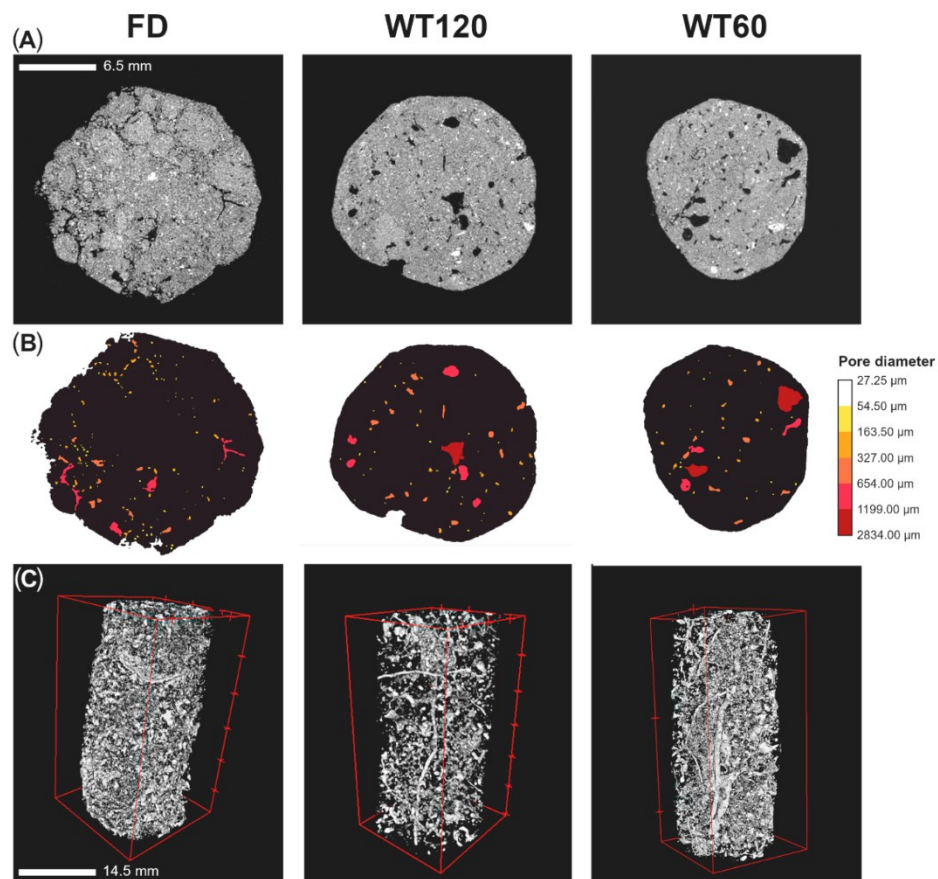


Figura 4. Immagini di microtomografia a raggi X che dimostrano la presenza di macroporosità in suoli di bassa pianura veneta che ha determinato fenomeni di deflusso preferenziale (Mencaroni et al., 2021).

.2.3 Granulometria e tessitura

Un parametro fondamentale per la caratterizzazione del suolo è dato dalla classe dimensionale delle particelle che lo compongono e che può variare in un ampio intervallo costituendo la “tessitura” del suolo (Hillel and Warrick, 2009).

Esistono due principali classificazioni granulometriche dei suoli:

- la classificazione ISSS (Società Internazionale di Scienza del Suolo) permette di distinguere tra particelle grossolane (>2mm “scheletro”) e fini (< 2mm).

Particelle	Classi	Dimensione Φ (mm)	Superficie specifica (m ² /g)
scheletro ($\Phi > 2$ mm)	massi o trovanti	> 200	-
	sassi o ciottoli	20 - 200	-
	ghiaia	2 - 20	-
frazione fine ($\Phi \leq 2$ mm)	sabbia grossa	0,2 - 2	< 0,1
	sabbia fine	0,02 - 0,2	< 0,1
	limo	0,002 - 0,02	0,1 - 2
	argilla	< 0,002	500 - 700

Tabella 2. Classificazione granulometrica ISSS (Società Internazionale di Scienza del Suolo)

- la classificazione USDA (U.S. Department of Agriculture) identifica il tipo di suolo (tessitura) mediante diagramma triangolare che riporta le percentuali in peso dei componenti principali (sabbia, argilla e limo) distinti in base alla dimensione media.

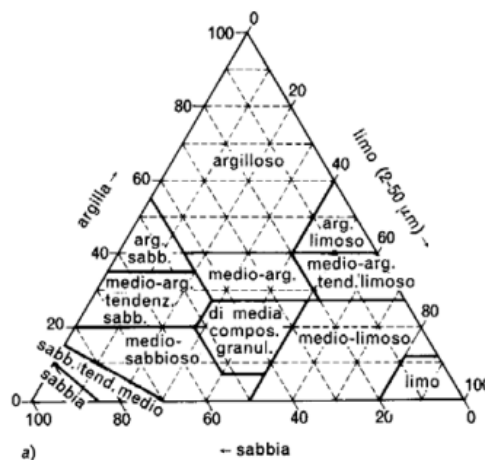


Figura 5 Classificazione granulometrica USDA (U.S. Department of Agriculture)

La misura della granulometria e le relative abbondanze viene eseguita in laboratorio mediante metodiche quali la setacciatura a secco o in acqua, il metodo della pipetta per trovare il diametro medio delle particelle sfruttando la legge di Stokes, oppure i più recenti metodi basati sulla diffrazione laser (Bittelli et al., 2019).

Il risultato di questo tipo di analisi permette di ottenere curve granulometriche e come indici della distribuzione granulometrica è solitamente usato il “coefficiente di uniformità” U:

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\geq 1)$$

Dove d_{10} e d_{60} sono i diametri della curva granulometrica corrispondenti al 10% e al 60% in peso del campione.

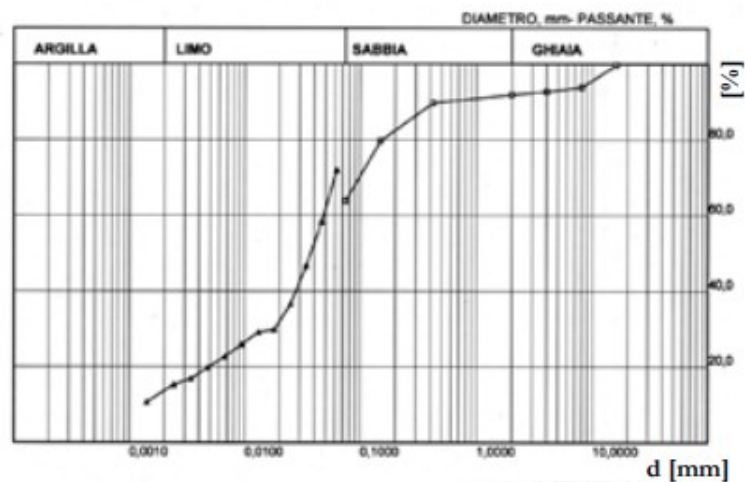


Figura 6. Curva granulometrica

Terreni composti prevalentemente da un'alta percentuale di argilla presentano un'elevata capacità di adsorbimento di soluti dovuta alle caratteristiche intrinseche di queste particelle quali alta superficie specifica e carica superficiale negativa. Per questo la tessitura del terreno influenza notevolmente quelle che sono le dinamiche dei soluti in esso, nonché le proprietà idrauliche quali la ritenzione idrica e la conducibilità idraulica.

.2.4 Densità apparente

La densità apparente (dry bulk density) è un parametro strettamente correlato alla porosità del suolo (Hillel and Warrick, 2009). Essa è definita come il rapporto tra la massa della frazione solida e il volume totale del campione, espresso dalla relazione:

$$\rho_b = M_s/V_t \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

con:

M_s	massa della frazione solida essiccata a 105 °C [g]
V_t	volume del campione ($V_t = V_s + V_w + V_a$) [cm ³]
V_s	volume della frazione solida [cm ³]
V_w	volume dell'acqua nel suolo [cm ³]
V_a	volume dell'aria nel suolo [cm ³]

Il valore della densità apparente dipende fortemente dal volume dei pori e dal grado di compattazione del suolo, nonché dalla tessitura dello stesso. In particolar modo tale valore risulta inversamente correlato alla porosità ed è influenzato da fattori pedologici e gestionali del sito (lavorazioni).

È opportuno fare una distinzione tra densità apparente e la densità reale del suolo. Quest'ultima rappresenta infatti il rapporto tra la massa della componente solida M_s ed il volume effettivo V_s , ovvero quello occupato dalla sola costituente solida, vuoti esclusi:

$$\rho_s = M_s/V_s$$

.2.5 Conducibilità idraulica

La conducibilità idraulica è definita come il volume d'acqua che può fluire nell'unità di tempo attraverso una sezione unitaria di mezzo poroso (Gaspere, 2009). Rappresenta dunque la capacità del suolo a essere attraversato da un fluido, in particolare l'acqua, in funzione del gradiente idraulico e della

permeabilità del materiale. Dipende sia dalle proprietà fisiche del suolo quali tessitura, struttura, porosità e densità, sia dalle proprietà chimiche e fisiche del fluido quali viscosità, densità e salinità.

La conducibilità idraulica viene distinta in riferimento alle condizioni in cui il suolo stesso si trova (saturo o insaturo) e che ci permettono di teorizzare il flusso in un mezzo poroso mediante la *legge di Darcy* (1856) (Cavasso, 2022):

$$Q = KiA$$

Questa legge venne dapprima applicata da Buckingham per teorizzare il flusso nei terreni insaturi basandosi sul concetto di potenziale matriciale e successivamente da Richards nel 1931 per descrivere il movimento dell'acqua in terreno insaturo applicando la legge di Buckingham alla legge di conservazione della massa (Vitali, 2018):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right]$$

Dove:

- θ è il contenuto idrico volumetrico nel terreno in esame [$\text{cm}^3 / \text{cm}^3$]
- t è il tempo [d]
- z è la coordinata spaziale, ovvero la profondità lungo il profilo del suolo [cm]
- K è la conducibilità idraulica ai diversi potenziali [cm/d]

.2.6 Ritenzione e potenziale idrico

La ritenzione idrica viene comunemente definita come la capacità del terreno di trattenere l'acqua all'interno della matrice porosa. Questa proprietà del terreno viene misurata come un potenziale idrico pF (Ψ_w), ovvero un lavoro necessario ad estrarre una quantità unitaria di acqua. Il potenziale idrico totale è costituito da una serie di componenti riportate in figura



Figura 7. Potenziale idrico totale (Fonte Vitali, 2019)

Il potenziale matriciale, in particolare, è il maggior responsabile della forza di ritenzione idrica, mentre il potenziale gravitazionale è responsabile del movimento verticale dell'acqua definibile come drenaggio. Questo potenziale è dovuto al peso dell'acqua stessa, quantificato dalla legge idrostatica:

$$p = \rho \cdot g \cdot z$$

Dove p è la densità del fluido, g la costante gravitazionale e z l'altezza a partire da un livello di riferimento (es. falda). Il potenziale gravitazionale ha segno positivo in quanto tende a portare l'acqua fuori dal suolo a causa del campo gravitazionale.

Il potenziale matriciale Ψ_m è tipico di un sistema poroso la cui matrice solida esercita un campo di forze nei confronti del fluido. Come illustrato dalla figura 6 al potenziale matriciale contribuisce in modo importante il fenomeno della capillarità che è alla base della ritenzione idrica nei micropori. Questo potenziale è negativo perchè l'acqua è soggetta ad una tensione negativa.

Come già menzionato il terreno è un sistema complesso di pori di diverse dimensioni che possono essere più o meno connessi tra di loro (porosità efficace). Prendendo un campione di terreno saturo ed applicando una pressione sul lato superiore si provoca il graduale svuotamento del sistema che interessa inizialmente i macropori e solo successivamente i micropori. L'insieme dei valori di umidità e le corrispondenti pressioni esercitate prende il nome di "curva di ritenzione" (Vitali, 2018).

La curva di ritenzione permette di prevedere il comportamento di terreni non saturi mediante relazione tra suzione (definita come differenza tra pressione dell'aria e pressione dell'acqua) e contenuto d'acqua, rappresentando graficamente la relazione empirica che lega l'umidità del terreno in relazione alla sua capacità di trattenere l'acqua (potenziale matriciale in scala logaritmica) (Guida and Acikel, 2021). Essa esprime dunque la capacità del suolo di trattenere l'acqua e di renderla disponibile alle piante. Per ogni terreno può essere determinata empiricamente una curva di ritenzione idrica misurando il potenziale idrico a differenti valori di umidità mediante tensiometri. La curva di ritenzione viene abitualmente stimata in laboratorio mediante due metodi classici: la cassetta di Stackman e la camera di Richards.

Il secondo metodo nello specifico è rappresentato da un contenitore ermetico contenente campioni saturi d'acqua e sui quali viene applicata una pressione crescente che permette la fuoriuscita dell'acqua trattenuta.



Figura 8. Modelli di camera di Richards (Fonte Vitali, 2019)

La forma della curva riassume dunque le proprietà idrologiche di un terreno in quanto la forma è funzione della distribuzione dimensionale dei pori, della tessitura, del contenuto di sostanza organica e della struttura del campione stesso. Facendo un esempio, terreni argillosi o ricchi di sostanza organica hanno una maggiore capacità di ritenzione idrica e presentano curve allargate, mentre terreni a tessitura grossolana e poveri di colloidali hanno curve più strette ad indicare una bassa capacità di trattenere l'acqua.

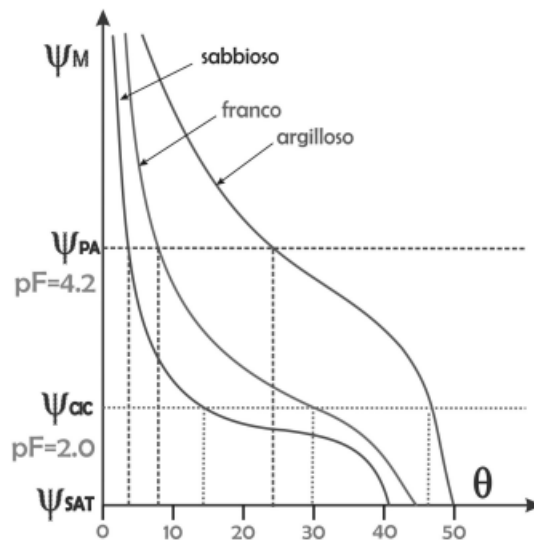


Figura 9. Figure di ritenzione tipiche di terreni di diversa tessitura (Fonte Vitali, 2019)

Dalla figura si può osservare come un terreno sabbioso a tessitura grossolana perda acqua molto facilmente applicando pressioni molto basse, mentre un terreno argilloso necessita di pressioni più elevate per arrivare a livelli bassi di umidità.

La curva di ritenzione permette di individuare valori di umidità caratteristiche di un terreno in termini di Potenziale Matriciale, ovvero la componente del potenziale idrico che dipende dalle forze di attrazione che le particelle del terreno (matrice) esercitano sull'acqua. Possiamo distinguere dunque quattro tratti principali della curva di ritenzione idrica e relativi valori di umidità (Vitali, 2018):

- Il primo tratto della curva corrisponde al contenuto d'acqua saturo θ_s o CIM, capacità idrica massima, corrispondente ad un potenziale nullo, rappresenta l'umidità a saturazione, ovvero quando tutti i pori sono occupati da acqua. Questo tratto è orizzontale e rappresenta la porosità totale del suolo;
- Il secondo tratto corrisponde alla fase di drenaggio gravitazionale, ovvero quanto l'acqua in eccesso defluisce per effetto della forza di gravità e il suolo perde acqua dai pori di maggiori dimensioni fino a raggiungere la CIC (capacità idrica di campo). L'umidità compresa tra CIM e CIC è detta

acqua gravitazionale (acqua contenuta nei macropori) e rappresenta la frazione soggetta a drenaggio. La fase di drenaggio gravitazionale è rappresentata dal tratto discendente della curva a causa della perdita di acqua gravitazionale;

- Il terzo tratto corrisponde alla fase di equilibrio idrico, quando il flusso di acqua nel suolo si arresta e raggiunge una condizione stabile. Questo tratto tende all'orizzontalità e rappresenta la capacità idrica massima del suolo (θ_{fc}), ovvero il contenuto d'acqua a cui il suolo è in grado di fornire acqua alle piante senza stress idrico. Questa condizione corrisponde alla capacità idrica di campo discussa in precedenza;
- Il quarto tratto corrisponde alla perdita di umidità dal suolo per evaporazione e traspirazione delle piante (essiccamento) fino al raggiungimento del coefficiente d'avvizzimento (CA, -1500 KPa), valore alle quali le piante non riescono più ad assorbire acqua dal suolo e vanno incontro a stress idrico permanente. Questo tratto è discendente in quanto il contenuto idrico superato il CA diminuisce ulteriormente fino al raggiungimento del coefficiente igroscopico corrispondente al contenuto d'acqua residuo θ_r , ovvero il valore limite della curva (> -1500 KPa).

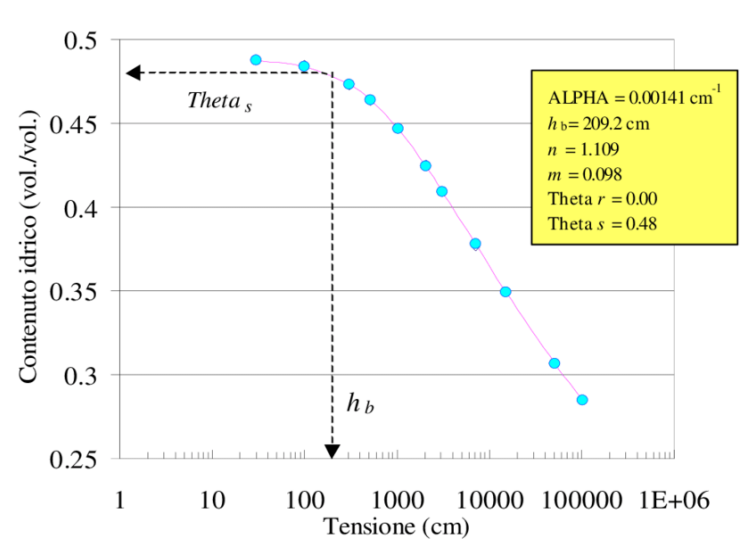


Figura 10. Curva ritenzione idrica secondo modello Van Genuchten (Fonte Tuller and Or, 2004)

Come accennato precedentemente la curva di ritenzione idrica viene frequentemente espressa da modelli matematici che dipendono da alcuni parametri che rappresentano il comportamento idrico del suolo. Tra i modelli più

utilizzati c'è quello di van Genuchten (1980) (Tuller and Or, 2004) che esprime il contenuto d'acqua in funzione della suzione di matrice:

$$S_{\text{eff}} = \frac{S_r - S_r^{\text{irr}}}{1 - S_{\text{ar}} - S_r^{\text{irr}}} = \begin{cases} \left[\frac{1}{1 + (\alpha s)^n} \right]^m & \text{per } s \geq 0 \\ 1 & \text{per } s < 0 \end{cases}$$

Dove:

- α è un parametro di scala e di forma della curva che dipende dal tipo di suolo e corrisponde all'inverso del valore di potenziale d'ingresso dell'aria nel suolo, ovvero la pressione negativa di suzione a cui riesco a estrarre acqua dal suolo (desaturazione) e a far entrare aria. Alfa è inversamente proporzionale alla dimensione media dei pori e rappresenta la lunghezza del primo tratto della curva, ovvero prima che il sistema inizi a desaturarsi;
- n è un parametro di forma che corrisponde al tasso di desaturazione della curva e rappresenta la pendenza della curva nel tratto intermedio tra il contenuto idrico saturo e quello residuo;
- il parametro m è legato ad n dalla relazione $m=1-1/n$;
- S è la suzione di matrice;

Un concetto importante da ricordare è quello dell'*isteresi*. Si tratta di un fenomeno dovuto al fatto che nel terreno non tutta la porosità è comunicante (porosità efficace) e questo fa sì che la curva di ritenzione non sia univoca, ma piuttosto che dipenda dalla direzione del flusso idrico, ovvero se si tratta di asciugamento o bagnamento (Vitali, 2018). La conseguenza è che il contenuto idrico di un terreno non segue strettamente la curva di ritenzione, ma si trova piuttosto all'interno di due curve limite, una di imbibizione e una di drenaggio, che racchiudono tutte le curve possibili (Abbasi et al., 2012). In particolare, è possibile osservare dalla Fig.10 come il contenuto d'acqua per la curva di drenaggio è maggiore, a parità di suzione applicata, rispetto a quello osservato nella curva di bagnamento. Questo fenomeno è causa della complessità del sistema poroso del terreno e può essere spiegato facendo riferimento ai seguenti punti (Brunetti, 2019):

- l'essiccamento è principalmente influenzato da pori di minori dimensioni, mentre l'imbibizione è funzione dei pori di diametro maggiore (effetto "ink bottle");
- la presenza di aria intrappolata nei pori di un terreno recentemente saturato (saturazione apparente);
- fenomeni di rigonfiamento e ritiro del terreno durante essiccamento e bagnamento;

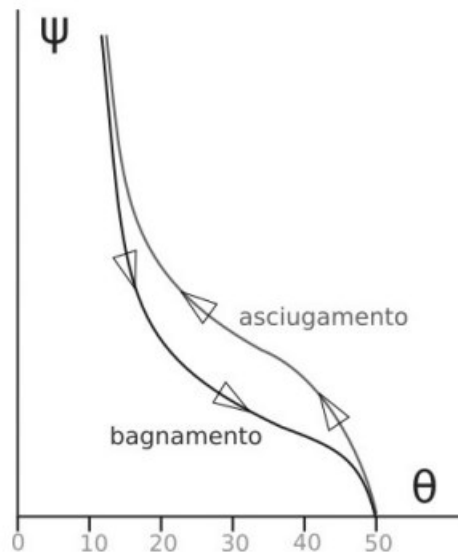


Figura 11. Effetto dell'isteresi sull'osservazione della curva di ritenzione nelle fasi di bagnamento e asciugamento (Fonte Abbasi et al., 2012)

.2.7 Collodi del terreno

I colloidi presenti nel terreno determinano il comportamento fisico e chimico dello stesso in quanto sono caratterizzati dalla capacità di assorbire, trattenere e rilasciare grandi quantità d'acqua, di adsorbire soluti sulle superfici cariche attive e contribuiscono alla formazione della struttura del suolo. Possiamo classificare i colloidi in due tipologie:

- colloidi minerali, principalmente minerali secondari quali argille e sesquiossidi (ossidi di Fe e Al);
- sostanza organica e sostanze umiche;

Le argille sono definite su base dimensionale ($d < 2 \mu\text{m}$) e sono date principalmente dall'alterazione di rocce silicee. Queste particelle presentano una superficie attiva carica caratterizzate soprattutto da carica negativa e danno origine a processi di aggregazione (flocculazione) e separazione (dispersione). A regolare questo tipo di processi è la concentrazione di ioni presenti nel suolo, basti ricordare l'effetto disperdente dovuto dal Na^+ , oppure l'effetto aggregante dovuto a ioni quali Ca , Mg , Al e H^+ .

Un fenomeno meccanico tipico di terreni argillosi è la "*crepacciatura*", ovvero la formazione di crepe superficiali in seguito a contrazione del terreno dovuta ad una perdita eccessiva del contenuto idrico. Questo fenomeno è responsabile della creazione di vie preferenziali per acqua e soluti con conseguente dispersione profonda degli stessi.

La sostanza organica del suolo può essere definita come un accumulo di vari residui organici in continua trasformazione ad opera di fattori biotici e abiotici (Piccolo, 1996). Questa può trovarsi in forma stabile e prende il nome di sostanze umiche, oppure in forma labile facilmente degradabile dai microrganismi con formazione di sostanze nutritive minerali utili alla vita di vegetali. Le sostanze umiche sono composti che non hanno una definizione univoca originati da un processo di umificazione dovuto a fenomeni di idrolisi, ossidazione, polimerizzazione e policondensazione (Landi et al., 2020). Il contenuto di sostanza organica e umica del suolo è funzione degli apporti di residui organici nonché dei processi di degradazione, di mineralizzazione e di umificazione a cui sono sottoposti tali residui. Un'influenza fondamentale è dovuta inoltre al clima e alle caratteristiche fisiche e chimiche del suolo, che condizionano la composizione della microflora, della micro e mesofauna e dell'attività microbica (Stevenson, 1982). La s.o. influenza in modo marcato le proprietà chimiche, fisiche e biologiche del suolo ed è un importante indicatore della fertilità e qualità. In particolare, svolge un ruolo fondamentale nell'aggregazione e stabilità delle particelle sfavorendo così fenomeni di erosione e degrado del suolo. Dal punto di vista nutritivo la s.o. fornisce nutrienti essenziali per la crescita della pianta quali azoto, fosforo e zolfo. Permette inoltre di aumentare la ritenzione idrica e svolge un ruolo chiave nei fenomeni di adsorbimento influenzando le dinamiche

di metalli pesanti e pesticidi nel terreno. Non meno importante è il contributo della s.o. al potere tampone del suolo nei confronti di sostanze acidificanti aiutando a mantenere inalterato il pH naturale dei terreni (ISPRA).

.2.8 Capacità di Scambio Cationico

L'adsorbimento di cationi è di notevole importanza nel caso dei fillosilicati delle argille che presentano estese superfici specifiche con cariche prevalentemente negative e capaci di catturare cationi (Battaglia et al., 2004). La capacità di scambio cationico è generalmente definita come la proprietà di uno scambiatore di poter cedere i cationi adsorbiti sulla sua superficie e scambiarli con altri cationi presenti in soluzione e viene valutata come l'ammontare di cationi trattenuti da un terreno (meq/100g) (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e azoto ammoniacale).

La carica netta di uno scambiatore è data da due tipologie di cariche:

- carica permanente, per le argille è sempre negativa;
- carica variabile, funzione del pH del mezzo e può assumere valori positivi o negativi. In particolare, se il pH del suolo è spostato su valore acidi vi è una diminuzione della densità di carica elettrica negativa e quindi una minor forza attrattiva nei confronti di cationi presenti nella soluzione. Il processo di scambio ionico è inoltre un processo selettivo, ovvero vi è preferenza di uno ione rispetto ad un altro da parte della superficie dello scambiatore in funzione della dimensione e della carica degli ioni (Gast, 1977).

Questo processo risulta, dunque, di fondamentale importanza in quanto, oltre a mettere a disposizione sostanze nutritive alle piante, permette di ridurre la percolazione in falda di contaminanti quali ad esempio i prodotti fitosanitari.

.2.9 pH

Il pH, nel caso del terreno, è una caratteristica della soluzione circolante in quanto sono gli ioni liberi a contribuire all'acidità attiva, mentre quelli che si trovano adsorbiti su complessi di scambio costituiscono un'acidità di riserva.

Quando si parla di pH di terreno si prende in considerazione un parametro che influenza la maggior parte dei processi fisici, chimici e biologici che avvengono

nello stesso. Il pH rappresenta infatti un termine di selezione per molte specie vegetali e microrganismi nel suolo, ma allo stesso tempo è fondamentale, come visto in precedenza, nei processi di scambio cationico, nonché ha ripercussione diretta sulla solubilità degli ioni metallici. La maggior parte dei metalli è mobile in forma ionica a pH acidi, mentre tendono a precipitare come ossidi e idrossidi a pH progressivamente più elevati.



Figura 12. Mobilità elementi suolo in funzione del pH (Fonte Conitalo)

Il pH riveste dunque un ruolo fondamentale nei processi di adsorbimento o mobilizzazione di sostanze chimiche immesse nell'ambiente ed è dunque di fondamentale importanza controllare e correggere eventualmente tali valori in modo da favorire la fertilità del terreno, ma allo stesso tempo ridurre i rischi ambientali e sanitari.

.2.10 Potenziale di ossido riduzione

Nel suolo vi sono sostanze capaci di cedere o acquistare elettroni e che quindi si trovano nel seguente equilibrio:



Un esempio di tali sostanze è rappresentato dal Ferro ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Per ognuna di esse si fa riferimento a un potenziale standard di ossido-riduzione, ovvero quel potenziale che determina la medesima concentrazione della forma ossidata e della forma ridotta e che assume valori più elevati quanto maggiore è la capacità ossidante e valori minori quanto maggiore è la capacità riducente.

Nel caso del suolo il sistema ossido-riduttivo è molto complesso in quanto vi sono diversi accettori e donatori di elettroni. L'accettore (ossidante) principale che viene considerato quando si parla di suolo è l'ossigeno, ma in sua carenza, come può avvenire in caso di suoli stagnanti o molto compatti, divengono accettori altri componenti inorganici quali ferro, manganese, azoto e zolfo che possono così assumere forme solubili e mobili con conseguente assorbimento da parte di piante o perdita per dilavamento. Se, al contrario, sono presenti condizioni ossidanti e quindi una buona presenza di ossigeno, come può avvenire per terreni asciutti, porosi o ben drenati, elementi come ferro, manganese, azoto e zolfo possono assumere forme insolubili e immobili.

Importante inoltre sottolineare come il potenziale redox di un terreno sia influenzato dal pH in quanto all'aumentare di quest'ultimo aumenta la concentrazione di elettroni e dunque un aumento del potere riducente e di conseguenza una diminuzione del valore del potenziale:



.3 Contaminazione dei suoli

.3.1 Inquadramento legislativo

La contaminazione dei suoli è una tematica di forte interesse e specialmente negli ultimi tempi è aumentata l'attenzione mediatica e sanitaria nei confronti di tutte quelle sostanze rilasciate in ambiente che possono percolare attraverso il suolo e raggiungere le acque sotterranee con conseguente compromissione della qualità a uso alimentare. Assume un ruolo importante, in questo contesto, la strategia decennale europea Farm to Fork che mira a ridurre del 50% l'uso di prodotti fitosanitari in agricoltura entro il 2030 (Commissione Europea, 2020), ma che risulta fortemente dibattuta per la sua natura restrittiva; tanto che a novembre 2023 è stata respinta dal Parlamento Europeo tornando così nelle mani del Consiglio UE per essere riconsiderata e modificata (Fitogest, 2023.)

Oltre alla problematica sanitaria la contaminazione dei suoli reca diversi altri problemi alle caratteristiche dei suoli stessi, come la possibile perdita della fertilità.

Sono frequenti le contaminazioni del suolo dovute sia da attività autorizzate quali possono essere l'impiego di pesticidi e fertilizzanti in agricoltura (contaminazione diffusa), che da eventi accidentali o cronici con fenomeni di inquinamento puntuali e localizzati (Gaspere, 2009). Viene così definita una disciplina complementare a quella preventiva che interviene nel momento in cui vi è una situazione di contaminazione grave per suolo, sottosuolo ed acque sotterranee in siti e aree che devono, per motivi di salute ambientale e sanitari, essere sottoposti a bonifica.

La normativa di riferimento per quanto riguarda le forme di contaminazione derivanti da fonti concentrate è contenuta nel titolo V del D. Lgs 152/2006 (art. 239-366) e consiste in un approccio fondato sull'analisi del rischio e sulla definizione di concentrazioni soglia di contaminazione (CSC). Quando per un determinato sito viene constatato il superamento delle CSC si rende necessaria la caratterizzazione e l'analisi di rischio sito specifica al fine di determinare i valori di concentrazione soglia di rischio (CSR) determinati caso per caso; superati

questi valori il sito si definisce contaminato e si rendono necessari interventi di bonifica e ripristino ambientale. (Lugaresi, 2020)

Per quanto riguarda le fonti diffuse queste vanno affrontate mediante interventi preventivi di regolazione dell'uso del suolo mirati a limitare l'utilizzo di prodotti con rischi potenziali o accertati nell'ottica dei principi di prevenzione e precauzione.

Tra le sostanze che possono causare contaminazione dei suoli possiamo fare una distinzione chimica in composti organici, tra cui i metalli pesanti costituiscono la prima fonte di inquinamento con capacità di bioaccumulo all'interno della catena trofica, e composti organici naturali o di sintesi con caratteristiche molto diverse fra loro.

Queste sostanze contaminanti possono avere diversi comportamenti nell'ambiente a seconda della loro reattività. Possiamo distinguere tra sostanze reattive e sostanze conservative: le sostanze reattive subiscono reazioni di tipo chimico e biologico che possono avere luogo nel terreno, mentre le sostanze conservative si muovono nel suolo e sottosuolo tramite la soluzione circolante secondo fenomeni di advezione, diffusione e adsorbimento, e non modificano la loro quantità durante il trasporto.

.3.2 Contaminanti del suolo

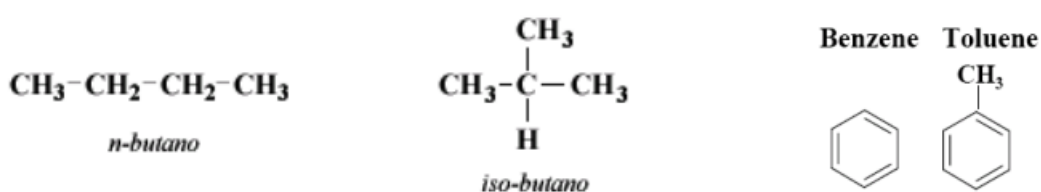
I metalli pesanti rappresentano la frazione primaria di contaminanti inorganici nel sistema suolo e sono caratterizzati da un'elevata densità ($> 5\text{g/m}^3$), da una bassa reattività e da un forte fattore di bioaccumulo all'interno della catena trofica (Gaspere, 2009). Le principali fonti di contaminazione da metalli pesanti sono derivate da emissioni in atmosfera con conseguenti ricadute sul suolo, da sversamento di effluenti liquidi e da discariche mal gestite.

Altri tipi di contaminanti inorganici derivano da prodotti utilizzati in agricoltura quali fertilizzanti e pesticidi che contengono composti di azoto, fosforo e zolfo.

Per quanto riguarda i composti organici questi possono essere di origine naturale (idrocarburi, IPA, alcoli, fenoli, ammine) o di sintesi (IPA, solventi organici, solventi clorurati, PCB, PCDD PCDF, ma tutti presentano atomi di carbonio con

differenti legami. Si tratta di una classe di composti molto ampia e con comportamenti ambientali notevolmente diversi

Una distinzione può essere fatta in base alla struttura se questa è lineare, con atomi di carbonio allineati, ramificata, con atomi in derivazione da una catena lineare, oppure ciclica, in cui gli atomi di carbonio formano uno o più cicli. In generale è possibile affermare che la pericolosità ambientale di tali composti aumenta con l'aumentare della complessità della molecola (lineare<ramificato<ciclico).



Un'ulteriore classificazione è in funzione della loro tensione di vapore, ovvero la tendenza a volatilizzare, in volatili (VOC), semivolatili (SVOC) e non volatili. Questo tipo di classificazione è utile a valutare le matrici ambientali e le fasi suolo in cui questi contaminanti possono ripartirsi.

Un approfondimento degno di nota deve essere fatto per quella classe di contaminanti che riguarda fertilizzanti e pesticidi, entrambi fonti di inquinamento "diffuso" in agricoltura.

Il termine pesticidi è un termine generico che si riferisce ad una vasta gamma di composti utilizzati per usi differenti e che comprende insetticidi, fungicidi, rodenticidi, algicidi e nematocidi in funzione della specie target ma anche i noti erbicidi con funzione diserbante. In base alla classe chimica si dividono in: organoclorurati, organo fosfati, triazine, carbammati, feniluree e fenossiacidi. Esistono attualmente 5000-6000 principi attivi insetticidi ed esprimono la propria azione tramite assorbimento per contatto.

Tra i pesticidi organoclorurati, il più famoso sicuramente è il DDT (diclorodifenil-tricloroetano). In generale sono persistenti, bioaccumulabili e scarsamente biodegradabili, sono possibili cancerogeni anche se sono relativamente poco tossici. Il DDT era largamente utilizzato per uccidere le zanzare anofele che

trasmettono la malaria, ma alla fine degli anni '60 hanno iniziato ad emergere i suoi effetti come possibile cancerogeno (gruppo 2B dello IARC) e come possibile distruttore endocrino (EDs, endocrine disruptors).

Gli organofosfati sono una classe di pesticidi più biodegradabili rispetto agli organoclorurati, ma sono estremamente tossici, provocando casi di tossicità acuta specialmente negli operatori. Pur non avendo legami con alogeni, presentano alcune similitudini con i POPs. Possono essere metabolizzati negli organismi, portando alla formazione di composti più tossici.

Gli erbicidi sono i pesticidi più utilizzati e sono impiegati in sostituzione della lavorazione meccanica della terra. In particolare, le triazine (atrazina, simazina...) sono molto diffuse e utilizzate per i cereali, ma sono abbastanza mobili in quanto non vengono deattivate nel terreno e presentano N basici che possono essere salificati e quindi possono facilmente finire nelle acque. Inoltre, possono percolare e raggiungere le falde acquifere, tal quali o come metaboliti dealchilati. Nelle acque potabili si possono riscontrare metaboliti con il gruppo -OH in sostituzione del -Cl, derivanti da processi di ossidazione

Il glifosato è un caso interessante tra gli erbicidi e non appartiene a nessuna delle classi citate in precedenza, ma ne viene proposta una descrizione più esaustiva a seguire.

.3.3 Dinamica dei soluti nel sistema suolo

Quando parliamo di suolo e di trasporto di soluti dobbiamo necessariamente fare riferimento a tre leggi fondamentali: l'advezione, la diffusione e la dispersione.

Il vettore che permette il flusso di soluti nel terreno mediante advezione (o trasporto puro) è rappresentato dalla soluzione circolante che si muove all'interno della matrice porosa. Per advezione si intende dunque il meccanismo di trasporto di un soluto attraverso un fluido, dovuto al movimento del fluido in una particolare direzione. La legge che regola questo tipo di trasporto è detta advezione:

$$q = v \cdot C$$

Dove Q rappresenta il flusso di soluto in soluzione a velocità v e concentrazione C .

Tuttavia, a quello di advezione, segue un altro meccanismo di trasporto, la diffusione, che tende ad equilibrare la concentrazione di soluto in ogni punto della soluzione circolante e che segue la legge di Fick (Vitali, 2018):

$$q = -D \cdot \nabla C$$

Dove D è detto coefficiente di Diffusione e ∇ è l'operatore che esprime la differenza di concentrazione tra due punto della soluzione.

Sappiamo però che il terreno è composto da un complesso sistema poroso interconnesso che determina una certa tortuosità all'interno della quale la soluzione circolante si muove. Questa complessità determina una distribuzione non uniforme nel fluido circolante del soluto dando origine al fenomeno di dispersione. Ogni singola particella di fluido seguirà, infatti, diversi percorsi di lunghezza differente. Per questo motivo quando si studia la dinamica di un soluto nel terreno non si fa riferimento alla diffusione "pura" vista precedentemente, ma viene utilizzato invece un coefficiente di diffusione apparente D_{ap} (dispersione idrodinamica).

Sono dunque due i processi che regolano la dinamica dei soluti nel terreno, la diffusione (con D_{ap}) e l'advezione. Questi due processi vengono rappresentati unitamente nell'equazione di advezione e diffusione (ADE):

$$q = -D_{ap} \cdot \nabla C + v \cdot C$$

A queste leggi fisiche che regolano la dinamica di fluidi e soluti per analizzare nel modo corretto questo fenomeno bisogna prendere in considerazione anche le proprietà chimico fisiche ed i processi biologici specifici per il tipo di composto che si vuole tracciare ed il rapporto di tale composto con le particelle del terreno, specialmente nei confronti di colloidali e s.o..

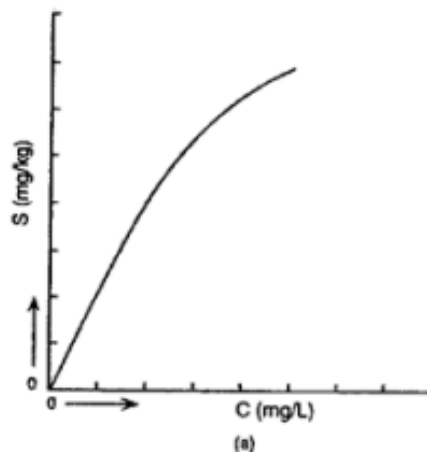
In particolare, una sostanza inquinante può essere presente nel sistema suolo/sottosuolo in forma adsorbita, disciolta in soluzione, in fase libera separata oppure in forma volatile all'interno della fase gas di un suolo insaturo.

.3.4 Adsorbimento nel sistema suolo

In precedenza, è stato visto come l'adsorbimento sia quel processo che porta alla formazione di legami e affinità di tipo chimico fisico tra le particelle del terreno e le molecole di interesse. I processi che rientrano nella definizione di adsorbimento comprendono gli scambi cationici, quando i cationi vengono attratti da superfici argillose cariche negativamente, scambi anionici quando anioni vengono attratti da superfici positive come gli ossidi. L'adsorbimento regola dunque il movimento del soluto nel terreno ritardandone la propagazione in direzione del flusso ed in parte immobilizzandolo. Questo processo permette dunque di avere un ritardo nella lisciviazione di un prodotto consentendo una parziale metabolizzazione giungendo così in falda a concentrazioni ridotte.

La relazione che rappresenta la ripartizione di soluto tra fase liquida e fase solida dovuta a fenomeni di adsorbimento è detta isoterma e viene comunemente rappresentata mediante diagramma cartesiano.

Tra i diversi approcci adottabili per rappresentare le isoterme di notevole importanza è l'isoterma di Freundlich:

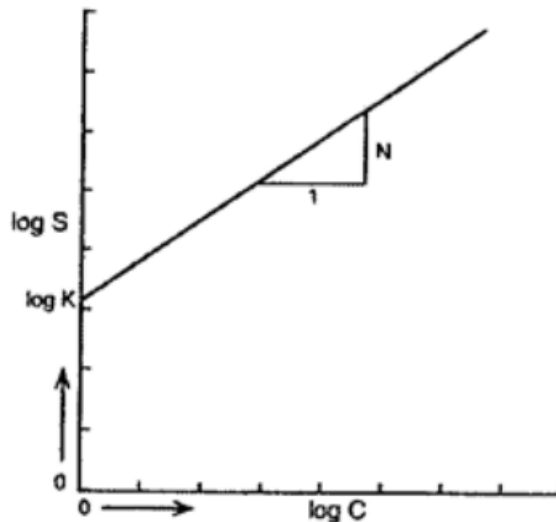


Espressa nel seguente modo:

$$S=KC^{1/N}$$

Dove i parametri K e N sono determinati empiricamente a partire da misure effettuate in laboratorio.

Generalmente, in ambiente naturale con basse concentrazioni, la massa adsorbita per unità di massa del solido S è direttamente proporzionale alla concentrazione e dunque possibile attribuire $N=1$ ottenendo così un'isoterma lineare (Gaspare, 2009):



Espressa nel seguente modo:

$$S = K_d C$$

Dove K_d rappresenta il coefficiente di partizione suolo-acqua.

Tale coefficiente è fondamentale per una valutazione quantitativa della ripartizione di composti tra la fase solida e liquida ed esprime il rapporto all'equilibrio tra la concentrazione del composto nella fase solida e quella in soluzione rappresentando dunque l'affinità di un soluto ad abbandonare la soluzione circolante per essere adsorbito dal suolo:

$$K_d = \frac{[\text{soluto}]_{\text{sedimento}}}{[\text{soluto}]_{\text{soluzione}}}$$

Dove:

- K_d è il coefficiente di ripartizione suolo acqua (L/kg);
- $C_{\text{sedimento}}$ è la concentrazione di soluto adsorbita dal suolo (mg/kg);
- $C_{\text{soluzione}}$ è la concentrazione di soluto nella fase liquida (mg/L);

Tale coefficiente è accettabile solamente quando la concentrazione del contaminante non è elevata, in caso contrario è più corretto utilizzare le isoterme non lineari come quella di Freundlich vista in precedenza.

Da questo coefficiente è inoltre possibile ricavare la costante di distribuzione nel C(organico) presente nel suolo (K_{oc}) mediante rapporto per un fattore f_{OC} , che esprime la frazione di C(organico) nel terreno:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

Questo coefficiente può essere utilizzato solamente quando il contenuto di carbonio organico è almeno l'1% in peso.

Di seguito vengono riportate le principali proprietà che regolano la migrazione dei composti nel sistema suolo/sottosuolo e nelle acque sotterranee.

.3.5 Solubilità

Quando si parla di solubilità (mg/L o mg/kg) si fa riferimento alla quantità massima di una sostanza che può solubilizzare in fase acquosa a una specifica temperatura e pressione.

La solubilità influenza notevolmente il movimento dei composti nel sistema suolo in quanto contaminanti ad alta solubilità sono molto mobili poiché hanno una maggiore tendenza a rimanere nella soluzione circolante e a desorbirsi dalle particelle del terreno se vengono a contatto con acqua.

Generalmente la solubilità è funzione della polarità e della dimensione delle molecole di contaminante.

.3.6 Volatilità

Questa proprietà è direttamente correlata alla tensione di vapore, ovvero la pressione esercitata dalla fase gassosa quando il composto è in equilibrio con la fase liquida pura (mmHg).

Una sostanza con un'elevata tensione di vapore descritta secondo la Legge di Henry tenderà a trasferirsi in atmosfera o all'interno dell'aria del suolo e quindi difficilmente si troverà adsorbita o dissolta in soluzione.

.3.7 Densità

La densità è espressa come il rapporto tra massa e volume di un composto (g/ml o g/cm³). Per quanto riguarda i contaminanti questa proprietà viene presa in considerazione specialmente quando si fa riferimento a composti organici (es. idrocarburi) che possono stratificarsi a diverse profondità all'interno delle acque sotterranee a seconda della loro densità rispetto all'acqua, se maggiore si depositano (DNAPL) e se minore invece galleggiano (LNAPL).

.3.8 Biodegradabilità

In un sistema complesso come quello del suolo oltre ai fattori chimico/fisici che possono influenzare le dinamiche di trasporto di un determinato contaminante, bisogna necessariamente prendere in considerazione anche l'intensa attività biotica, composta dall'attività di batteri, funghi e protozoi, che può, a seconda del composto considerato, alterare notevolmente le molecole organiche con perdita di sostituenti o la conversione da composti organici a composti inorganici (Gaspare, 2009).

Questa proprietà, facendo riferimento ai singoli contaminanti, prende il nome di biodegradabilità e dipende essenzialmente dalle proprietà chimico fisiche e dalla struttura del composto di riferimento, oltre che da fattori ambientali quali pH, temperatura, composizione del biota nel terreno, umidità e presenza o assenza di ossigeno.

Un ruolo fondamentale in questo tipo di processo è svolto da microrganismi che possono operare sia in condizioni aerobiche che anaerobiche.

.4 DINAMICA IDRICA

.4.1 Infiltrazione

Quando si parla di dinamica idrica nel sistema suolo il primo processo da prendere in considerazione è l'infiltrazione dell'acqua che avviene in superficie in un terreno che può avere un certo grado di umidità (più o meno umido) come condizione iniziale.

Il processo di infiltrazione è caratterizzato da due flussi sovrapposti (Horton, Green-Ampt, Philip), uno inizialmente veloce che si riduce con l'allontanamento del fronte di avanzamento ed uno costante nel tempo (Vitali, 2018).

Si prende in considerazione il modello d'infiltrazione di Philip:

$$I = At^{1/2} + Bt \quad ; \quad v = S + bt^{1/2}$$

Dove:

- I è l'acqua infiltrata;
- v è la velocità di infiltrazione;
- A, B, S e b parametri caratteristici del terreno;

La dinamica dell'infiltrazione è notevolmente influenzata dalle caratteristiche del terreno stesso quali in particolare la tessitura che determina la forma e la velocità del fronte di avanzamento come raffigurato in figura nel caso di un'irrigazione puntuale.

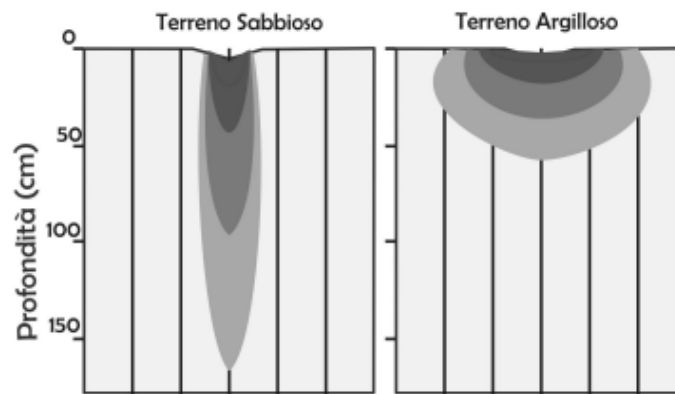


Figura 13. Forme fronte d'avanzamento in terreni a diversa tessitura (Fonte Vitali, 2018)

.4.2 Evaporazione

Il secondo processo da prendere in considerazione è quello dell'evaporazione superficiale che instaura un flusso idrico con tendenza opposta, ovvero dal basso verso l'alto, con conseguente redistribuzione dell'umidità lungo il profilo per compensare le perdite d'acqua.

.4.3 Leggi di flusso

Una volta che il fluido si trova all'interno del sistema suolo la sua dinamica è regolata da leggi differenti a seconda che il terreno si trovi in condizioni di saturazione o meno.

Un fluido che si muove all'interno di un mezzo poroso saturo segue la Legge di Darcy:

$$q = -k_{sat} \cdot \nabla \psi_t$$

Dove:

- q è la portata specifica;
- k_{sat} è la conducibilità idraulica del mezzo saturo, pari al prodotto della viscosità dinamica del fluido e della permeabilità k
- ψ_t è il potenziale idrico totale

Un terreno, tuttavia, si trova raramente in condizioni di saturazione e dunque nella maggior parte dei casi la precedente legge non può essere utilizzata per spiegare la dinamica idrica nel suolo.

La soluzione per terreni insaturi è stata proposta da Buckingham (1907) ponendo il coefficiente di conducibilità in funzione dell'umidità:

$$q = -k(\theta) \cdot \nabla \psi_t$$

Questa relazione prende il nome di *legge Darcy-Buckingham* e richiede la conoscenza della curva di ritenzione e quindi della relazione tra conducibilità e potenziale idrico.

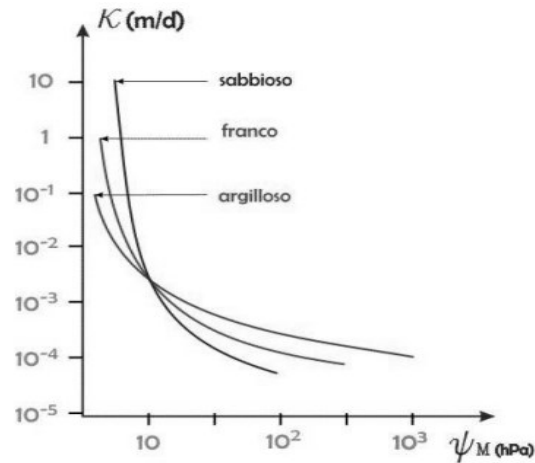


Figura 14. Relazione tra conducibilità e potenziale idrico per 3 diversi terreni (Fonte Molfetta e Sethi, 2012)

.5 DISERBO CHIMICO

.5.1 Storia del diserbo chimico: dal 900 ad oggi

L'utilizzo di prodotti chimici di sintesi per la lotta alle malerbe risale ai primi anni del '900 quando in Europa trovò diffusione l'acido solforico per il controllo di infestanti nei cereali e in alcune colture orticole, ma che ben presto diventò noto per la sua scarsa selettività e la difficoltà di distribuzione (A. Ferrero et al, 2010). In contemporanea nello stesso periodo in America veniva sperimentato e trovò largo impiego l'arsenito di sodio (Bolley, 1908) quale diserbante per il controllo di infestanti, nonostante ne fosse stata riconosciuta l'elevata tossicità.

Proprio all'americano Bolley vengono inoltre riconosciute le prime indicazioni circa l'uso di sali di metalli pesanti e di composti inorganici come erbicidi per contatto fogliare nei cereali (Zimdahl, 1999). Un esempio di tali composti è rappresentato dal borace (tetraborato di sodio, 1926) e dai borati in generale che furono largamente utilizzati soprattutto nel nostro continente.

Il primo erbicida organico, il DNOC (dinitro-orto-cresolo), vede la sua comparsa nel 1932 (Pastac-Truffaut, 1932) sotto il nome commerciale di Dinoseb. In Italia il DNOC fu l'unico diserbante commercializzato prima del 1950 (Zanin e Catizone, 2003).

È proprio nel 1950 che in Italia venne introdotto per il diserbo del riso il noto 2,4-D, un erbicida fenossiderivato scoperto da Pokorny nel 1940 attraverso lo studio dei regolatori di crescita presenti nelle piante. Nella prima metà degli anni Cinquanta il suo utilizzo fu esteso anche su frumento, orzo e segale in Italia, mentre è da ricordare il suo utilizzo da parte dell'esercito americano per finalità belliche.

Sempre nella prima metà del Novecento è possibile affermare la nascita dell'era chimica dell'agricoltura con l'introduzione e l'impiego di diversi composti chimici su ampia scala, tra cui MCPA (prossimo al 2,4-D), il Propham e il Clorpropham (entrambi carbammati).

In Italia, tuttavia, la transazione verso l'utilizzo di diserbanti chimici come alternativa alle lavorazioni tradizionali fu piuttosto lenta a causa della scarsa disponibilità dei prodotti, alle limitazioni tecnologiche, ai numerosi dubbi relativi alla loro convenienza economica e al largo impiego di manodopera a costi contenuti, tanto che al 1960 la superficie diserbata chimicamente risultava inferiore al 10% del totale.

A partire dagli anni Sessanta, noti come periodo della ripresa economica, l'Italia riuscì a recuperare il ritardo rispetto agli altri paesi nel settore del diserbo in risposta alle necessità di attuare pratiche più efficaci e competitive. Vennero così commercializzate molecole erbicide innovative quali i prodotti tiazinici e diazinici tra cui ricordiamo l'atrazina. Tuttavia, a fianco della più ampia diffusione di questi composti è in questo periodo che inizia a diffondersi una sensibilità collettiva riguardo ai rischi per l'uomo e l'ambiente. A tal proposito si cita la denuncia sull'uso indiscriminato del DDT ad opera di Rachel Carson e contenuta nel libro *Silent spring* (1962).

Dalla metà degli anni Sessanta il numero di erbicidi commercializzati aumentò esponenzialmente fino ad arrivare al 1973, anno dell'introduzione commerciale del glifosato (in Italia dal 1977), ovvero l'erbicida che sarebbe diventato il più impiegato a livello mondiale.

L'industria chimica doveva tuttavia rispondere alle numerose pressioni esercitate dall'opinione pubblica riguardo ai rischi per l'ambiente e l'uomo e le sempre più severe restrizioni imposte da una legislazione europea in continua evoluzione. In

particolare si osservarono la comparsa di flore di sostituzione e fenomeni di resistenza agli erbicidi con il risultato che, se all'inizio degli anni Sessanta nel mais era sufficiente un solo intervento con atrazina per avere il controllo sulle infestanti, dieci anni dopo si rendevano necessarie miscele tra più diserbanti e trattamenti aggiuntivi con prodotti ormonici in post-emergenza (Zanin e Catizone, 2003).

Fu così che negli anni Ottanta videro la comparsa sul mercato i primi composti della famiglia degli imidazolinoni, il cui successo fu dovuto al meccanismo d'azione innovativo sull'inibizione enzimatica, al favorevole profilo ecotossicologico e all'elevata efficacia. A questi seguirono altri erbicidi con lo stesso meccanismo d'azione quali trichetoni, isossazoli e solfonilamidi.

Nel nuovo millennio la tendenza di commercializzazione degli erbicidi si è ridotta e l'attenzione si è spostata verso altri metodi di lotta alle infestanti, come l'impiego di erbicidi abbinato a colture transgeniche rese resistenti agli stessi, basti pensare tra i tanti casi a quello delle colture Roundup Ready (Monsanto).

.5.2 Il Glifosato

Il glifosato è il termine comune per indicare N-(phosphonomethyl) glycine, un pesticida facente parte alla classe degli erbicidi organofosfati (acido fosfonico) non selettivi (Lu et al., 2020).

Il peso molecolare del composto è di $169,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ che all'aspetto si presenta come una polvere cristallina bianca il cui pH in soluzione acquosa all'1% è di 2,5.

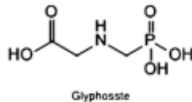
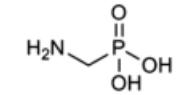
Nome comune	Glifosate	AMPA
Nome IUPAC	N-fosfometilglicina	Acido aminometilfosfonico
formula chimica	C ₃ H ₈ NO ₅ P	CH ₆ NO ₃ P
struttura chimica	 <p style="text-align: center;">Glyphosate</p>	 <p style="text-align: center;">aminomethylphosphonic acid</p>
numero CAS	1071-83-6 (acido)	1066-51-9
peso molecolare	169.09 g mol ⁻¹	111.04 g mol ⁻¹
stato fisico e colore	polvere cristallina. Bianca	polvere cristallina. Bianca
punto di fusione	200° - 230 °C	120° C
solubilità in acqua	10,0 – 15,7 mg l ⁻¹ a 25 °C	
coefficiente di ripartizione		
ottanolo/acqua	da -4.59 a -1.70	
emivita	7 – 142 giorni (in acqua)	76 -240 giorni (nel suolo)

Tabella 3. Proprietà fisiche e chimiche della molecola di glifosato e del suo primario metabolita AMPA (Fonte Annett et al., 2014)

Il glifosato è stato per la prima volta sintetizzato nel 1950 da una piccola casa farmaceutica svizzera, senza però essere testato per i suoi effetti erbicidi. Venne brevettato come pesticida solamente nel 1970 ad opera dei chimici John e Franz della Monsanto (Duke and Powles, 2008). A partire dalla sua commercializzazione nel 1971 con il nome commerciale Roundup® (RU) è divenuto l'erbicida più utilizzato a livello globale grazie all'elevata efficacia della molecola, al suo basso costo e al suo profilo tossicologico storicamente considerato sicuro. Si stima che attualmente questo composto costituisce circa il 25% del mercato mondiale degli erbicidi (Ferrero et al, 2018).

Si tratta di un composto che per essere assorbito dalle piante viene formulato con sostanze tensioattive (ammine polietossilate POEA) che aumentano l'adesione alla superficie fogliare in quanto dato il suo basso peso molecolare e l'elevata solubilità riscontra difficoltà a penetrare nei tessuti delle maggior parte delle piante che presentano una cuticola idrofoba (Annett et al., 2014). Una volta penetrato nei tessuti vegetali essendo un erbicida di tipo sistemico viene veicolato in tutta la pianta attraverso il floema e il meccanismo d'azione consiste nell'inibizione dell'enzima 5-enolpiruvyl-shikimate-3-fosfato sintasi (EPSPS) che

presiede alla biosintesi degli amminoacidi aromatici triptofano, tirosina e fenilalanina nonché delle vitamine acido folico e menachinone (Duke and Powles, 2008). La conseguenza di questo processo è la ridotta sintesi proteica e l'inibizione della divisione cellulare con conseguenti blocco della crescita vegetale e necrosi fogliare. La rapidità d'azione è strettamente correlata alla sensibilità della pianta nei confronti di tale composto e può variare da pochi giorni fino ad un paio di settimane per ottenere gli effetti ricercati. La sua efficacia dipende dalle dosi utilizzate e generalmente la maggior parte dei formulati commerciali hanno una concentrazione di 360g/L di sostanza attiva con dosi d'impiego tra 1 a 10 L/ha (Ferrero et al, 2018).

Specie infestante	Dose di formulato (L/ha)	Specie infestante	Dose di formulato (L/ha)
<i>Abutilon theophrasti</i>	1,5	<i>Phragmites australis</i>	8
<i>Agropyron repens</i>	4	<i>Poa annua</i>	3
<i>Alisma plantago-aquatica</i>	6	<i>Polygonum aviculare</i>	6
<i>Alopecurus myosuroides</i>	1,5	<i>Polygonum convolvulus</i>	10
<i>Amaranthus retroflexus</i>	1,5	<i>Polygonum persicaria</i>	3
<i>Ambrosia artemisiifolia</i>	5	<i>Portulaca oleracea</i>	3
<i>Anagallis arvensis</i>	1,5	<i>Raphanus raphanistrum</i>	3
<i>Artemisia</i> spp.	8	<i>Rumex</i> spp.	6
<i>Avena fatua</i>	3	<i>Senecio vulgaris</i>	1,5
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	2	<i>Setaria</i> spp.	2
<i>Chenopodium album</i>	1,5	<i>Sinapis arvensis</i>	1,5
<i>Cirsium arvense</i>	5	<i>Solanum nigrum</i>	3
<i>Convolvulus arvensis</i>	10	<i>Sonchus arvensis</i>	5
<i>Coryza canadensis</i> *	3	<i>Sorghum halepense</i>	5
<i>Cynodon dactylon</i>	9	<i>Stellaria media</i>	1,5
<i>Cyperus</i> spp.	6	<i>Taraxacum officinale</i>	6
<i>Echinochloa crus-galli</i>	2	<i>Trifolium</i> spp.	5
<i>Galinsoga parviflora</i>	2	<i>Tussilago farfara</i>	5
<i>Geranium</i> spp.	4	<i>Typha latifolia</i>	8
<i>Hordeum murinum</i>	1,5	<i>Urtica dioica</i>	8
<i>Lamium purpureum</i>	2	<i>Veronica persica</i>	3
<i>Matricaria chamomilla</i>	2	<i>Xanthium strumarium</i>	3
<i>Mercurialis annua</i>	3		

*presenza di popolazioni resistenti

Tabella 4. Dosi di glifosato (formulato commerciale con concentrazione di 360 g/L di s.a.) necessarie al controllo di differenti malerbe (Fonte Ferrero et al., 2018)

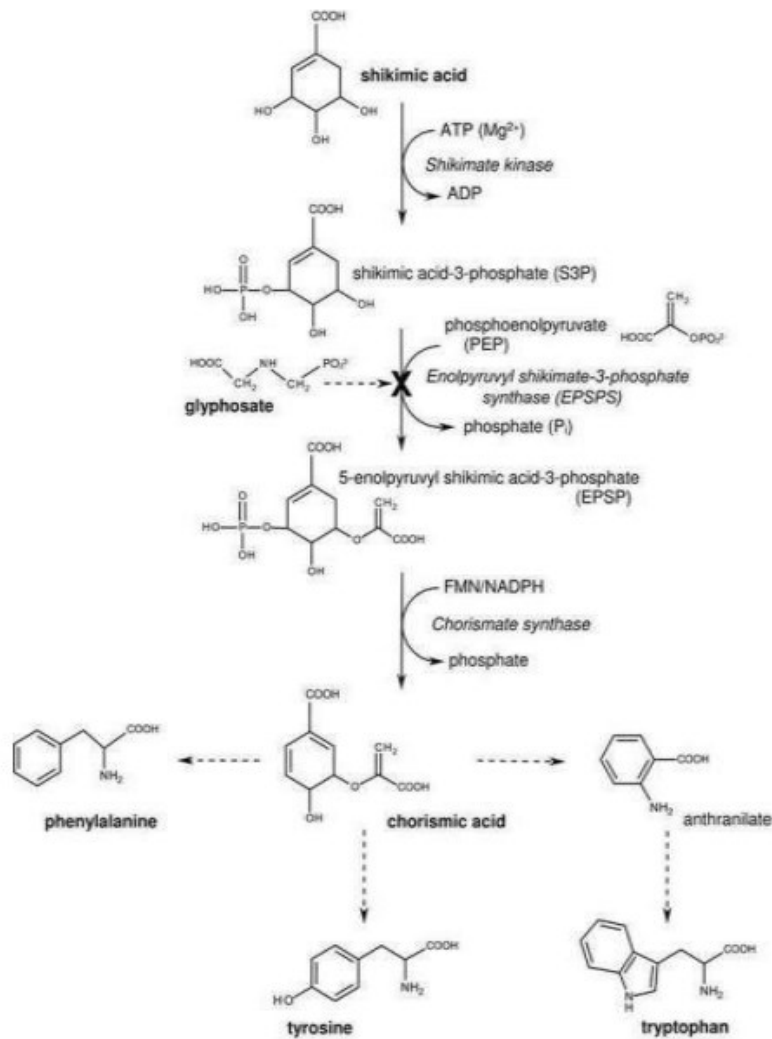


Figura 15. Via dello Shikimato che porta alla formazione degli amminoacidi aromatici e inibizione dell'EPSPS da parte del glifosato (Fonte Pollegioni et al., 2011)

Durante la sua azione all'interno dei tessuti vegetali il glifosato non è degradato, ma questo cambia se prendiamo in considerazione la sua dinamica all'interno del suolo dove viene facilmente assorbito e degradato da microrganismi dapprima in prodotti organici, tra i quali il suo principale metabolita AMPA (acido aminometilfosfonico; CAS n. 1066-51-9) e acido gliossilico successivamente scomposti in acqua, ammoniaca e CO₂. Esiste anche una seconda via di degradazione meno frequente del composto che coinvolge batteri specializzati che metabolizzano il glifosato in fosfato inorganico e sarcosina, quest'ultima convertita ulteriormente in glicina (Dick e Quinn, 1995).

Di seguito vengono riportate le principali vie di degradazione del glifosato ed i prodotti di biodegradazione.

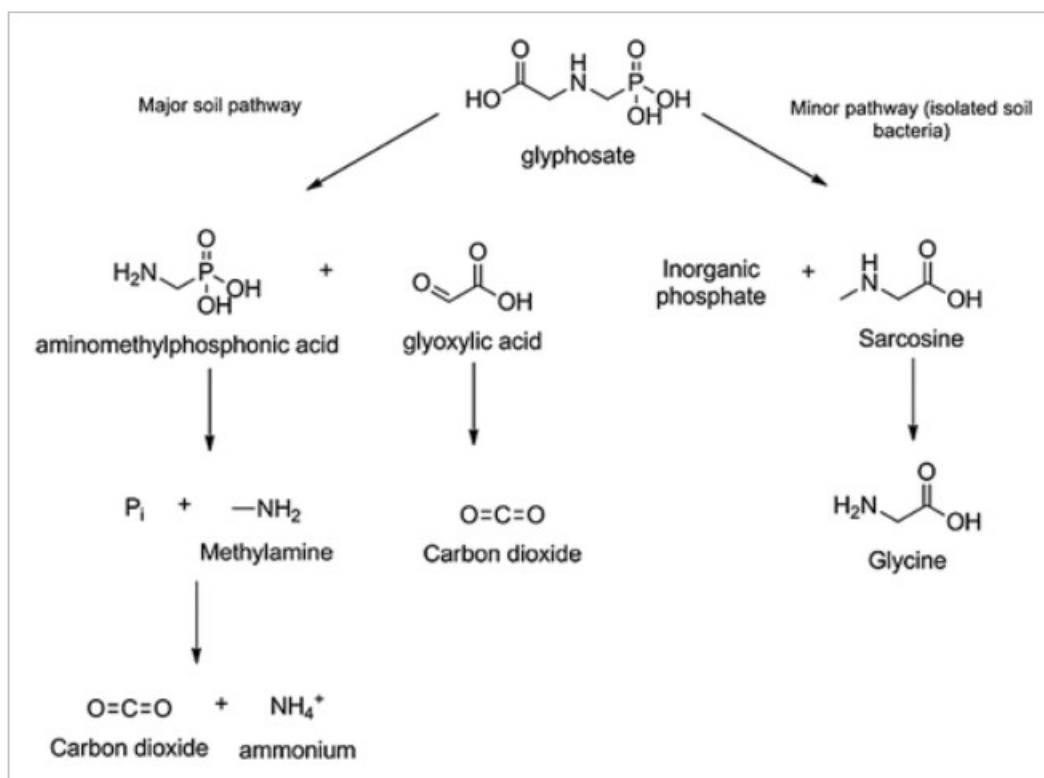


Figura 16. Via di degradazione primaria e alternativa del glifosato da parte dei batteri del suolo (Fonte Annett et al., 2014)

In letteratura viene riportata un'emivita del glifosato nel suolo tra 2 e 142 giorni (Giesey et al., 2000; WHO et al., 1994).

.5.3 Dinamica del glifosato nel suolo

Avendo una solubilità elevata compresa tra 10-15,7 mg l⁻¹ a 25 °C il glifosato può disperdersi facilmente negli ambienti acquatici, tuttavia la sua tendenza è quella di legarsi strettamente alle particelle del suolo (in particolare argilla e ossidi di ferro e alluminio) a seconda del pH, della struttura del suolo e dei livelli di fosfato (Annett et al., 2014). In particolare, le concentrazioni di fosfato influenzano notevolmente la capacità del glifosato di essere adsorbito in quanto entrambi competono per gli stessi siti superficiali (Coupe et al., 2012), mentre l'adsorbimento diminuisce all'aumentare del pH del suolo a causa dell'incremento della carica negativa. Sebbene il glifosato mostri una forte tendenza ad essere

adsorbito nel terreno (K_d pari a 209.4 mL/g, fonte IUPAC) e di conseguenza il rischio di lisciviazione sia considerato basso, alcuni studi accertano l'inquinamento delle acque sotterranee (Kjær et al. 2003; Vereecken 2005). È infatti ben noto come la macroporosità e le fratture presenti nel terreno possano influenzare notevolmente le dinamiche di trasporto dei pesticidi nel suolo rappresentando una via preferenziale verso le acque sotterranee, specialmente in concomitanza con forti precipitazioni (Flury, 1996). Un secondo meccanismo di trasporto per questa classe di composti è da associare a particelle colloidali mobili (trasporto colloidale) quali argilla e s.o. che possono fungere da trasportatori di inquinanti fortemente assorbenti all'interno della soluzione acquosa.

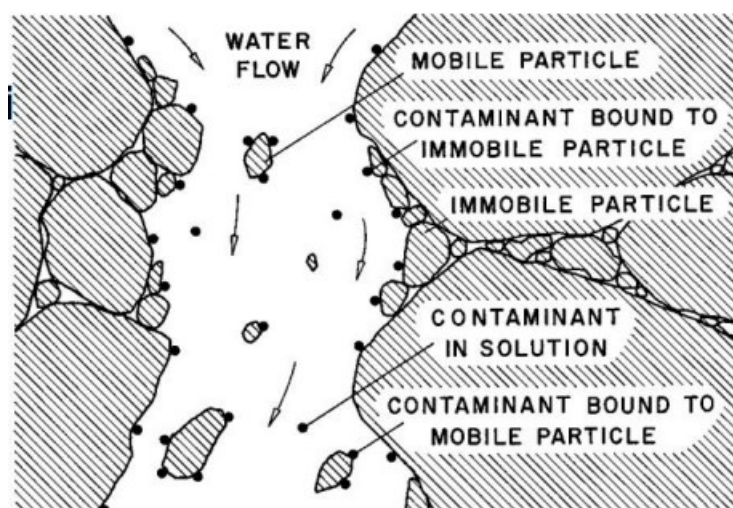


Figura 17. Trasporto colloidale di soluti (Fonte Environ. Sci. Technol., 1996)

Un ulteriore approfondimento deve essere fatto riguardo all'influenza che può avere l'adozione di pratiche agricole conservative rispetto a quelle tradizionali sulle dinamiche del glifosato nel terreno. È stato dimostrato che pratiche conservative (CA) che preservano la struttura del suolo, possono portare a una maggior continuità della macroporosità con conseguenti flussi preferenziali e un maggior rischio di lisciviazione (Mencaroni et al., 2023) rispetto alle pratiche convenzionali, specialmente in presenza di acque sotterranee poco profonde. Discorso contrario vale per il suo principale metabolita AMPA che possiede una mobilità del suolo significativamente superiore e che è stato rilevato nelle acque

superficiali con frequenza crescente. Questo prodotto possiede un'emivita da 60 a 240 giorni nel suolo (Battaglin et al., 2014).

Secondo il rapporto ISPRA 2018 nel 2016 il glifosato è stato rilevato in circa il 47% dei 458 punti di campionamento delle acque superficiali, mentre l'AMPA è risultato presente in circa il 68% dei punti monitorati.

Nel contesto territoriale di riferimento della presente tesi è stato osservato in differenti agroecosistemi che il movimento del glifosato è fortemente dipendente dalle caratteristiche strutturali e peculiari del suolo che ne determinano un possibile rapido movimento verso la falda, sebbene in quantità ridotte e nonostante un elevato adsorbimento verso la fase solida. Gli studi condotti recentemente in bassa pianura veneta dimostrano come già pochi giorni dopo la distribuzione il glifosato sia rintracciabile alle profondità di almeno 60 cm (Mencaroni et al., 2023), di fatto by-passando lo strato superficiale sia in sistemi gestiti secondo pratiche convenzionali che in sistemi di agricoltura conservativa. Simili dinamiche sono state osservate anche in suoli di alta pianura trevigiana coltivati a vigneto e prato permanente (Mencaroni et al., 2022), nonostante si siano nel contempo osservati tempi di dissipazione relativamente rapidi e uniformi, rispetto alla variabilità dei dati di letteratura (Borggaard and Gimsing, 2008) compresi tra $DT_{50} = 28$ e $DT_{50} = 43$ giorni presso i territori di Conegliano e Valdobbiadene. Per contro AMPA aveva tempi di dissipazione compresi tra 42 e 92 giorni, ma non è stato ritrovato in profondità in quanto caratterizzato da un maggior adsorbimento.

.5.4 Glifosato: il dibattito legislativo

Riguardo all'aspetto tossicologico ed eco-tossicologico, il glifosato, è da anni al centro di un acceso dibattito che riguarda in particolar modo la cancerogenicità della molecola. Nel 2012 è stato avviato, secondo le normative europee Dir. 91/414 CEE e Reg (CE) 1107/2009, un processo di revisione periodica in conclusione del quale (2015) l'EFSA (European Food Safety Authority) ha dichiarato l'improbabile rischio cancerogeno per questo composto. Sempre nel 2015 la IARC (Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro) ha classificato lo stesso composto come "potenzialmente cancerogeno per l'uomo" (gruppo 2A,

IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, 2017) (Ferrero et al, 2018). In questo periodo si è acceso un intenso dibattito politico e pubblico che ha coinvolto l'interesse di milioni di cittadini europei e che riguarda, oltre alla dibattuta cancerogenicità del composto, anche il frequente rilevamento nelle acque superficiali del glifosato e del suo metabolita AMPA conferendo loro il potenziale di alterare la fisiologia degli organismi acquatici (Annet et al., 2014). Nel 2017 l'ECHA, in seguito alla differenza di pareri tra EFSA e IARC, ha comunicato il suo parere alla Commissione europea classificandolo come sostanza non mutagena con conseguente rinnovo, dopo votazione favorevole a maggioranza da parte degli Stati Membri, da parte della Commissione Europea del glifosato per ulteriori 5 anni (European Commission, 2018) fino a dicembre 2023.

Il 12 luglio 2023 la Commissione Europea ha proposto un rinnovo dell'approvazione del glifosato per 10 anni rispettando determinate condizioni quali il divieto d'uso per il disseccamento del raccolto, la creazione di fasce tampone di 5-10 metri di larghezza ed il divieto d'uso in zone pubbliche come parchi e giardini. In assenza di un voto favorevole o contrario a maggioranza qualificata dei ventisette paesi membri e con l'avvicinarsi della scadenza prevista per il 15 dicembre, la Commissione Europea in data 16 novembre 2023 ha annunciato il rinnovo decennale dell'approvazione del glifosato nell'Unione Europea.

.6 Modelli idrologici

Poiché il suolo è un sistema complesso caratterizzato da una moltitudine di processi e proprietà che regolano i processi di trasporto sia di acqua che di soluti, negli ultimi decenni si è cercato di mettere appunto modelli capaci di risolvere in termini numerici ed in modo integrato le complesse espressioni analitiche che descrivono tali processi. L'impiego di tali modelli richiede la conoscenza delle caratteristiche idrauliche del suolo quali le funzioni di ritenzione e di conducibilità idraulica, nonché la definizione delle condizioni al contorno (Staiano, 2011).

Generalmente i modello idrologici risolvono numericamente l'equazione di Richards (Šimůnek e van Genuchten, 2008) ottenuta dalla combinazione della legge di Darcy con l'equazione di continuità per descrivere il flusso idrico in un mezzo insaturo come il suolo:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S(z, t)$$

Per risolvere l'equazione di Richards attraverso metodi di analisi numerica è necessario che siano specificate le appropriate condizioni al contorno e iniziali descritte come segue:

$$h = h_i(z) \text{ at } -G \leq z \leq 0, t = 0$$

$$-K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) = E(t) \text{ at } z = 0, t > 0$$

$$\frac{\partial h}{\partial z} = 0 \text{ at } z = -G, t > 0$$

Dove:

- θ è il contenuto idrico del suolo ($L^3 L^{-3}$)
- K è la conducibilità idraulica ($L T^{-1}$)
- h è la pressure head (L , altezza della colonna d'acqua sopra al punto di misura)
- t è il tempo (T)
- z è la coordinata spaziale verticale
- h_i è la pressure head iniziale (L)
- $E(t)$ è il tasso di infiltrazione o evapotraspirazione ($L T^{-1}$)
- G è la profondità del suolo
- S è il termine SINK di attingimento idrico radicale ($L^3 L^{-3} T^{-1}$)

Devono, inoltre, essere note le relazioni tra le diverse proprietà idrauliche del suolo che consistono nella funzione di ritenzione idrica ($\theta(h)$) (relazione tra potenziale idrico del suolo ψ e contenuto idrico θ) e nella funzione di conducibilità

idraulica ($k(h)$) relazione tra conducibilità idraulica K e potenziale idrico ψ). Queste funzioni sono fondamentali nella simulazione dei processi idrologici nella zona insatura e sono grandezze a cui i modelli in genere sono molto sensibili (Baroni et al., 2009).

Generalmente per descrivere la funzione di ritenzione idrica viene usata l'equazione di Van Genuchten (1980):

$$\theta = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases}$$

Dove:

- θ_s è il contenuto idrico a saturazione;
- θ_r è il contenuto idrico residuo;
- n è un parametro di forma descritti precedentemente;
- $m = 1 - 1/n$

La funzione di conducibilità idraulica può essere ottenuta dalla funzione di ritenzione del suolo (Mualem, 1976):

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

Dove:

- K_s è la conducibilità idrica satura (cm d-1);
- λM è un parametro di forma della curva;
- l è il parametro di connettività tra i pori (0,5);
- S_e è il grado di saturazione;

.6.1 HYDRUS-1D

Lo strumento principale utilizzato per il presente lavoro è il codice di modellazione idrologica Hydrus-1D (Simunek et al. 1999). Il software è dotato di un'interfaccia grafica per l'inserimento dei dati, la discretizzazione del profilo del suolo e la presentazione dei risultati.

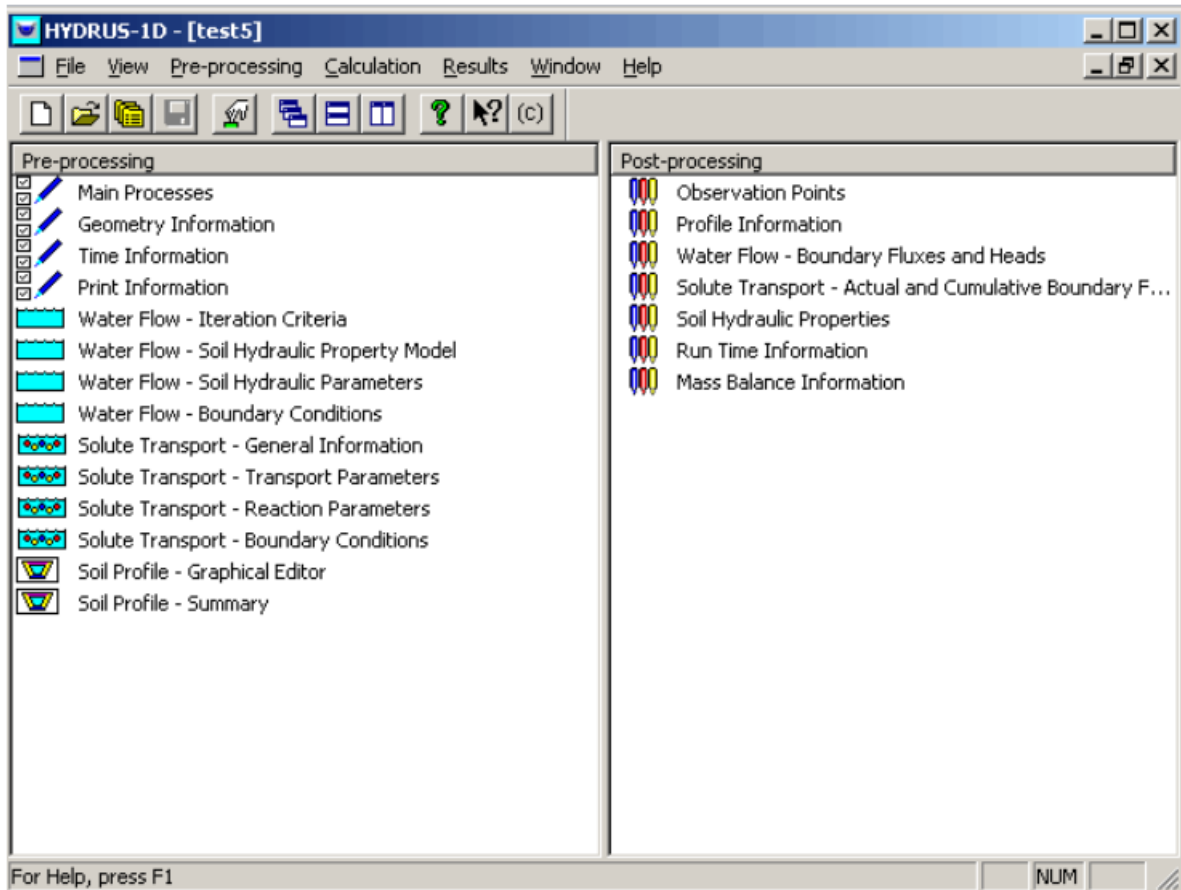


Figura 18. Interfaccia principale Hydrus- 1D

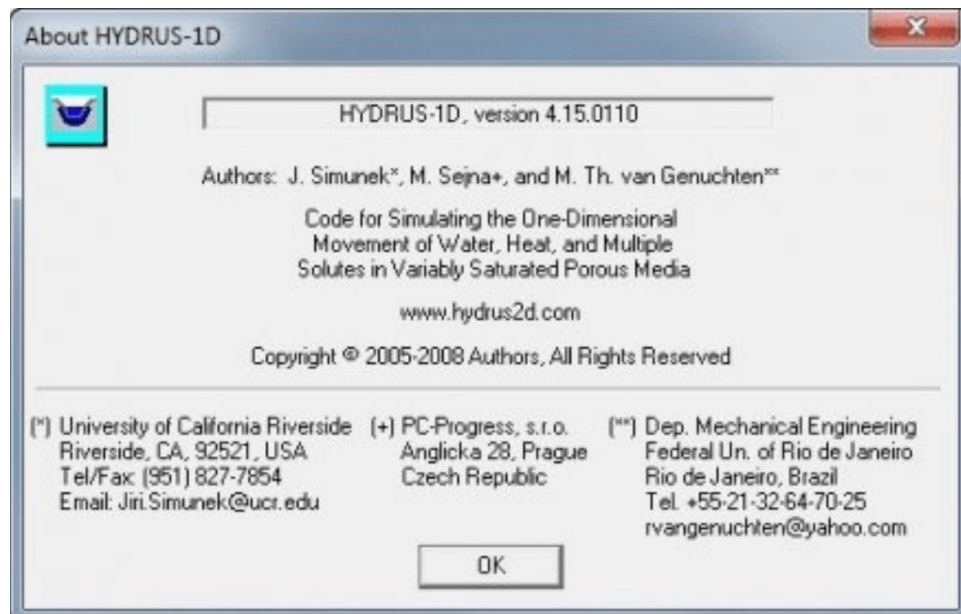


Figura 19. Riferimenti software HYDRUS- 1D

Questo strumento utilizza schemi agli elementi lineari finiti di tipo Galerkin ("Hydrus 1D — ISMC," 2008) per risolvere numericamente l'equazione di Richards, mentre le equazioni di dispersione ed advezione permettono di simulare monodimensionalmente il flusso d'acqua, di calore e di soluto, in un mezzo poroso a saturazione variabile come i suoli (saturo, insaturo o parzialmente saturo).

In particolare, l'utilizzo di questo codice permette di:

- prevedere movimento di acqua e soluti nella zona non satura;
- eseguire calcoli sul trasporto di calore;
- valutare il trasporto di anidride carbonica;
- ottenere, mediante inversione, parametri di suolo e curva di ritenzione;

L'equazione del flusso include anche un termine sink che tiene conto dell'assorbimento di acqua da parte delle radici delle piante. La crescita delle piante viene simulata per mezzo di una funzione di crescita logistica. Hydrus-1D può, inoltre, attraverso un algoritmo di ottimizzazione dei parametri di tipo Marquardt-Levenberg ottenere una stima inversa (inversione) dei parametri di trasporto e reazione idraulici e/o dei soluti nel suolo a partire da dati osservati sperimentalmente di flusso e/o di trasporto misurati (J. Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th. van Genuchten, 2013).

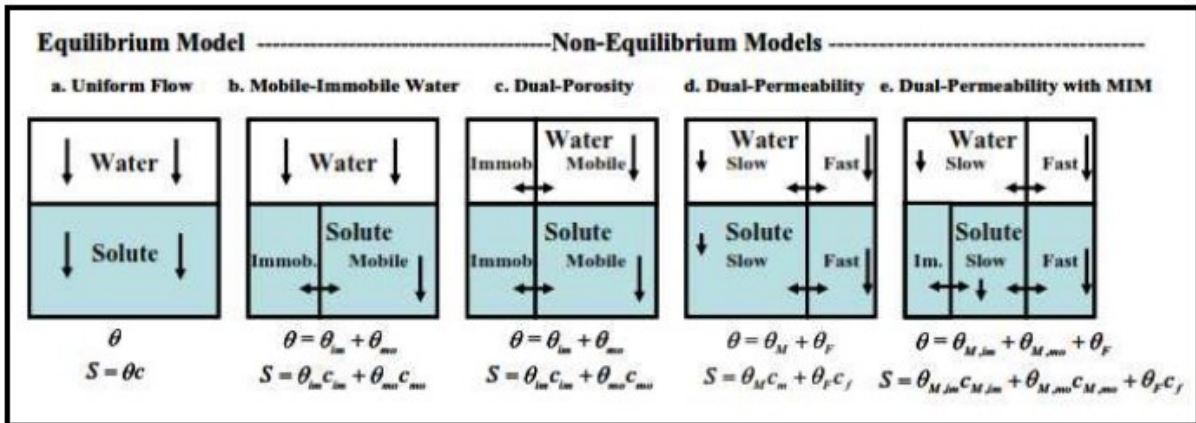


Figura 20. Rappresentazione dei diversi modelli idrologici implementabili in HYDRUS 1-D (Fonte Šimůnek, J., M. Šejna, and M. Th. van Genuchten)

Per la descrizione delle proprietà idrauliche del suolo insaturo è possibile utilizzare in Hydrus-1D modelli di equilibrio e di non equilibrio. I modelli di non equilibrio vengono spesso ricondotti a una descrizione del suolo secondo sistemi di doppia porosità - “dual porosity” o doppia permeabilità – “dual permeability”, ovvero la matrice viene suddivisa secondo due componenti differenti con proprie caratteristiche idrologiche; ciononostante, non sono escluse possibili descrizioni di movimento di soluti secondo dinamiche di non equilibrio riconducibili a modelli definiti “mobile-immobile”. Essi assumono la presenza di un suolo omogeneo (single porosity) con un flusso idrico uniforme, cui viene associata una transizione del soluto da immobile a mobile, e viceversa, che permette la descrizione di movimenti per vie preferenziali (non equilibrio) come riportato in Figura 20 (Šimůnek et al., 2003).

Il dual porosity presuppone che il suolo sia costituito da due regioni interagenti, una associata ai macropori o al sistema di fratture (vie preferenziali) definita regione mobile, e una comprendente micropori all’interno degli aggregati del suolo o della matrice rocciosa definita regione immobile. In quest’ultima non vi è flusso idrico, il quale si presenta esclusivamente nella regione mobile (Šimůnek et al., 2003).

Il modello a doppia permeabilità, a differenza del modello a doppia porosità, presuppone che vi sia flusso d’acqua anche all’interno della matrice e che il suolo sia costituito da due regioni interagenti, una associata ai macropori o al sistema

di fratture (vie preferenziali), e una comprendente micropori all'interno degli aggregati del suolo o della matrice rocciosa.

Nel presente lavoro è stato implementato il modello a doppia permeabilità [Gerke e van Genuchten 1993] che attraverso una forma mista dell'equazione di Richards descrive il flusso d'acqua all'interno delle fratture e nel dominio della matrice (macro e micropori). Lo stesso approccio vale per i soluti attraverso l'equazione convezione-dispersione che descrive il trasporto sia nelle fratture che in matrice. Questo modello permette dunque di descrivere il flusso preferenziale che avviene in mezzi strutturati come il suolo e si potrebbe rivelare dunque utile per descrivere in movimento di glifosato nel suolo. Infatti, in studi precedenti è stata ben descritta l'idrologia di suoli differenti, ma nello stesso tempo la dinamica di movimento preferenziale osservata sperimentalmente non era stata descritta in maniera soddisfacente dai modelli più semplici che erano stati utilizzati (Maschio, 2019).

L'equazione mista di Richard applicata a ciascuna delle due regioni di pori è la seguente:

$$\frac{\partial \theta_f(h_f)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K_f(h_f) \left(K_{ij,f}^A \frac{\partial h_f}{\partial x_j} + K_{iz,f}^A \right) \right] - S_f(h_f) - \frac{\Gamma_w}{w}$$

$$\frac{\partial \theta_m(h_m)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K_m(h_m) \left(K_{ij,m}^A \frac{\partial h_m}{\partial x_j} + K_{iz,m}^A \right) \right] - S_m(h_m) + \frac{\Gamma_w}{1-w}$$

Dove:

- f e m si riferiscono ai diversi domini di frattura e matrice
- w è il rapporto tra i volumi del macroporo o delle fratture ed il volume totale del suolo
- θ è il volume totale d'acqua
- h è il potenziale idrico
- S è il termine SINK riferito al sequestro di acqua da parte delle radici delle piante
- t è il tempo
- Γ_w è il tasso di trasferimento d'acqua da macropori/fratture a micropori
- k è la funzione di conducibilità idraulica insatura

Analogamente, per il trasporto di soluto sono usate equazioni di advezione-dispersione per il trasporto sia nella regione della frattura che in quella della matrice:

$$\frac{\partial \theta_f c_f}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta_f D_{ij}^f \frac{\partial c_f}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial q_{f,i} c_f}{\partial x_i} - \phi_f - \frac{\Gamma_s}{w}$$

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta_m D_{ij}^m \frac{\partial c_m}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial q_{m,i} c_m}{\partial x_i} - \phi_m + \frac{\Gamma_s}{1-w}$$

Dove:

- f e m si riferiscono ai diversi domini di frattura e matrice
- c e s sono le concentrazioni di soluto nella fase liquida e solida
- q la densità di flusso volumetrico
- ρ è la bulk density
- Γs rappresenta il trasferimento di soluto tra la frattura e la matrice
- φ è il termine sink per il soluto che comprende i processi di degradazione di primo ordine e l'uptake radicale.

Tra i modelli che possono essere implementati abbiamo il modello di Van Genuchten, il modello di Brook and Corey ed il modello di Vogel and Cislervà. Il Van Genuchten in particolare è quello che permette di simulare al meglio numerosi tipi di suolo a differenza degli altri che si applicano a casi più specifici quali granulometrie medie e grossolane o suolo vicino a saturazione (Testoni and De salve, 2012).

Per le simulazioni è opportuno definire condizioni al contorno legate alle condizioni atmosferiche, nonché le condizioni iniziali riferite al contenuto idrico o alla pressure head.

Hydrus incorpora anche il fenomeno di isteresi precedentemente descritto utilizzando opportuni modelli empirici introdotti da Scott et. Al [1983] e Kool and Parker [1987].

Può essere inoltre introdotto nel modello di flusso d'acqua anche il fenomeno di evapotraspirazione, ovvero l'acqua che dal terreno è trasferita all'atmosfera per effetto dell'evaporazione e della traspirazione attraverso le piante. In Hydrus-1D

sono presenti due modelli evaporativi, quello di Penman-Monteith e quello di Hargreaves.

Per quanto riguarda il trasporto di soluti Hydrus-1D assume che questi siano trasportati per convezione e dispersione nella fase liquida e per diffusione in quella gassosa (Testoni and De salve, 2012). Il trasporto di soluti monodimensionale è descritto da equazioni differenziali che integrano i coefficienti dei singoli fenomeni di trasporto e di reazione (Šimůnek et al., 2008).

2. OBIETTIVO DELLA TESI

Partendo da dati sperimentali riguardanti umidità del suolo e la concentrazione di glifosato precedentemente raccolti in sistemi lisimetrici presso l'Azienda Agraria Sperimentale "L. Toniolo" dell'Università di Padova di Legnaro, si è posto l'obiettivo di calibrare e testare la bontà di differenti modelli numerici di tipo idrologico nel descrivere il movimento di glifosato in agroecosistemi caratterizzati da falda ipodermica. Lo studio ha permesso quindi di identificare, sia il modello più adatto nella descrizione delle osservazioni sperimentali, sia alcune delle sue variabili forzanti che governano il destino ambientale di glifosato nella bassa pianura veneta.

3. MATERIALI E METODI

.7 Descrizione sito sperimentale

Nel presente lavoro sono stati utilizzati e simulati i dati raccolti precedentemente da 8 lisimetri situati presso l'Azienda Agraria Sperimentale "L. Toniolo" di Legnaro (5°21' N; 11°57' E, 8 m s.l.m.). Tali lisimetri hanno una profondità di 150 cm, 1 m² di area superficiale e presentano un sistema di controllo del drenaggio costituito da un tubo di scarico (pendenza 1‰) che connette il fondo a imbuto del lisimetro a un tubo esterno dotato di valvola idraulica e a un piezometro che, mediante il principio dei vasi comunicanti, permette l'impostazione dell'altezza di falda al fine di poter simulare diverse condizioni di campo, quali la presenza di falda ipodermica o il drenaggio libero (Cavasso, 2022). Questo sistema di controllo ha permesso di regolare l'altezza della falda su due livelli a 60 e 120 cm con un'oscillazione massima di ± 10 cm dal piano campagna al fine di confrontare l'influenza delle diverse altezze rispetto alle dinamiche idriche e dei soluti.

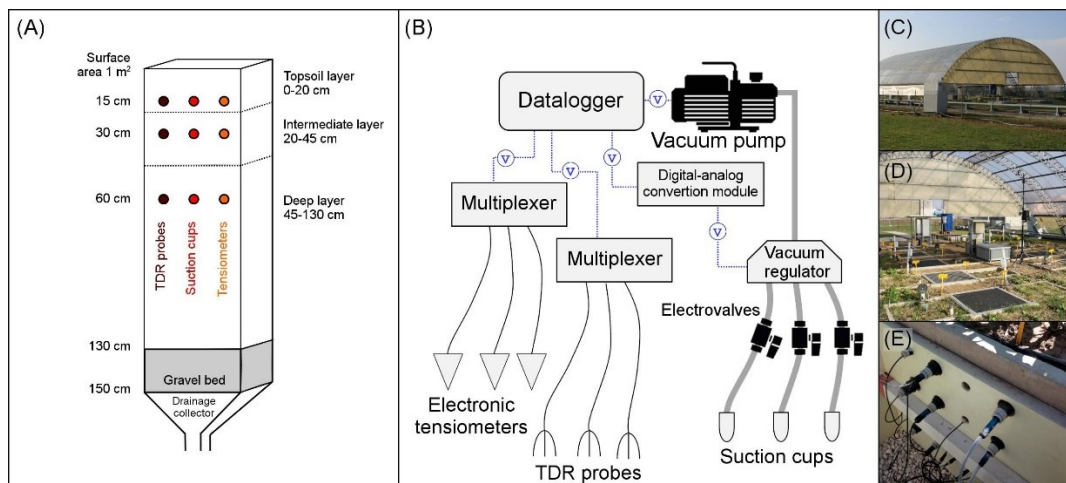


Figura 21 Rappresentazione del sito sperimentale (Fonte Mencaroni et al, 2021)

I lisimetri sono riempiti con terreno prelevato dall'azienda sperimentale, ovvero un suolo Fluvi-Calcaric Cambisol rappresentativo di gran parte della bassa pianura veneta (Dal Ferro et al., 2016) al fine di preservare gli orizzonti del suolo originali e il fondo è riempito con uno strato di ghiaia di 15 cm di spessore con

l'obiettivo di facilitare il drenaggio dell'acqua e prevenire il dilavamento di terreno (Mencaroni et al, 2021).

Ogni lisimetro presenta un sistema di monitoraggio automatizzato costituito da coppe porose (SPE-20, UMS GmbH, Monaco – Germania) azionate da una pompa a vuoto per campionare la soluzione circolante, da tre tensiometri posizionati alla profondità di 15, 30 e 60 cm per la misura del potenziale matriciale (sonde T4e, UMS GmbH, Monaco - Germania) e da tre sonde CS635 TDR (Time Domain Reflectometry) (Campbell Scientific Inc., Lincoln Nebraska – USA) per la stima del contenuto volumetrico d'acqua. È inoltre presente una copertura mobile automatizzata per controllare i flussi d'acqua sui lisimetri e una stazione meteorologica (Decagon Devices Inc., Pullman, WA) che permette di controllare temperatura/umidità relativa, vento e pluviometria. Tutti i dati vengono raccolti utilizzando un datalogger (Decagon Devices Inc., Pullman, WA) (Mencaroni et al, 2021).

La pluviometria è la medesima per ogni lisimetro ed è stata simulata mediante irrigazione a pioggia.

Per quanto riguarda le proprietà del suolo dei lisimetri considerati queste sono note da precedenti misure sperimentali (Cavasso, 2022):

Tesi	Profondità	Tessitura %			%	%	dS/m		
	cm	Sabbia	Limo	Argilla	SOC	N tot	pH	EC	K _f
CV60	0-20	26.76	56.36	16.87	1.10	0.13	7.87	256.5	22.91
	20-40	27.12	55.36	17.52	0.60	0.08	8.20	205.2	41.40
CA60	0-20	24.92	57.30	17.78	0.95	0.12	7.81	264.5	29.15
	20-40	18.99	59.88	21.13	0.60	0.08	8.15	199.5	52.83
CV120	0-20	27.18	56.36	16.47	1.10	0.14	7.67	284.5	29.67
	20-40	38.47	44.68	16.85	0.61	0.09	8.14	183.0	43.12
CA120	0-20	25.41	57.57	17.02	1.11	0.13	7.74	262.0	31.67
	20-40	22.56	58.11	19.33	0.51	0.07	8.14	179.5	49.97

Tabella 5. Proprietà suolo dei lisimetri presso il sito di Legnaro (Fonte Cavasso, 2022)

Al fine di ottenere ulteriori evidenze sperimentali riguardanti la dinamica idrica e del soluto a seconda dei diversi trattamenti colturali i lisimetri sono stati differenziati tra loro in due tipologie: agricoltura convenzionale (CV) con terreno

nudo ed operazioni simulate di erpicatura a 25 cm di profondità, e agricoltura conservativa (CA) con semina di segale (*Secale cereale* L.) e terreno non lavorato. La coltura di segale è stata devitalizzata e lasciata in superficie come residuo colturale in data 10/5/2019 tramite trattamento fitosanitario con Pantox® avente principio attivo glifosato in quantità di 4 l/ha con concentrazione di 360 g/l per una dose (Cavasso, 2022), mentre i lisimetri CV sono rimasti nudi per tutto l'esperimento.

I dati sperimentali riguardo le concentrazioni di glifosato nelle acque della soluzione circolante e nel suolo sono stati raccolti dal 14/05/2019 al 27/06/2019 mentre quelli riguardanti il contenuto di umidità, potenziale matriciale, pluviometria e livello di falda presentano un periodo temporale più lungo, ma per il lavoro è stato utilizzato preferenzialmente il periodo corrispondente alle misurazioni sul glifosato.

Tra gli otto lisimetri oggetto di analisi (2 livelli di falda x 2 sistemi colturali x 2 repliche) presenti presso l'azienda per il presente lavoro sono stati presi come riferimento 4 lisimetri al fine di simulare tutte le possibili condizioni (falda 60 o 120 cm) e sistema culturale (CV o CA). In particolare, sono stati utilizzate le seguenti combinazioni:

- Convenzionale (CV) con livello di falda a -60 cm;
- Convenzionale (CV) con livello di falda a -120 cm;
- Conservativo (CA) con livello di falda a -60 cm;
- Conservativo (CA) con livello di falda -120 cm;

Questo ha permesso non solo di confrontare diversi modelli idrologici riguardo alle dinamiche idriche e di soluto, ma anche diverse caratterizzazioni dei lisimetri che possono influenzare tali dinamiche.

Viene di seguito riportato il flusso di lavoro che è stato seguito per questa tesi al fine di rendere più agevole la comprensione dei successivi passaggi:

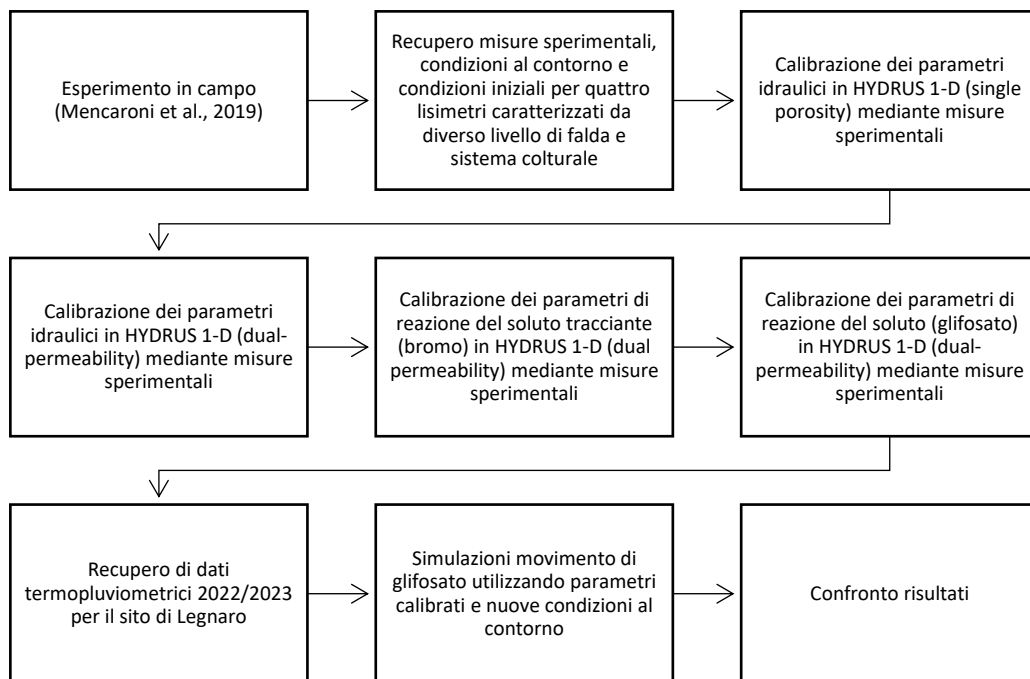


Figura 22 Flusso di lavoro

.8 HYDRUS-1D: Single porosity

Nel presente lavoro è stato utilizzato il codice HYDRUS-1D precedentemente descritto per la simulazione delle dinamiche idriche e di soluto nei quattro lisimetri con diversi sistemi colturali e livello di falda integrando i dati sperimentali precedentemente ottenuti (es., concentrazioni glifosato, umidità suolo, potenziale idrico) al fine di calibrare i parametri idraulici e di reazione del soluto per diversi modelli e di restituire scenari previsionali di flusso idrico e di movimento del glifosato.

La prima parte del lavoro consiste nell'impostazione delle condizioni al contorno (altezza di falda, pluviometria, evapotraspirazione, potenziale idrico), delle condizioni iniziali (contenuto idrico lungo il profilo, crescita radicale) e nell'esecuzione delle simulazioni al fine di ottenere una calibrazione dei parametri idraulici, da utilizzare per simulare il flusso idrico secondo un Single Porosity che prevede la descrizione delle caratteristiche di ritenzione e di conducibilità idrica del suolo secondo il modello di van Genuchten-Mualem [*van Genuchten, 1980*].

Questo modello prevede che l'intero dominio conduca l'acqua secondo l'equazione di Richards e trasporti il soluto secondo l'equazione di avvezione-dispersione. Si tratta del modello più semplice che non divide il dominio in regioni mobili e immobili. Il modello è stato impostato senza considerare l'isteresi.

Le condizioni al contorno utilizzate per tutti i lisimetri sono ricavate dalle misure e calcoli precedentemente effettuati e riguardano:

- precipitazioni (cm/giorno);
- evaporazione (cm/giorno);
- traspirazione (cm/giorno);
- altezza di falda (cm);
- approfondimento radicale (cm);

	Time [days]	Precip. [cm/days]	Evap. [cm/days]	hCritA [cm]	Transp. [cm/days]	GWL [cm]	RootDepth [cm]
1	1	0	0,395	100000	0	40,7	0
2	2	0	0,395	100000	0	40,7	0
3	3	0	0,427	100000	0	41,4	0
4	4	0	0,163	100000	0	40,7	0
5	5	3	0,303	100000	0	58,1	0
6	6	0	0,317	100000	0	54	0
7	7	0	0,3	100000	0	51	0
8	8	0	0,377	100000	0	35,5	0
9	9	0	0,405	100000	0	25,6	0
10	10	2,9	0,174	100000	0	39,4	0
11	11	0,66	0,239	100000	0	103,3	0
12	12	1	0,249	100000	0	68,3	0
13	13	0,1	0,355	100000	0	33,5	0
14	14	0,08	0,381	100000	0	35,8	0

Figura 23. Condizioni al contorno in HYDRUS-1D

La condizione iniziale riguardante il contenuto idrico lungo il profilo del suolo è stata impostata mediante interpolazione lineare su foglio Excel dei valori di umidità iniziali misurati rispettivamente a 15 cm, 30 cm e 60 cm di profondità. L'interpolazione ha permesso così di ricostruire le condizioni iniziali di umidità lungo il profilo del suolo per ciascun lisimetro.

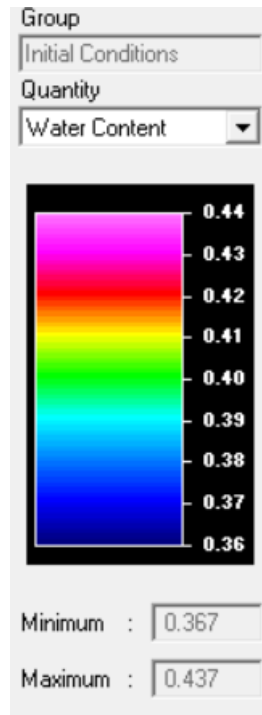


Figura 24. Condizione iniziale di contenuto idrico in HYDRUS 1-D per lisimetro CV60

Vengono di seguito riportati i valori di umidità iniziale ottenuti mediante interpolazione lineare per i singoli lisimetri, distinti tra falda -120 cm e falda -60 cm:

WC		
CM	CV120	CA120
1	0,25	0,26
15	0,26	0,31
30	0,39	0,31
60	0,42	0,42
130	0,45	0,45

Tabella 6 Valori water content iniziali per falda a -120 cm

WC		
CM	CV60	CA60
1	0,37	0,33
15	0,38	0,34
30	0,40	0,41
60	0,43	0,45
70	0,44	0,45

Tabella 7 Valori water content iniziali per falda a -60 cm

Il software permette di impostare le “geometry information”, ovvero le informazioni riguardanti la profondità del suolo (cm) e il numero di materiali in cui suddividere il profilo.

Per ogni materiale impostato dovranno essere calibrati i relativi parametri idraulici e di soluto.

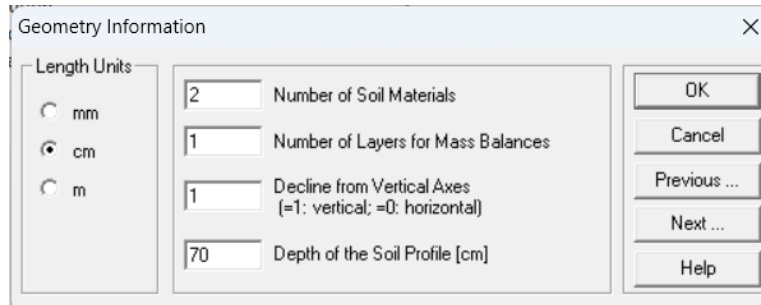


Figura 25. Geometry information in HYDRUS-1-D

Nel presente lavoro i profili di suolo sono stati suddivisi in due materiali per tutti i lisimetri al fine di rappresentare sufficientemente le diverse proprietà idrauliche che si differenziano lungo il profilo del suolo, che sono frutto di probabili differenti proprietà fisiche del suolo a seguito delle lavorazioni:

- materiale 1, da 1 a 15 cm di profondità;
- materiale 2, da 16 cm al fondo del profilo;

La lunghezza dei profili è stata impostata in modo differente a seconda del lisometro e del livello della tavola d'acqua, in particolare:

- lisimetri CV60 e CA60 profilo di 70 cm;
- lisimetri CV120 e CA120 profilo di 130 cm;

Questo ha permesso in generale di escludere dalla simulazione il profilo di suolo interessato dalla falda ipodermica.

Per quanto riguarda il modello single porosity, è stato impostato un livello di falda variabile utilizzando i dati sperimentali precedentemente ottenuti dai singoli lisimetri e quindi utilizzando come condizione al contorno sul fondo un carico variabile.

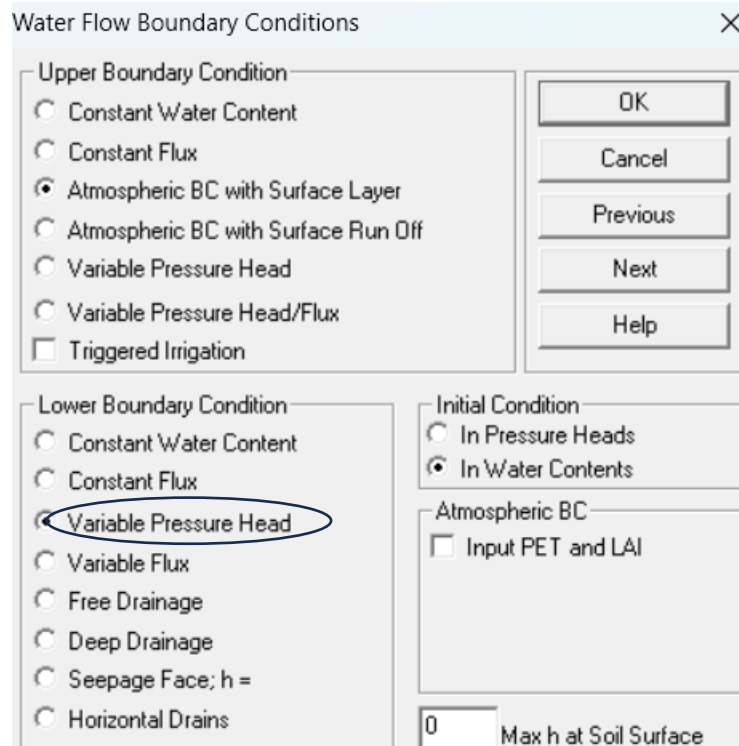


Figura 26. Condizioni al contorno di flusso idrico sul fondo in HYDRUS-1-D

Per quanto riguarda la componente radicale è stato impostato tra i processi principali da simulare l'uptake idrico da parte delle colture. Questo stress idrico è stato simulato mediante la funzione di Feddes [Feddes, 1977] che assume una distribuzione omogenea delle radici. I parametri per la funzione sono ricavati dal database interno al software e sono riferiti ad una coltura di frumento, con proprietà molto simili alla segale [Wesseling, 1991]. La distribuzione delle radici risulta così omogenea considerando una sezione orizzontale del profilo, ma varia in profondità ed è stata impostata a diminuire a partire dalla superficie del profilo con un intervallo tra 0,5 e 1.

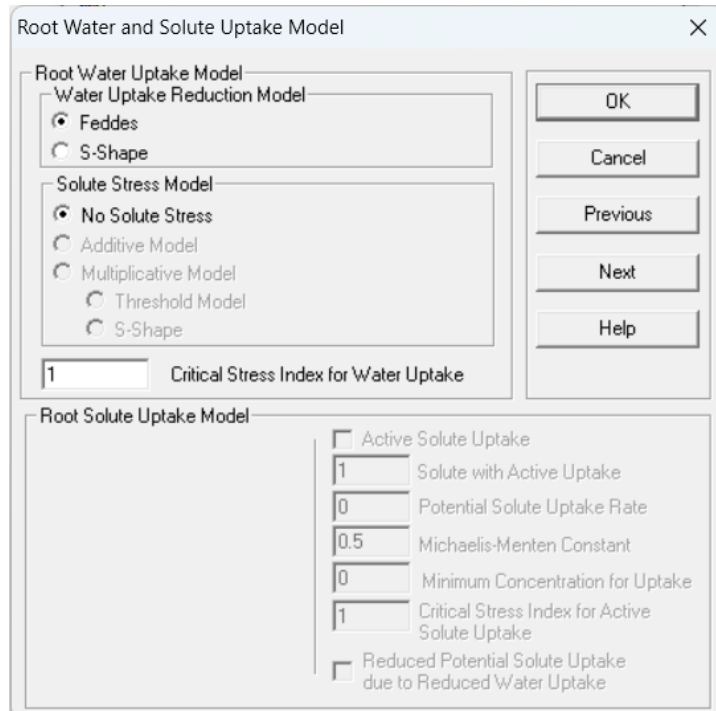


Figura 27 Modelli di assorbimento radicale per acqua e soluto in HYDRUS-1-D

Lungo il profilo del suolo sono stati collocati i punti di osservazione che corrispondono ai punti in cui sono state effettuate le misure sperimentali mediante il sistema di monitoraggio automatizzato dei singoli lisimetri.

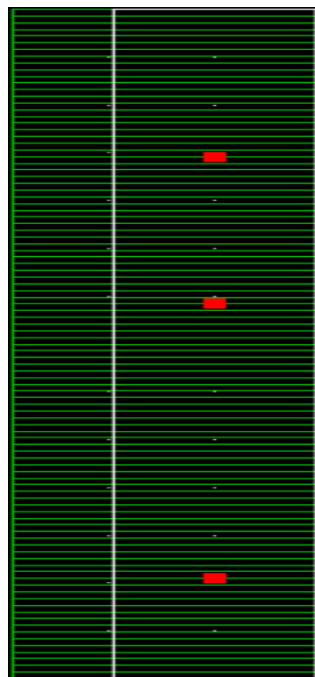


Figura 28. Punti di osservazione rispettivamente a 15 cm ,30 cm e 60 cm in HYDRUS-1-D

I punti di osservazione (position) sono collocati rispettivamente a 15 cm, 30 cm e 60 cm di profondità. Ad ognuno di questi punti corrispondono una serie di misure sperimentali fondamentali sia per ottenere, attraverso un algoritmo di ottimizzazione dei parametri di tipo Marquardt-Levenberg, una stima inversa (inversione) dei parametri di trasporto e reazione idraulici e/o dei soluti nel suolo, sia per confrontare i risultati grafici simulati ottenuti con HYDRUS-1D con i valori reali misurati. Questi valori sperimentali (Y) sono stati inseriti all'interno di "Data for inverse Solution" dove sono codificati da un valore numerico (type) ed ordinati secondo la scala temporale di misura (X).

	X	Y	Type	Position	Weight
1	1	0,379	2	1	1
2	2	0,376	2	1	1
3	3	0,373	2	1	1
4	4	0,37	2	1	1
5	5	0,368	2	1	1
6	6	0,366	2	1	1
7	7	0,365	2	1	1
8	8	0,364	2	1	1
9	9	0,362	2	1	1
10	10	0,361	2	1	1
11	11	0,356	2	1	1
12	12	0,353	2	1	1
13	13	0,351	2	1	1
14	14	0,35	2	1	1
15	15	0,348	2	1	1

Show list boxes (not recommended for large data files)

Figura 29. Data for inverse solution (dati sperimentali) in HYDRUS 1-D

In particolare, abbiamo che:

- TYPE 2 rappresenta il valore di contenuto idrico misurato al punto di osservazione;
- TYPE 1 rappresenta la pressure head (cm) misurata al punto di osservazione;
- TYPE 4 rappresenta la concentrazione di soluto (mg/cm³) misurata al punto di osservazione.

Passando invece ai parametri idraulici da calibrare, il modello Single Porosity è alimentato con parametri di input che fanno riferimento alla curva di ritenzione idrica (θ_r , θ_s , α , n , K_s), per i due materiali distribuiti lungo il profilo del suolo. Questi parametri sono stati ricavati sia mediante inversione, sia mediante metodo “trial and error”, ovvero modificando i parametri a seconda dei risultati ottenuti. I parametri idraulici da calibrare secondo il modello Single Porosity sono:

- Q_r , ovvero il contenuto idrico residuo del suolo;
- Q_s , ovvero il contenuto idrico saturo del suolo;
- α , parametro della funzione di ritenzione idrica del suolo che rappresenta il reciproco del potenziale d'entrata dell'aria;
- n , parametro della funzione di ritenzione idrica del suolo che rappresenta la distribuzione delle porosità;
- K_s , conducibilità idrica satura;
- l , parametro di tortuosità della funzione di conducibilità.

Di seguito viene riportato un esempio di parametri ottenuti per lisimetro CV60 materiale 1. I parametri complessivi per ogni singolo lisimetro sono riportati e discussi nel capitolo “Risultati e Discussione”.

	Q_r	Q_s	Alpha	n	K_s	l
Initial Estimate	0,01	0,46	0,02585	1,27	22,26	0,5
Minimum Value	0	0	0	0	10	0
Maximum Value	0	0	0	0	200	0
Fitted ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Figura 30. Parametri idraulici modello Single Porosity in HYDRUS -1-D

Con il modello Single-Porosity è stato possibile simulare correttamente il flusso idrico. Tuttavia, è noto da studi precedenti (Maschio, 2019), che, quando ci si appresta a utilizzare lo stesso approccio per simulare il movimento di un soluto con elevato adsorbimento verso la matrice suolo, questo risulta inefficace in

quanto esso appare immobile all'interno del dominio, nonostante le misure sperimentali riportino concentrazioni di glifosato a diverse profondità lungo il profilo del suolo già dai primi giorni di applicazione del glifosato (Mencaroni et al., 2022), le quali suggeriscono movimenti per vie preferenziali. A dimostrazione di ciò sono state condotte nel presente lavoro delle simulazioni di movimento di glifosato per il lisimetro CV120 con modelli di avvezione e dispersione (ADE) e mobile-immobile (MIM) utilizzando i relativi parametri ricavati dalle sperimentazioni pregresse e da letteratura (Mencaroni et al, 2021).

I risultati di tali simulazioni sono di seguito riportati (Figura 33. ADE, Figura 32. MIM) dimostrando come questi modelli non siano in grado di simulare il movimento di soluto osservato realmente a 60 cm, 30 cm e 15 cm (rispettivamente pallino grigio, blu e verde).

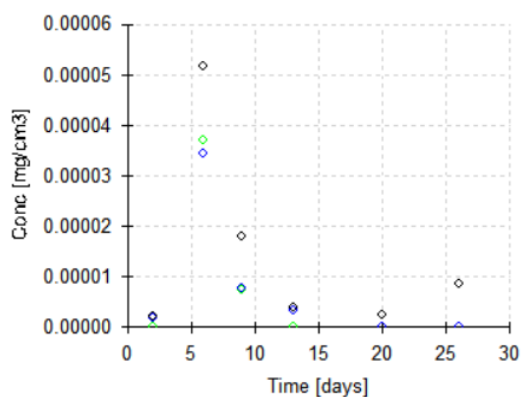


Figura 31. Simulazione concentrazione soluto utilizzando modello MIM in HYDRUS-1-D (Misure sperimentali: 60 cm=grigio, 30 cm= blu, 15 cm= verde)

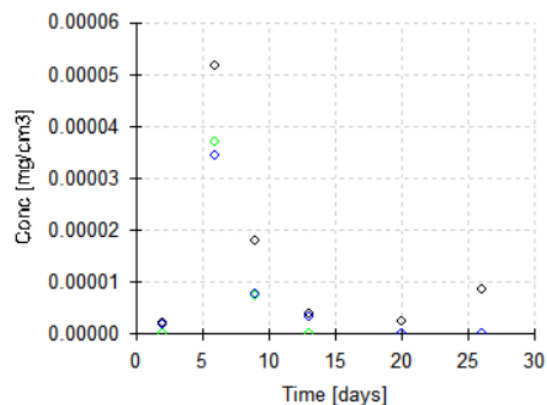


Figura 32. Simulazione concentrazione soluto utilizzando modello ADE in HYDRUS-1-D (Misure sperimentali: 60 cm=grigio, 30 cm= blu, 15 cm= verde)

Per simulare il movimento di soluto si è quindi passato a un modello più complesso che prevede la possibilità di deflussi preferenziali (Dual-Permeability), che richiede per contro la calibrazione di un maggior numero di parametri.

.9 HYDRUS-1D: Dual-Permeability per l'idraulica

Il modello di Dual Permeability (Gerke and van Genuchten, 1993) permette di rappresentare il trasporto idrico e di un soluto che avviene sia attraverso il dominio di suolo definibile come matrice, sia mediante vie preferenziali rappresentate da macropori e fratture.

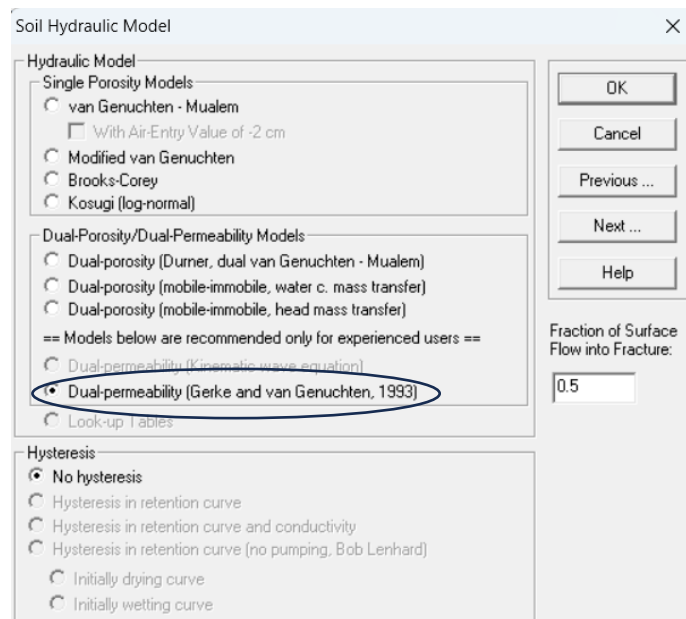


Figura 33. Rappresentazione dei diversi modelli idraulici in HYDRUS-1D

Questo modello è stato impiegato sui quattro lisimetri e i relativi parametri sono stati calibrati. In questo caso, tuttavia, non è stato possibile applicare il metodo di inversione per ottimizzare i parametri in quanto data la natura complessa del modello il software non è in grado di portare a termine le simulazioni in caso di inversione. Si è dunque optato per il metodo “trial and error” che ha permesso, attraverso diverse iterazioni, la calibrazione dei parametri.

I parametri idraulici considerati in questo modello sono numerosi in quanto si deve considerare il flusso idrico sia nel dominio matrice che nel dominio preferenziale. Di seguito viene riportata, dal manuale HYDRUS-1D, la sintesi dei parametri idraulici utilizzati per descrivere il modello dual permeability:

Parameter	Notation	Description
Qr	θ_r	Residual soil water content of the matrix [L^3/L^3] (see eq. (8)).
Qs	θ_s	Saturated soil water content of the matrix [L^3/L^3].
Alpha	α	Parameter α in the soil water retention function of the matrix [L^{-1}].
n	n	Parameter n in the soil water retention function of the matrix [-].
Ks	K_s	Saturated hydraulic conductivity of the matrix [LT^{-1}].
l	l	Tortuosity parameter in the conductivity function of the matrix [-].
QrFr	θ_r	Residual soil water content of the fracture domain [L^3/L^3].
QsFr	θ_s	Saturated soil water content of the fracture domain [L^3/L^3].
AlphaFr	α	Parameter α in the soil water retention function of the fracture domain [L^{-1}].
nFr	n	Parameter n in the soil water retention function of the fracture domain [-].
KsFr	K_s	Saturated hydraulic conductivity of the fracture domain [LT^{-1}].
lFr	l	Tortuosity parameter in the conductivity function of the fracture domain [-].
w	w	Ratio of the volumes of the macropore or fracture domain and the total soil system [-] (see eq. (5)). Must be the same for all soil layers.
Beta	β	Shape factor that depends on the geometry [-] (see eq. (5)); it is 3 for rectangular slabs.
Gamma	γ_w	Scaling factor (=0.4) [-] (see eq. (5)).
a	d	Effective 'diffusion' pathlength (i.e. half the aggregate width or half the fracture spacing) [L] (see eq. (5)).
Ksa	K_{as}	Saturated hydraulic conductivity K_{as} [LT^{-1}] of the fracture-matrix interface (see eqs. (5) and (6)).

Tabella 8 Sintesi parametri idraulici modello dual permeability in HYDRUS-1-D (Fonte HYDRUS-1-D manual, Šimůnek, J., M. Šejna, and M. Th. van Genuchten)

Per quanto riguarda le condizioni al contorno il modello dual permeability, per la sua natura più complessa, non ha permesso di impostare un livello di falda variabile in quanto con tale condizioni il software non riesce a portare al termine le simulazioni. Per questo motivo è stato impostato, come condizione al contorno sul fondo, un "costant water content" che non tiene quindi in considerazione le fluttuazioni naturali di falda, considerando tuttavia tali variazioni minime in quanto l'altezza è regolata automaticamente e pressochè costante per i lisimetri in esame.

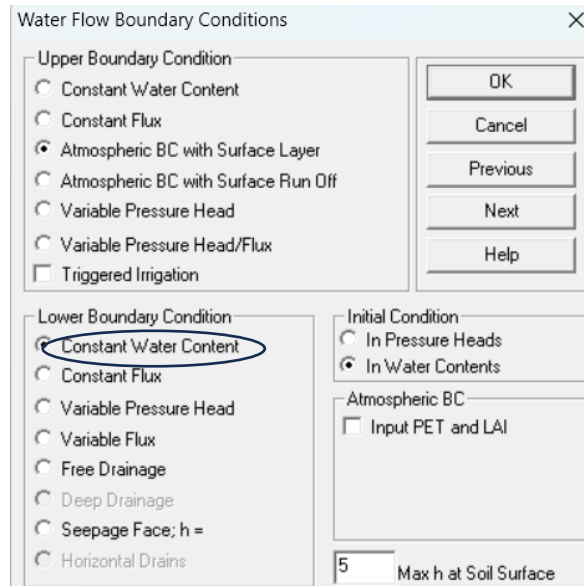


Figura 34. Lower constant water content in HYDRUS 1-D

Un'ulteriore semplificazione richiesta per questo modello è rappresentata dalla rimozione della crescita radicale tra i principali processi in quanto l'accrescimento comportava difficoltà nell'esecuzione delle simulazioni. Cionostante, la simulazione dei soluti è avvenuta dopo la distribuzione del dissecante, il che non ha determinato semplificazioni eccessive rispetto alle condizioni sperimentali in quanto la coltura devitalizzata non determinava una differenza dei processi evapotraspirativi.

Per quanto riguarda la geometria dei lisimetri, questa è stata mantenuta identica al single porosity, così come le condizioni iniziali riguardanti il contenuto idrico lungo il profilo del suolo.

A variare è stato invece il periodo di simulazione, generalmente più breve rispetto al modello precedente e maggiormente ristretto sul periodo di distribuzione e di misurazione del glifosato.

.10 HYDRUS-1D: Dual-Permeability per il soluto

Calibrati i parametri idraulici per il Dual-Permeability si è passati alla calibrazione dei parametri determinanti il movimento del soluto.

Per questo lavoro è stata effettuata un'iniziale calibrazione del modello secondo il movimento sperimentale di bromuro (Br⁻) per il lisimetro CV60 e usato come tracciante, consapevoli della semplificazione del processo di modellazione numerica in presenza di uno ione conservativo che risulta completamente disciolto nella fase acquosa senza alcun processo di adsorbimento verso il suolo. Questo ha permesso di escludere inizialmente dalla calibrazione i parametri di adsorbimento, concentrando l'attenzione sui parametri di dispersività e scambio di massa tra i due domini.

I dati sperimentali di Br⁻ sono stati recuperati da uno lavoro precedente in cui veniva simulato il suo movimento mediante modello a single porosity (Ferrian, 2018). L'implementazione del dual permeability con il bromuro ha così permesso di calibrare i parametri di trasporto del soluto riferiti alla matrice ed alla frattura isolando i parametri che regolano l'adsorbimento e la degradazione di soluti.

Di seguito vengono riportati i parametri di soluto che con questo primo lavoro si sono calibrati e/o ricavati dal precedente lavoro per il lisimetro CV60 e relativa descrizione:

Bulk Density	densità apparente suolo g/cm ³
Disp.M.	dispersività longitudinale nella matrice [L]
ThImob.M.	contenuto d'acqua immobile nella matrice;
Diffus. W.	diffusione molecolare nella fase liquida [LT-2];
Mass. Tr.	coefficiente di diffusione effettivo [L2 T-1], rappresenta le proprietà diffusive a livello dell'interfaccia tra frattura e matrice;
Disp.F.	dispersività longitudinale nella frattura

Tabella 9. Parametri di trasporto di soluto in HYDRUS-1-D

Il parametro Diffusione in acqua è stato ricavato da letteratura e corrisponde a 1,668 cm²/giorno per il bromuro (Ferrian, 2018), mentre la densità apparente del suolo è specifica e calcolata sperimentalmente per ogni lisimetro.

Calibrati i precedenti parametri con il bromuro, si è passati al glifosato al fine di calibrare anche i parametri riguardanti i processi di adsorbimento e degradazione del soluto.

I dati di concentrazione sul glifosato sono forniti da misure sperimentali sui lisimetri e comprendono il periodo tra 10/05/2019 al 21/06/2019 mentre le dosi di input che sono state applicate in campo sono state ricavate dalla letteratura (Mencaroni et. al. 2023) e risultano pari a 1,44 kg/ha di Pantox® con una concentrazione del principio attivo pari a 360 g/L.

Prima di inserire i dati all'interno del software è stato opportuno procedere con la verifica delle unità di misura e con una serie di conversioni sia per i valori sperimentali di concentrazione di glifosato che per le distribuzioni.

A tale scopo sono state effettuate le seguenti considerazioni:

- volume di distribuzione iniziale 0,003 cm/day, corrispondente a $0,03 \frac{L}{m^2} \cdot day^{-1}$;
- tempo di distribuzione 0,01 day;
- concentrazione di distribuzione 360 g/L, corrispondente a 360 mg/cm³;
- efficienza di distribuzione (dose di glifosato che effettivamente raggiunge il suolo) pari 75%;

Effettuando il prodotto tra volume (L/m²), tempo (day) e concentrazione di distribuzione (g/L) si ottiene una distribuzione di 0,108 g/m²) che corrispondono a 1,08 kg/ha. Tale distribuzione tiene conto del fattore di copertura al 75%, ovvero la quantità di composto che effettivamente raggiunge il suolo. Considerando invece la quantità complessivamente distribuita (100%) si ottiene 1,44 kg/ha corrispondente ai dati di distribuzione ricavati in letteratura.

Sono così stati riportati i valori di distribuzione all'interno del software in particolare in "Variable boundary conditions" con le unità di misura richieste:

	Time [days]	Precip. [cm/days]	Evap. [cm/days]	hCritA [cm]	Transp. [cm/days]	cTop	cBot
1	0,01	0,003	0	100000	0	480	0
2	1	0	0,395	100000	0	0	0
3	2	0	0,427	100000	0	0	0
4	3	0	0,163	100000	0	0	0
5	4	3	0,303	100000	0	0	0
6	5	0	0,317	100000	0	0	0
7	6	0	0,3	100000	0	0	0
8	7	0	0,377	100000	0	0	0
9	8	0	0,405	100000	0	0	0
10	9	2,9	0,174	100000	0	0	0
11	10	0,66	0,239	100000	0	0	0
12	11	1	0,249	100000	0	0	0
13	12	0,1	0,355	100000	0	0	0
14	13	0,08	0,381	100000	0	0	0

Tabella 10. Valori di distribuzione di glifosato in HYDRUS-1-D

Tali valori di distribuzione sono uguali per tutti i lisimetri in cui è stato simulato il movimento di glifosato.

Per quanto riguarda invece i valori di concentrazione di glifosato sperimentali questi erano riportati in ppb e sono stati convertiti in mg/cm³ prima di importarli all'interno di "Data for inverse solution". Si riportano come esempio i dati sperimentali 2019 e convertiti per CV60.

CV 60		Concentrazioni (ppb)						
Depth (cm)	10/05	14/05	17/05	21/05	28/05	03/06	17/06	21/06
15	0,00	77,13	16,01	3,27	1,96	6,73		
30	0,00	39,45	7,61	1,66	0,00	6,94	7,57	0,00
60	0,00	47,15	33,28	0,00	0,00	6,77	5,65	0,00

		Concentrazioni (mg/cm3)						
Depth (cm)	10/05	14/05	17/05	21/05	28/05	03/06	17/06	21/06
15	0,00	7,71E-05	1,60E-05	3,27E-06	1,96E-06	6,73E-06		
30	0,00	3,95E-05	7,61E-06	1,66E-06	0,00	6,94E-06	7,57E-06	0,00
60	0	4,72E-05	3,33E-05	0	0	6,77E-06	5,65E-06	0

Tabella 11. Valori sperimentali e valori in "data for inverse solution" di GLP per lisimetro CV60

Gli zeri corrispondono a misure al di sotto del limite di rilevabilità (LOD) e sono state poste uguali a 0 anche all'interno del software.

I dati convertiti sono così stati inseriti in HYDRUS-1D in "Data for inverse solution".

	X	Y	Type	Position	Weight
1	2	0	4	1	1
2	5	7,71E-005	4	1	1
3	8	1,6E-005	4	1	1
4	12	3,27E-006	4	1	1
5	19	1,96E-006	4	1	1
6	25	6,73E-006	4	1	1
7	2	0	4	2	1
8	5	3,95E-005	4	2	1
9	8	7,61E-006	4	2	1
10	12	1,66E-006	4	2	1
11	19	0	4	2	1
12	25	6,94E-006	4	2	1
13	39	7,57E-006	4	2	1
14	43	0	4	2	1
15	2	0	4	3	1

Figura 35. "Data for inverse Solution" in HYDRUS 1-D per lisimetro CV60

Successivamente si è simulato il movimento di glifosato andando a calibrare in particolar modo quei parametri che hanno influenza sui fenomeni di adsorbimento/degradazione del soluto e di seguito descritti:

Fract.M	Frazione adimensionale dei siti di assorbimento istantaneo nel dominio matrice
KdM	Coefficiente non lineare dell'isoterma di adsorbimento di Freundlich per la matrice
Beta	Esponente dell'isoterma di adsorbimento (Freundlich, $1/n$) usato sia per matrice che frattura
AlphaM	Coefficiente di velocità del primo ordine per l'adsorbimento nella matrice
Frac.F	Frazione adimensionale dei siti di adsorbimento istantaneo nel dominio della frattura
KdF	Coefficiente dell'isoterma di adsorbimento per la frattura
AlphaF	Coefficiente di velocità del primo ordine per l'adsorbimento nella frattura
SinkS1	Costante del tasso di degradazione del primo ordine per la fase disciolta sia per il dominio della matrice che per quello della frattura
SinkL1	Costante del tasso di degradazione del primo ordine per la fase solida sia per il dominio della matrice che quello della frattura

Tabella 12 Parametri di reazione di soluto in Dual-Permeability in HYDRUS-1-D

Per quanto riguarda i parametri SinkS e SinkL (costante k di primo ordine rispettivamente per la fase liquida e solida che descrive la dinamica di degradazione della molecola) sono stati ricavati da letteratura ed in particolare dal rapporto:

$$1/t_{1/2}$$

Il tempo di dimezzamento può variare sensibilmente a seconda delle condizioni climatiche e del tipo di suolo (Bento et al., 2016); ciononostante, in questo lavoro

è stato posto come un parametro fisso e non soggetto a calibrazione (40 giorni) in quanto riferibile a condizioni simili a quelle ottenute sperimentalmente in termini di tempi di dissipazione (Mencaroni et al., 2022; Carretta et al., 2021).

In riferimento agli esponenti dell'isoterma di adsorbimento di Freundlich è noto da precedenti studi (Mencaroni et al., 2023) come, per Beta ($1/n$), il valore è generalmente < 1 con una riduzione in profondità, ad indicare un adsorbimento non lineare con un miglioramento dell'asimmetria della curva lungo il profilo del suolo, mentre K_f aumenta con la profondità a indicare una migliore interazione tra glifosato e suolo.

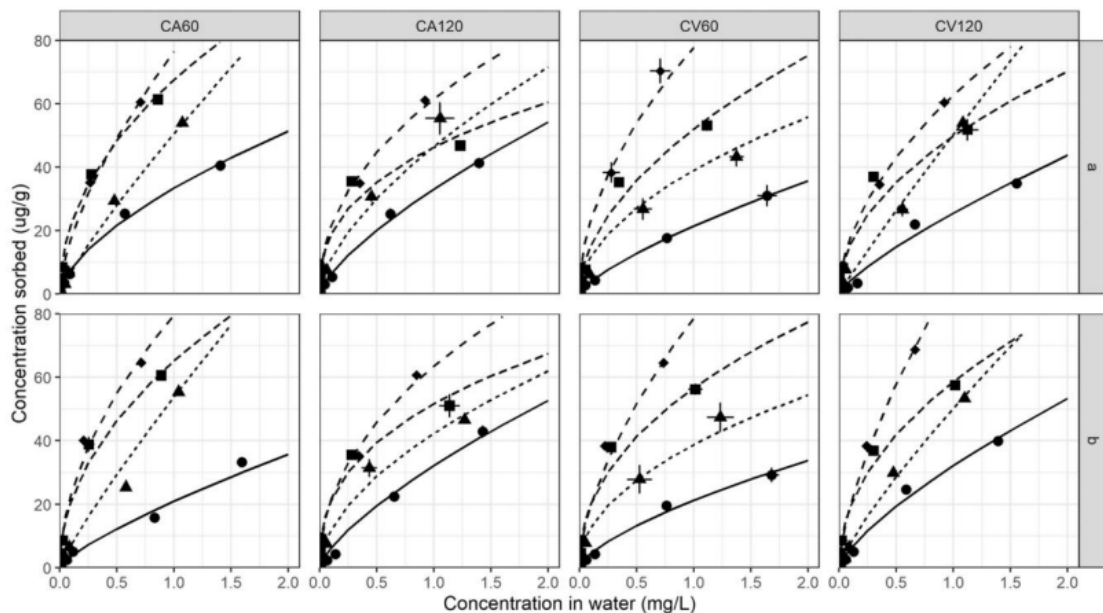


Figura 36 Isoterme di adsorbimento di Freundlich di GLP a diverse profondità nei quattro trattamenti e due repliche ("a" e "b"). I simboli sono valori osservati riportati come media \pm errore standard e le linee rappresentano le curve di adattamento (Mencaroni et al., 2023)

Nel presente lavoro sono stati utilizzati per il dominio matrice i valori medi di Beta e K_f ricavati per via sperimentale nel lavoro di Mencaroni et., al (2023). Tali valori sono riportati e discussi in "Risultati e discussioni".

Successivamente alla calibrazione si è voluto testare i parametri in Dual-permeability andando a simulare nuove condizioni al contorno (precipitazioni, evapotraspirazione, crescita radicale) e nuove condizioni iniziali per ognuno dei

quattro lisimetri per due diverse annate con relativi dati metereologici riferiti al sito di Legnaro.

Questo lavoro conclusivo è stato condotto con l'obiettivo di simulare scenari alternativi in grado di rappresentare condizioni al contorno diverse da quelle di calibrazione. Ha inoltre permesso di confrontare le dinamiche di glifosato tra due annate con piovosità particolarmente differente.

Per fare ciò è stato scelto un periodo temporale compreso tra il 15/03 ed il 31/05 di 78 giorni totali rispettivamente per il 2022 e per il 2023. Per tale periodo sono stati ricavati i dati pluviometrici e di temperatura giornalieri da database ARPAV con lo scopo di impostare le condizioni al contorno per HYDRUS-1-D. In particolare, la piovosità totale per il periodo considerato nel 2022 corrisponde a 86 mm, mentre per il periodo 2023 si sono registrati un totale di 264 mm.

Per quanto riguarda l'evapotraspirazione il software permette di separare la componente di traspirazione da quella di evaporazione (caratteristica del suolo nudo). Per ricavare l'evapotraspirazione si è deciso di utilizzare l'equazione di Hargreaves (1985). Questo metodo richiede solamente dati di temperatura e di radiazione solare facilmente reperibili e permette di ricavare facilmente l'evapotraspirazione di riferimento ET_0 secondo l'equazione:

$$ET_0 = 0.0023 R_A T D^{1/2} (T + 17.8)$$

Dove:

- ET_0 (mm d-1) è l'evapotraspirazione;
- R_A (MJ m⁻² d⁻¹) è la radiazione extraterrestre;
- T (°C) è la temperatura;
- TD (°C) è la differenza tra temperatura massima e minima nel periodo

Ricavata l' ET_0 sono stati impostati dei coefficienti colturali specifici per la coltura scelta (frumento) al fine di ricavare l'evapotraspirazione colturale ET . Per fare ciò sono state definite due situazioni:

- 15 giorni presemina, K_c di 1,15 corrispondente alla situazione di suolo nudo;

- semina e sviluppo della coltura, Kc minimo 0,5 e massimo 1,2 al termine della simulazione a seconda delle diverse fasi di crescita della coltura;
- Il Kc della coltura giornaliero è stato ricavato mediante interpolazione lineare conoscendo i valori iniziali e finali.

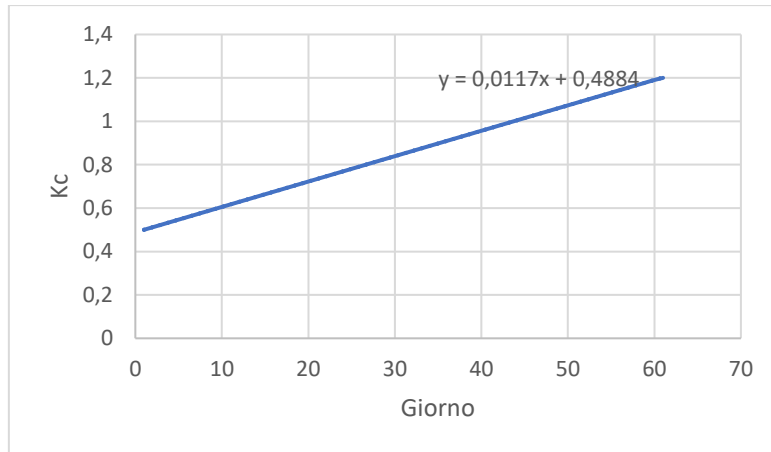


Figura 37. Interpolazione lineare coefficienti colturali

Dai valori di ET₀ e Kc è stato possibile ricavare l'evapotraspirazione colturale per ogni giorno di simulazione. Per impostare l'evapotraspirazione in HYDRUS-1D si sono distinte tre situazioni differenti:

- 15 giorni pre-semina solamente evaporazione poiché siamo in presenza di terreno nudo;
- 15 giorni post-semina metà tra evaporazione e traspirazione;
- dopo i 15 giorni post-semina solo traspirazione.

Queste condizioni hanno permesso di impostare realisticamente il processo evapotraspirativo all'interno del modello.

Di seguito viene riportata la pluviometria e l'evapotraspirazione stimata per i due periodi di riferimento.

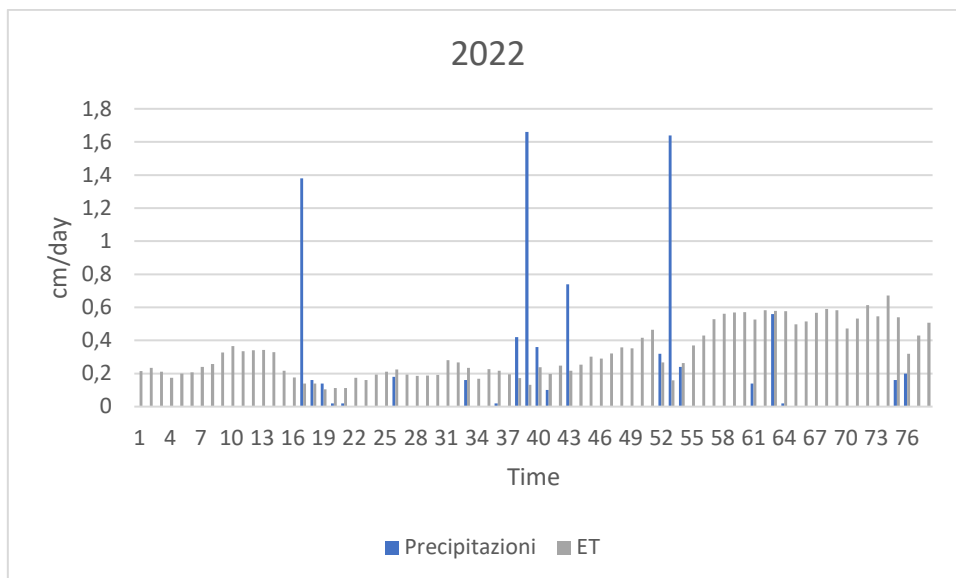


Figura 38. Pluviometria ed ET per il periodo 2022 presso sito Legnaro

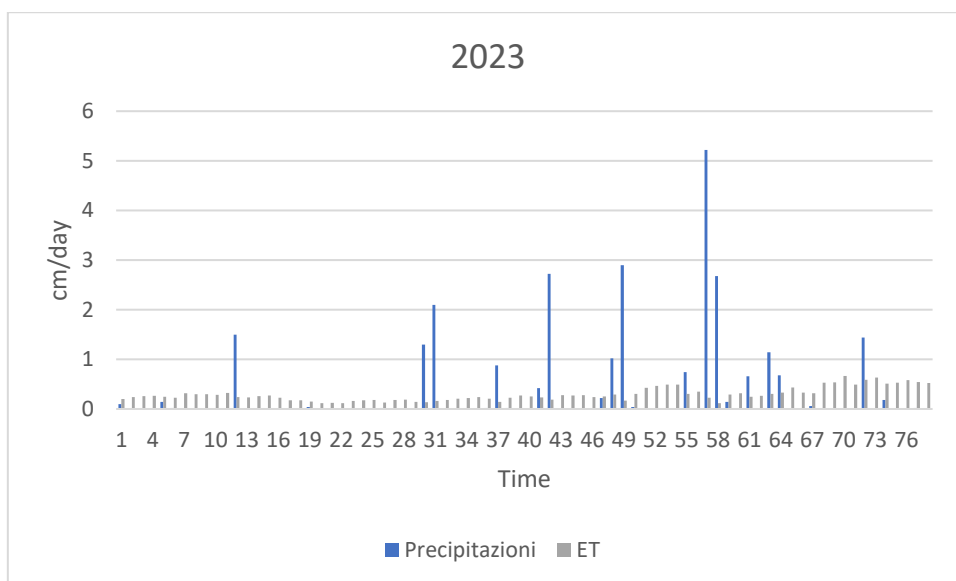


Figura 39. Pluviometria ed ET per periodo 2023 presso sito Legnaro

Le altre impostazioni quali geometria e contenuto d'umidità sono state mantenute le medesime descritte precedentemente per ognuno dei quattro lisimetri, andando dunque a modificare solamente le condizioni al contorno e la distribuzione delle radici, per la quale è stata impostata una profondità massima di 40 cm con intervallo 0,5-1.

Successivamente per ognuno dei quattro lisimetri simulati sono stati ricavati i flussi cumulativi attraverso il fondo del sistema al fine di poter confrontare la dose di pesticida distribuita con quella percolata in falda ottenuta dalle simulazioni. Sono state inoltre eseguite delle simulazioni utilizzando il modello Single Porosity con ADE e MIM al fine di confrontare le previsioni sul movimento di glifosato tra diversi modelli utilizzando i parametri ricavati in letteratura per questi modelli.

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

.11 Stima parametri idraulici

Di seguito vengono riportati i risultati grafici (Pressure Head e Water Content) ottenuti mediante software HYDRUS-1D che hanno permesso la calibrazione dei parametri idraulici per i modelli di Single Porosity e di Dual-Permeability. I punti corrispondono ai dati sperimentali per potenziale matriciale e contenuto idrico volumetrico, mentre le linee rappresentano la simulazione ottenuta mediante il modello nei punti di osservazione a 15 cm, 30 cm e 60 cm (rispettivamente nero, blu e verde).

.11.1 Single porosity

CV60

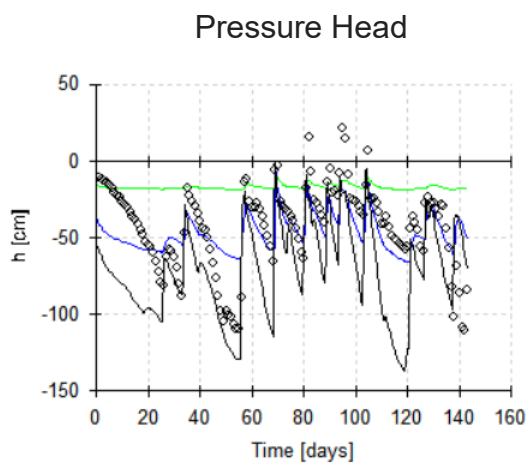


Figura 41. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CV60 ottenuti mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

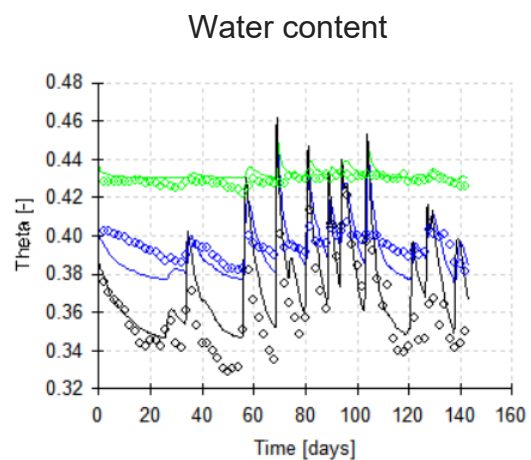


Figura 40. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CV60 mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

CA120

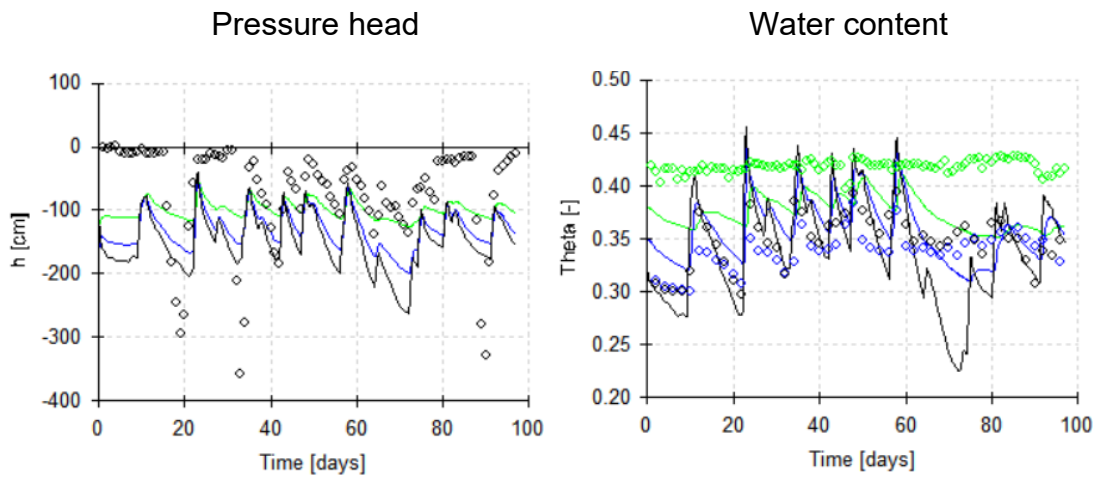


Figura 43. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CA120 ottenuti mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

Figura 42. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CA120 mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

CV120

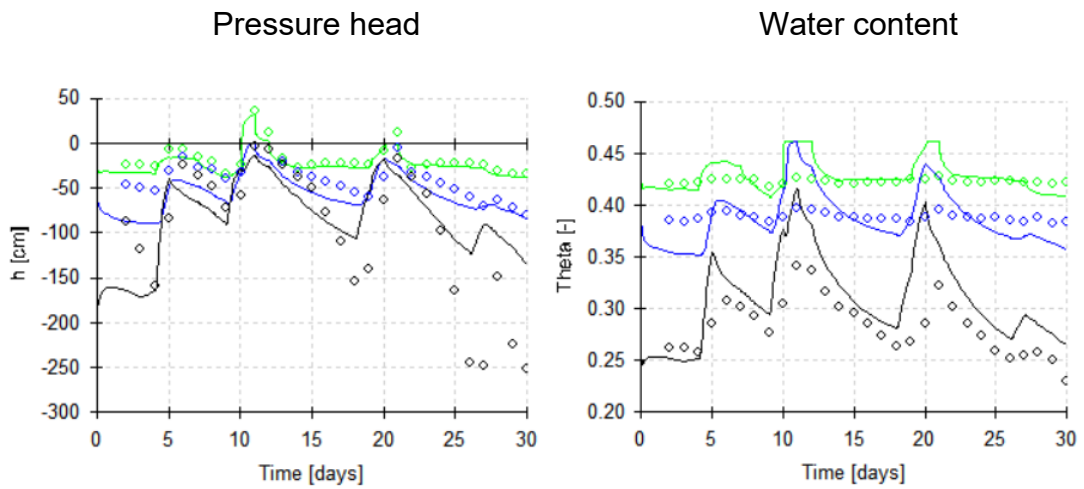


Figura 44. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CV120 ottenuti mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

Figura 45. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CV120 mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

CA60

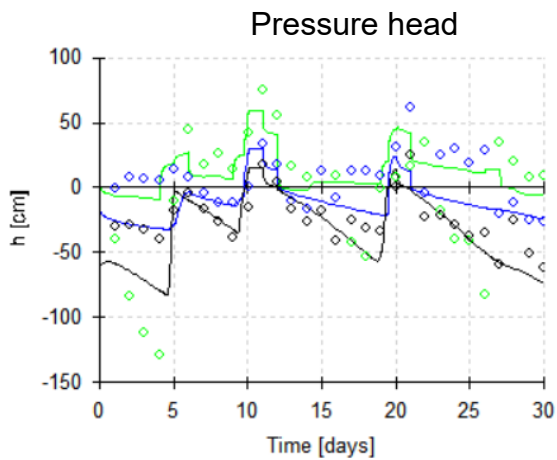


Figura 46. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CA60 ottenuti mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

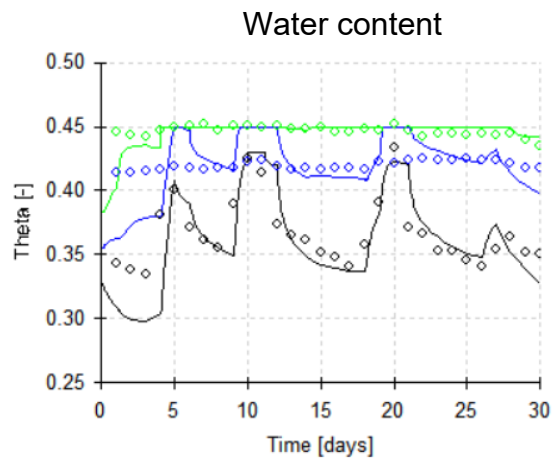


Figura 47. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CA60 mediante HYDRUS 1-D e modello single porosity

I risultati grafici ottenuti, a seguito della calibrazione dei parametri, risultano sufficientemente descrittivi dei parametri sperimentali (water content e pressure head) precedentemente raccolti nei tre punti di campionamento con valori di R^2 che vanno da un massimo di 0,82 per il lisimetro CV60 ad un minimo di 0,29 per CA60. La principale difficoltà nel calibrare i parametri è dovuta alla semplificazione della geometria del suolo considerando solamente due materiali lungo tutto il profilo. Nei grafici riportati il water content è espresso in m^3/m^3 , mentre pressure head è espresso in cm.

Il lisimetro CV120 è quello che presenta il più basso contenuto idrico nel primo strato 0-15 cm, mentre si osserva per lo strato più profondo un massimo di 0,45 per il lisimetro CA60. Tendenzialmente il contenuto idrico medio è costante durante il periodo di simulazione per tutti i lisimetri con rapidi aumenti in corrispondenza ad eventi piovosi per poi diminuire più lentamente. Importante notare come i lisimetri con altezza di falda a -60 cm abbiano un contenuto idrico medio più elevato ed in particolare wc (water content) medio lungo l'intero profilo risulta essere 0,37 per CA120, 0,36 per CV120, 0,4 per CV60 e 0,41 per CA60. Si riscontra un leggero contenuto idrico più elevato anche per i lisimetri CA (conservativo) rispetto ai lisimetri CV (convenzionale), effetto che può essere

dovuto sia alla presenza di residui colturali sulla superficie che fungono da barriera all'evaporazione, sia ad una maggiore capacità di ritenzione idrica dovuta alle migliori condizioni di struttura rispetto ad un terreno con sistema colturale convenzionale.

Per quanto riguarda la pressure head e il contenuto idrico si osserva una relazione inversamente proporzionale, questo dovuto al fatto che a un maggiore contenuto idrico corrisponde ad un minor potenziale matriciale.

Per quanto riguarda il modello Single Porosity, i parametri calibrati che descrivono la curva di ritenzione idrica per i quattro lisimetri sono i seguenti:

Lys	Mat	θ_r (L^3L^{-3})	θ_s (L^3L^{-3})	α (L^{-1})	n (-)	Ks (LT^{-1})	I (-)	R2	RMSE
CV60	1	0,010	0,46	0,040	1,23	22	0,5	0,84	0,063
	2	0,010	0,46	0,026	1,27	15	0,5		
CV120	1	0,061	0,45	0,040	1,35	250	0,5	0,78	0,062
	2	0,061	0,46	0,020	1,39	20	0,5		
CA60	1	0,060	0,43	0,040	1,25	300	0,5	0,29	0,112
	2	0,060	0,45	0,020	1,30	20	0,5		
CA120	1	0,022	0,43	0,037	1,25	800	0,5	0,54	0,071
	2	0,022	0,48	0,014	1,29	50	0,5		

Tabella 13 Parametri idraulici stimati e relativi indici statistici per Single Porosity

Il parametro α descrive la variabilità del contenuto idrico al variare del potenziale idrico che determina un potenziale d'entrata dell'aria, e ha un andamento decrescente con la profondità per ogni lisimetro in quanto gli strati superficiali di terreno presentano pori di maggiori dimensioni e dunque una maggiore variazione del contenuto di acqua al variare del potenziale idrico. Il valore medio di tale parametro è di 0,039 cm⁻¹ all'interno dell'intervallo minimo-massimo 0,014-0,0404 cm⁻¹.

Per il parametro n, che rappresenta la variabilità della classe dimensionale dei pori, il valore medio è di 1,29 con un valore minimo di 1,23 per il lisimetro CV60

ed un valore massimo di 1,39 per il lisimetro CV120. Tale parametro determina la pendenza della curva di ritenzione idrica in quanto valori elevati di n corrispondono a curve più pendenti e dunque una minore variabilità tra le classi dimensionometriche dei pori, classi che determinano capacità di ritenzione idrica differenti. Interessante notare come questo parametro sia più elevato negli strati più profondi di terreno, indicando una minore variabilità dimensionale dei pori stessi.

Aspetto interessante risulta essere inoltre il K_s (conducibilità idrica satura), che mostra valori maggiori nello strato più superficiale per tutti e quattro i lisimetri; questo a dimostrare come la parte più superficiale del terreno sia meno compatta e dunque maggiormente interessata dalla presenza di pori di maggiori dimensioni a causa delle lavorazioni per CV e della presenza di radici per CA. Tale parametro presenta un'elevata variabilità ed un valore medio di 185 cm/giorno compreso all'interno di un intervallo minimo-massimo 15-800 cm/giorno. Importante notare come i lisimetri CA abbiano una conducibilità idrica satura media più elevata rispetto a CV, questo probabilmente dovuto ad una maggiore macroporosità.

.11.2 Dual-Permeability

CV60

Pressure head

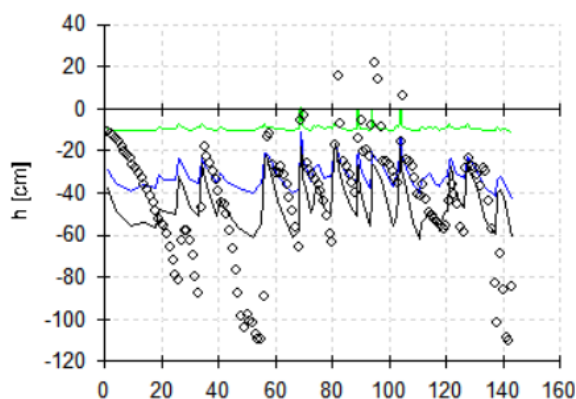


Figura 49. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CV60 ottenuti mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-Permeability

Water content

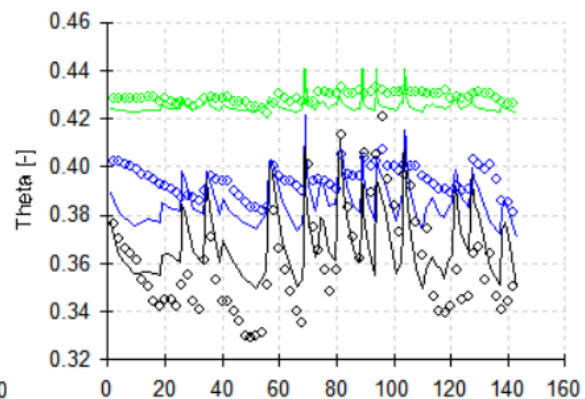


Figura 48. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CV60 mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-permeability

CA120

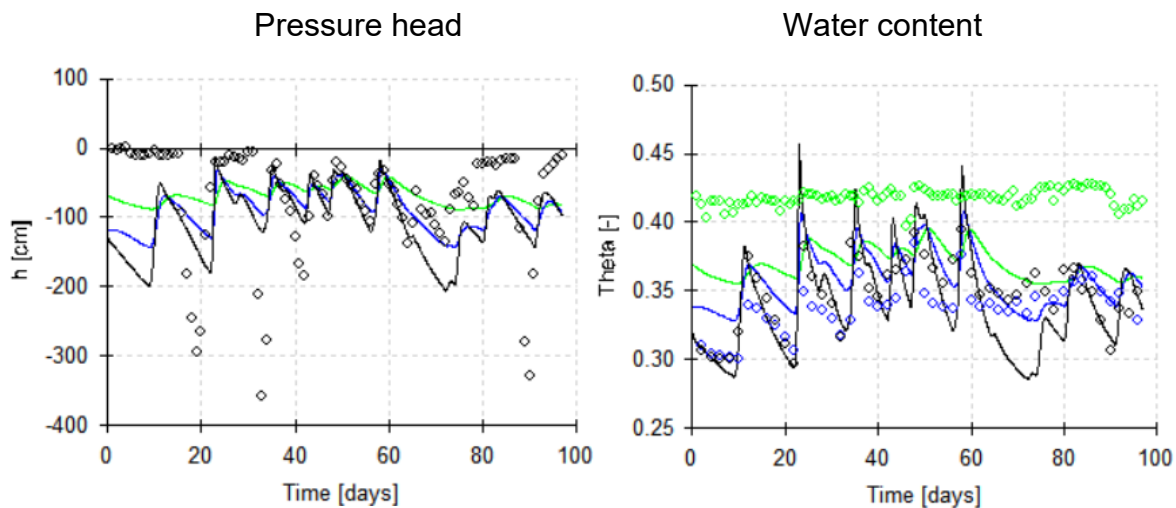


Figura 51. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CA120 ottenuti mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-Permeability

Figura 50. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CA120 mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-permeability

CV120

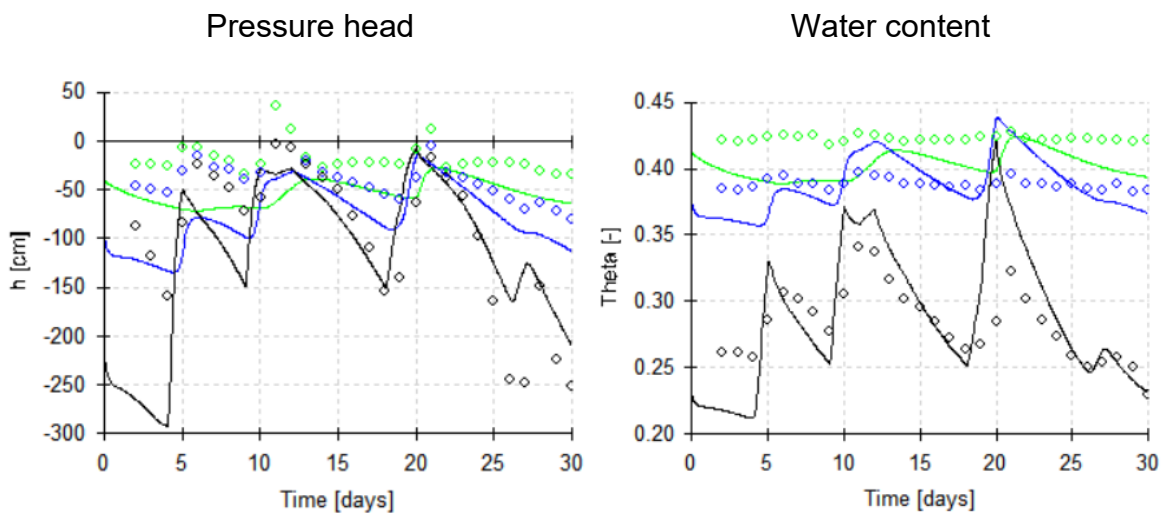


Figura 53. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CV120 ottenuti mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-Permeability

Figura.52. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CV120 mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-permeability

CA60

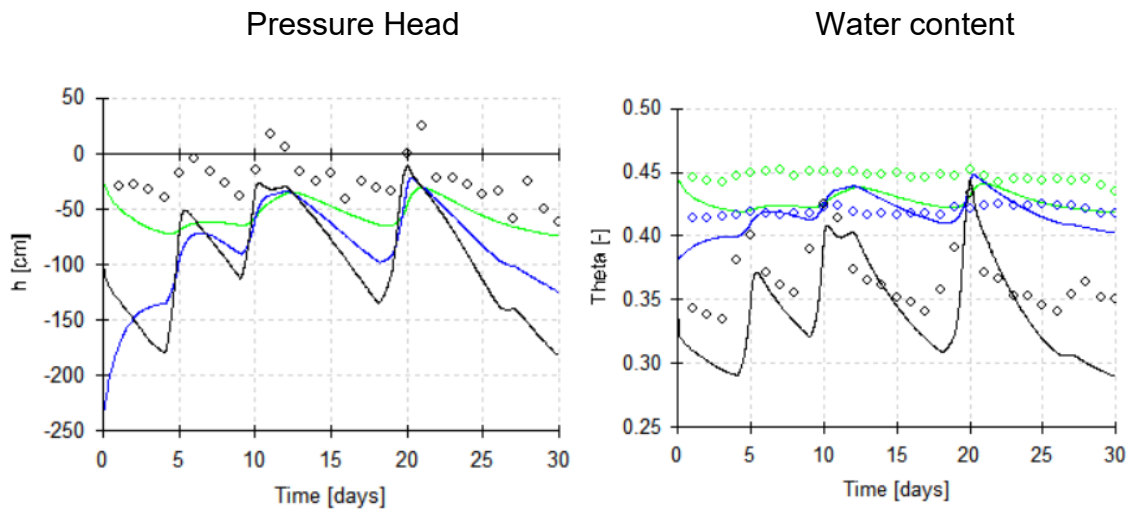


Figura 54. Pressure Head simulata e dati sperimentali per lisimetro CA60 ottenuti mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-Permeability

Figura 55. Water content simulato e dati sperimentali per lisimetro CA60 mediante HYDRUS-1-D e modello Dual-permeability

Il modello Dual-Permeability è un modello più complesso che richiede un maggior numero di parametri per la calibrazione in quanto permette di distinguere tra dinamiche idriche di matrice e di frattura (preferenziali). I risultati grafici presentano una sufficiente congruenza con i dati sperimentali con valori di R^2 che vanno da 0,86 per il lisimetro CA60 a 0,49 per CA120.

I parametri calibrati che descrivono la curva di ritenzione idrica per i quattro lisimetri per dominio matrice sono i seguenti:

Lys	Mat	θ_r (L^3L^{-3})	θ_s (L^3L^{-3})	α (L^{-1})	n (-)	Ks (LT^{-1})	l (-)
CV60	1	0,02	0,45	0,04	1,35	15	0,5
	2	0,02	0,45	0,03	1,27	15	0,5
CV120	1	0,04	0,45	0,04	1,37	15	0,5
	2	0,04	0,46	0,02	1,23	15	0,5
CA60	1	0,02	0,48	0,04	1,25	15	0,5
	2	0,02	0,48	0,04	1,10	15	0,5
CA120	1	0,04	0,50	0,04	1,28	15	0,5
	2	0,04	0,47	0,04	1,22	15	0,5

Tabella 14. Parametri idraulici dominio matrice stimati e relativi indici statistici per Dual-Permeability

Il parametro α , come nel caso del modello single porosity, presenta valori decrescenti con la profondità. In particolare, il suo valore medio è 0,034 cm⁻¹ all'interno di un intervallo minimo-massimo di 0,02-0,04 cm⁻¹. Il valore massimo è stato riscontrato per lo strato più superficiale del lisimetro CV120, mentre il valore minimo è stato riscontrato per lo strato più profondo di CV120.

Discorso analogo per il parametro n , con massimi per gli strati superficiali e minimi in profondità per la matrice. Questo parametro presenta una media di 1,26 all'interno di un intervallo minimo-massimo 1,37-1,1. Il valore più alto di n è riscontrato nel lisimetro CV120, mentre il valore minimo in CA60. Interessante notare come questo parametro abbia un valore più elevato per gli strati superficiali dei lisimetri CV rispetto ai CA, questo probabilmente dovuto ad una maggiore variabilità dimensionale dei pori in superficie dovuta alle lavorazioni del terreno.

Per quanto riguarda K_s matrice la calibrazione in dual permeability ha portato allo stesso valore per tutti i lisimetri in esame ad indicare che si tratta di terreni con conducibilità idraulica satura di matrice simile tra loro.

Per quanto riguarda il dominio frattura i parametri calibrati sono i seguenti:

Lys	Ma	θ_{rFr}	θ_{sFr}	αF	nFr	KsFr	IFr	R2	RMSE
	t	(L^3L^{-3})	(L^3L^{-3})	(L^{-1})	(-)	(LT^{-1})	(-)		
CV60	1	0,01	0,46	0,020	1,15	1200	0,5	0,79	0,041
	2	0,01	0,46	0,005	1,15	1200	0,5		
CV120	1	0,01	0,46	0,020	1,15	800	0,5	0,71	0,081
	2	0,01	0,46	0,020	1,15	800	0,5		
CA60	1	0,01	0,48	0,020	1,15	800	0,5	0,86	0,264
	2	0,01	0,48	0,020	1,15	800	0,5		
CA120	1	0,01	0,50	0,020	1,15	800	0,5	0,49	0,063
	2	0,01	0,50	0,020	1,15	800	0,5		

Tabella 15. Parametri idraulici stimati dominio preferenziale e relativi indici statistici per Dual-Permeability

I parametri del dominio frattura presentano valori molto differenti rispetto a quelli di matrice. In generale è possibile affermare che il dominio frattura, costituendo un flusso idrico preferenziale, possiede una macroporosità e una conducibilità

idrica satura maggiori rispetto al dominio matrice, e quindi una capacità di ritenzione idrica minore che si traduce anche in una curva di ritenzione più ripida e spostata verso una maggior presenza di macroporosità. Questo è chiaramente visibile in quanto osservando i parametri calibrati si notano una conducibilità idrica satura più elevata, più basso contenuto idrico residuale ed un più alto contenuto idrico saturo. I valori di conducibilità idrica satura risultano omogenei tra lisimetri e materiali, ad eccezione del CV60 che presenta una conducibilità idrica più elevata. Allo stesso lisimetro è da attribuire anche il valore minimo di α per il dominio preferenziale. Tale parametro presenta un valore medio di 0,016 all'interno di un intervallo minimo-massimo 0,005-0,02. Risulta inoltre omogeneo tra i vari lisimetri anche il valore di n , indice di una omogenea distribuzione dimensionale dei macropori costituenti il flusso preferenziale.

Nel modello dual permeability sono necessari altri cinque parametri (w , β , γ , a , K_{sa}) per caratterizzare l'interfaccia tra frattura e matrice (J. Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th. van Genuchten, 2013) .

Lisimetro	Mat	W (-)	β (-)	γ (-)	a (L)	K_{sa} (LT^{-1})
CV60	1	0,02	5	0,5	0,2	0,01
	2	0,02	5	0,5	0,2	0,01
CV120	1	0,02	5	0,5	0,2	0,01
	2	0,02	5	0,5	0,2	0,01
CA60	1	0,02	5	0,5	0,2	0,01
	2	0,02	5	0,5	0,2	0,01
CA120	1	0,02	5	0,5	0,2	0,01
	2	0,02	5	0,5	0,2	0,01

Tabella 16 Parametri di interfaccia in HYDRUS 1-D

Mentre i parametri “a” e “ β ” sono stati ricavati da letteratura (Kodešová et al., 2010), γ , w e K_{sa} sono stati calibrati nel presente lavoro e risultano omogenei tra i vari lisimetri e materiali, suggerendo una relativa similitudine tra i 4 lisimetri nonostante si siano caratterizzati da falde e conduzioni agronomiche differenti. Anche in questo caso, come precedentemente osservato in studi sperimentali, si dimostra come l'applicazione di pratiche di agricoltura conservativa abbiano un

effetto limitato sulla struttura del suolo qualora applicate nel breve periodo (Mencaroni et al., 2023; Piccoli et al., 2017), suggerendo la necessità di studio di lungo periodo per valutare l'effettivo effetto della non lavorazione sui parametri di struttura e idraulici in suoli di natura poco strutturati come quelli limosi tipici della bassa pianura veneta.

.11.3 Curve di ritenzione idrica

Di seguito vengono riportate le curve di ritenzione ottenute mediante HYDRUS-1-D per i singoli lisimetri e materiali. Tali curve descrivono la quantità d'acqua (Theta) presente in un mezzo poroso in funzione del potenziale idrico ($\log h$).

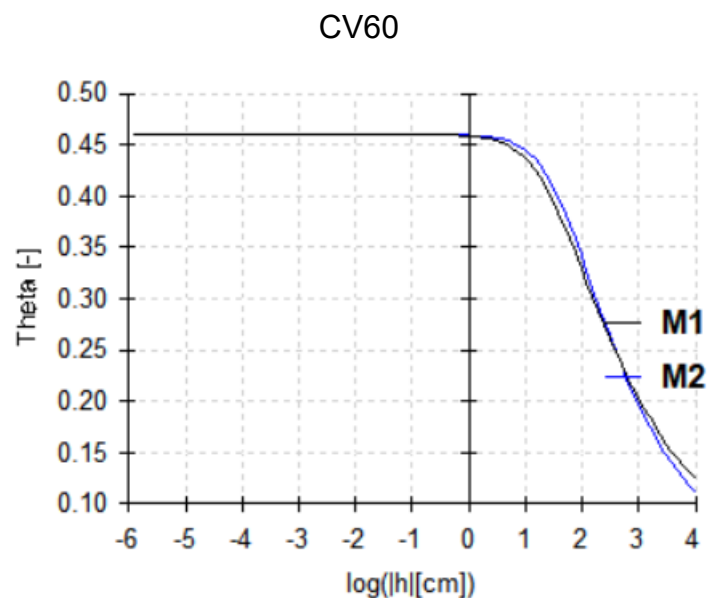


Figura 56. Curve ritenzione idrica per diversi materiali lisimetro CV60

CV120

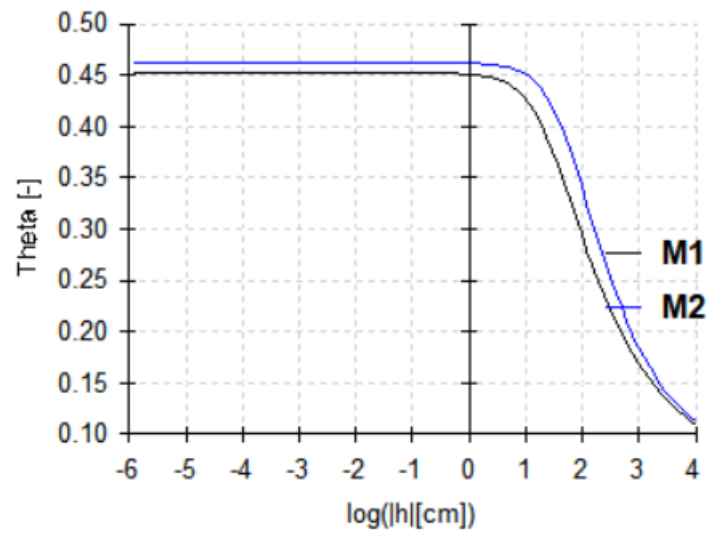


Figura 57. Curve ritenzione idrica per diversi materiali lisimetro CV120

CA60

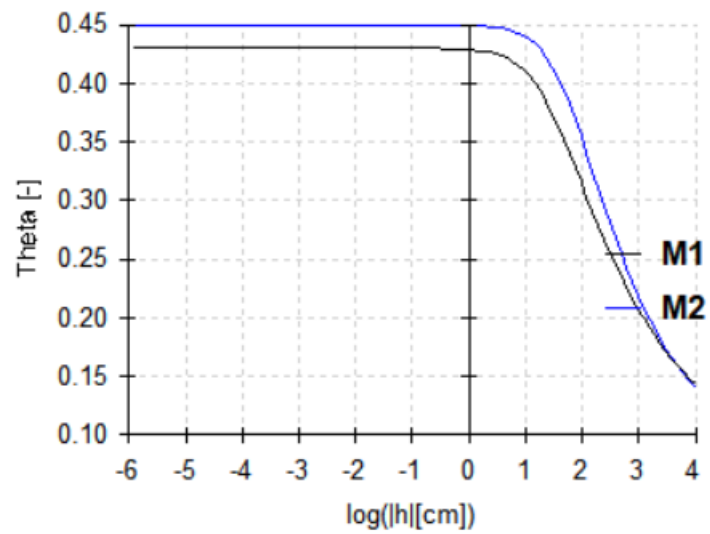


Figura 58. Curve ritenzione idrica per diversi materiali lisimetro CA60

CA120

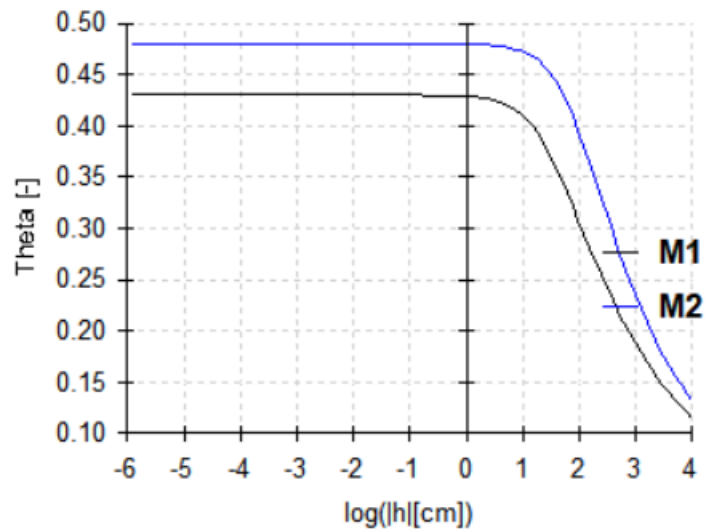


Figura 59. Curve ritenzione idrica per diversi materiali lisimetro CA120

Dalle curve di ritenzione sopra riportate si può osservare come lo strato di terreno più profondo (M2) abbiamo generalmente una pendenza maggiore della curva di ritenzione (n) dovuta a una più ampia distribuzione dimensionale dei pori e dunque una minore capacità di ritenzione idrica. Si osserva inoltre che il materiale più profondo ha contenuti idrici, a parità di potenziale idrico, più elevati rispetto al materiale più superficiale.

.12 Stima parametri di soluto

.12.1 Bromo

Di seguito vengono riportati i risultati grafici della simulazione di movimento del tracciante (bromuro) che ha permesso di ottenere una prima stima dei parametri di soluto per il lisimetro CV60 come spiegato in “materiali e metodi”. I punti corrispondono ai dati sperimentali inseriti in “Data for Inverse Solution”, mentre le linee continue rappresentano la simulazione della concentrazione di bromo a 15 cm, 30 cm e 60 cm (rispettivamente blu, arancio e grigio).

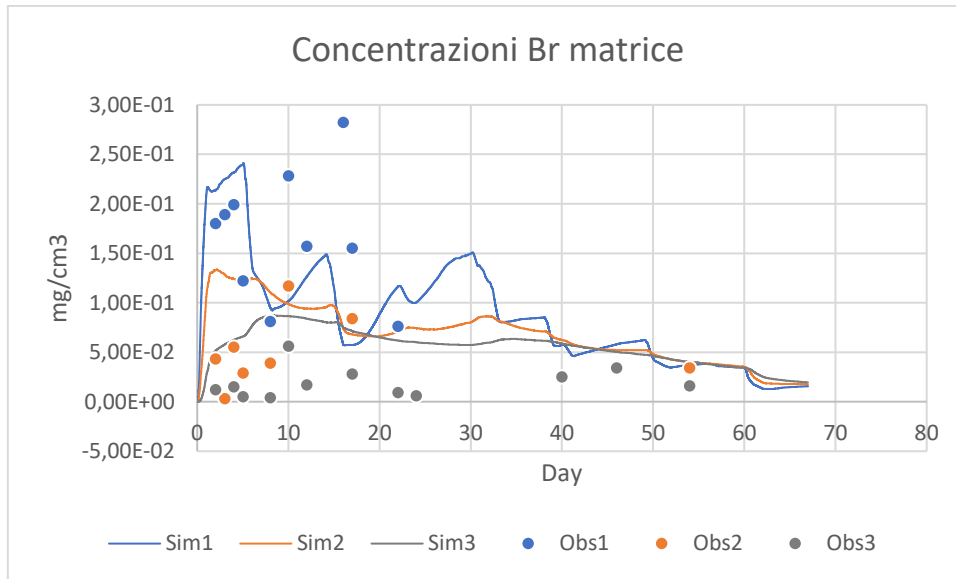


Figura 60. Simulazione e dati sperimentali di concentrazione di bromo (matrice) per lisimetro CV60 in Dual-Permeability

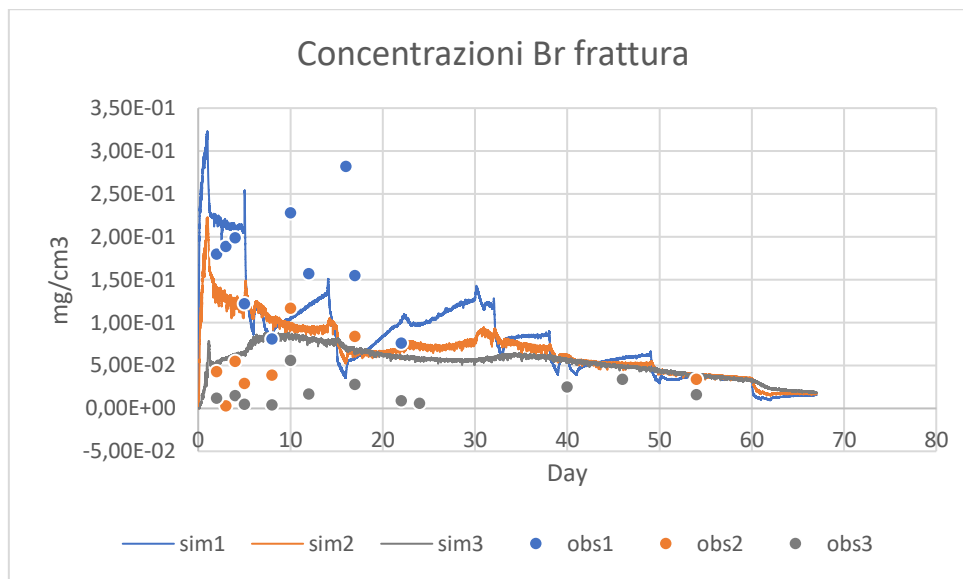


Figura 61. Simulazione e dati sperimentali di concentrazione di bromo (frattura) per lisimetro CV60 in Dual-Permeability

I risultati grafici ottenuti per il bromo fanno riferimento ad entrambi i domini (matrice e preferenziale) in quanto il bromo si muove sia attraverso la matrice che la frattura essendo un soluto poco adsorbito nel terreno e quindi utile per andare a calibrare i parametri di movimento di soluto isolandoli da quelli che regolano i processi di adsorbimento. In particolare, si osserva come le

concentrazioni simulate di bromo tra i due domini siano molto simili con un picco più accentuato per la frattura solamente al primo giorno.

I parametri calibrati per il bromo riferiti al singolo materiale sono riportati di seguito.

CV60	Disp.M (<i>L</i>)	θ_{lm} (<i>L³L⁻³</i>)	Dif.W (<i>L²T⁻¹</i>)	Mass.Tr (<i>ML⁻²</i>)	Disp.F (<i>L²T⁻¹</i>)
	70	0,05	1.668	0,0016	7

Tabella 17 Parametri calibrati per bromo in Dual-Permeability

.12.2 Glifosato

Di seguito vengono riportate le concentrazioni di glifosato simulate per i singoli lisimetri utilizzando il modello dual-permeability. Essendo questo pesticida, a differenza del tracciante, fortemente adsorbito, non è stato possibile osservarne movimenti nel dominio matrice e vengono dunque riportate le concentrazioni solamente per il dominio frattura. Questo aspetto è di fondamentale importanza in quanto dimostra come il dominio preferenziale rappresenti la principale via di lisciviazione per questo composto con potenziale vulnerabilità per la falda sottostante.

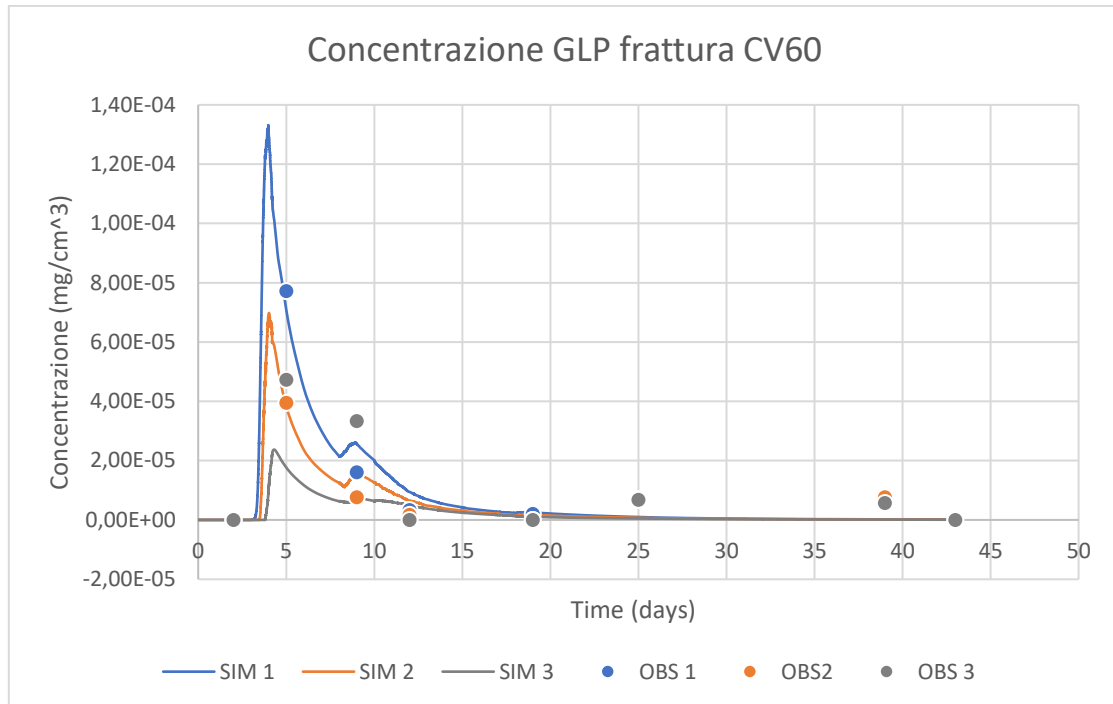


Figura 62. Simulazione e dati sperimentali di concentrazione di glifosato (frattura) per lisimetro CV60 in Dual-Permeability

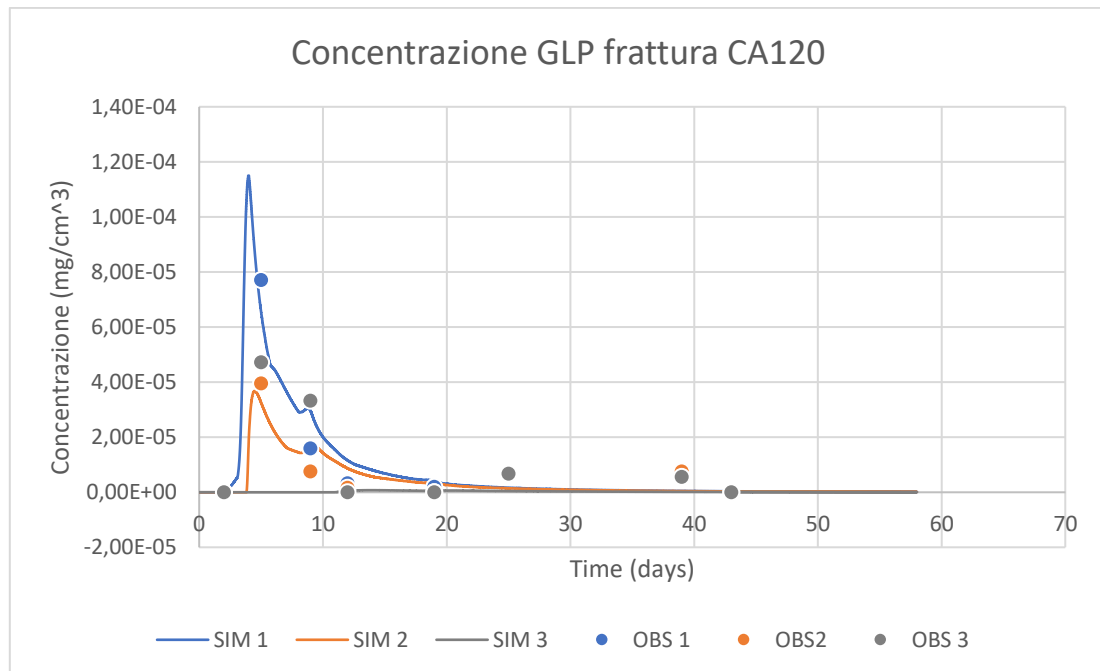


Figura 63. Simulazione e dati sperimentali di concentrazione di glifosato (frattura) per lisimetro CA120 in Dual-Permeability

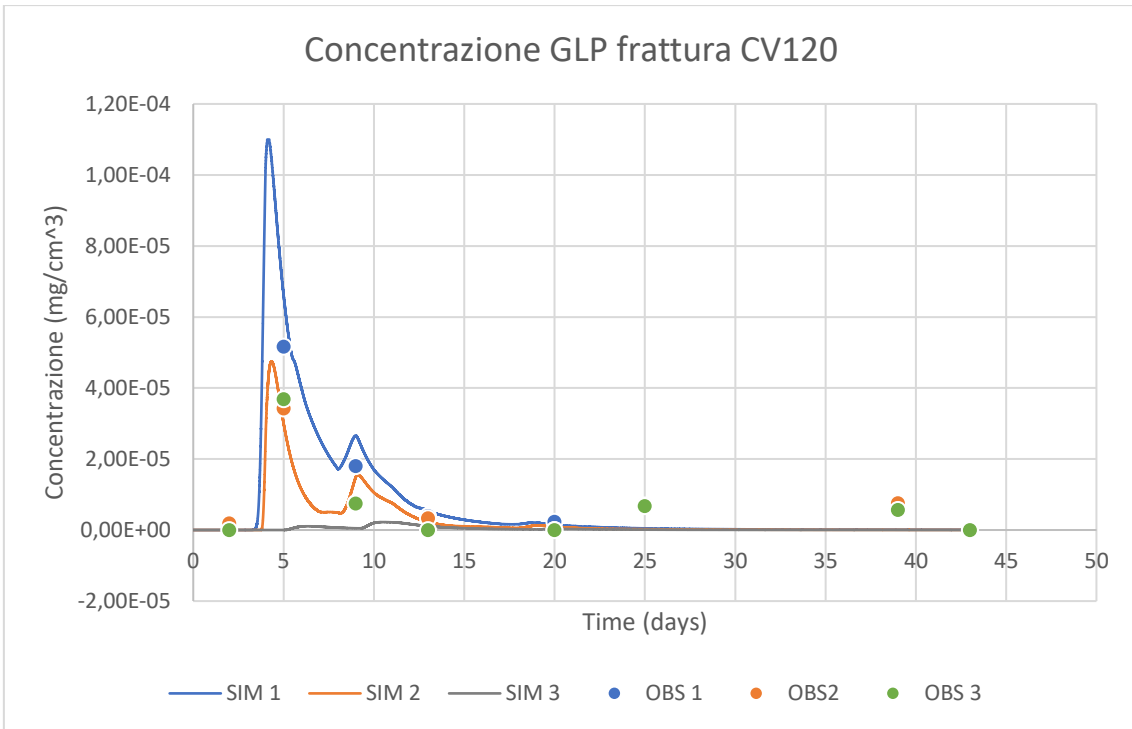


Figura 64. Simulazione e dati sperimentali di concentrazione di glifosato (frattura) per lisimetro CV120 in Dual-Permeability

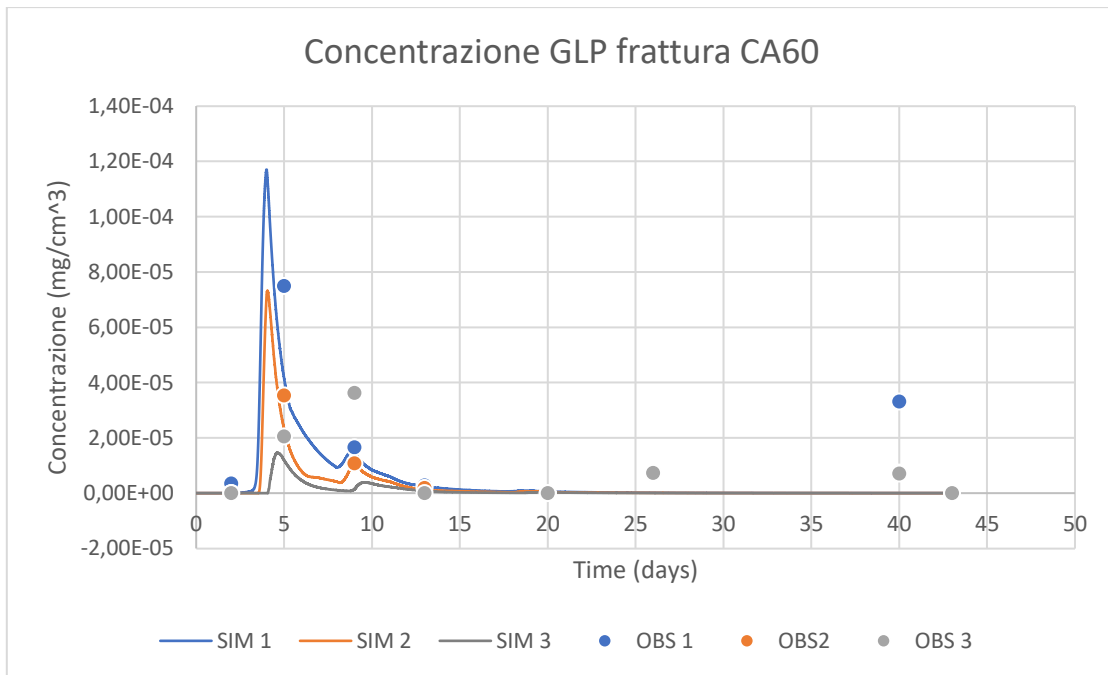


Figura 65. Simulazione e dati sperimentali di concentrazione di glifosato (frattura) per lisimetro CA60 in Dual-Permeability

Come si osserva dai risultati grafici il modello dual permeability ha permesso di simulare il movimento di glifosato attraverso flussi preferenziali con una sufficiente congruenza ai dati sperimentali di concentrazione precedentemente misurati. Il movimento di soluto risulta principalmente governato dalle condizioni al contorno quali pluviometria ed evapotraspirazione. In particolare, si osserva come, in corrispondenza della prima precipitazione pari a 30 mm per tutti i lisimetri si raggiungano i maggiori picchi di concentrazione alle diverse profondità considerate (15, 30, 60 cm), per poi diminuire gradualmente fino alla seconda precipitazione di 29 mm in corrispondenza della quale si osserva un secondo aumento delle concentrazioni inferiore rispetto al primo. Successivamente alla seconda precipitazione non si osservano ulteriori picchi di concentrazione a significare che la maggior parte del movimento preferenziale del soluto avviene con i primi eventi piovosi per poi assestarsi a valori pressoché nulli. Questo è congruente con quanto è stato osservato sperimentalmente anche in altri siti sperimentali (Mencaroni et al., 2022). Per il lisimetro CV60 si osservano concentrazioni massime simulate (mg/cm^3) di $1,33\text{E}-04$, $6,70\text{E}-05$, $8,54\text{E}-06$ rispettivamente per 15, 30 e 60 cm di profondità. Per il lisimetro CA60 le concentrazioni massime simulate sono $1,17\text{E}-04$, $6,91\text{E}-05$, $1,11\text{E}-27$ rispettivamente per 15, 30 e 60 cm di profondità. Per il lisimetro CA120 le concentrazioni massime simulate sono $1,15\text{E}-04$, $1,33\text{E}-05$ rispettivamente per 15 e 30 cm, mentre non risulta concentrazione di soluto alla profondità 60 cm. Per il lisimetro CV120 le concentrazioni massime simulate sono $1,10\text{E}-04$, $3,78\text{E}-05$ rispettivamente per 15 e 30cm, mentre anche in questo caso non risulta concentrazione di soluto alla profondità 60 cm. Dai risultati grafici ottenuti si osservano alcune discrepanze tra i valori simulati ed i valori sperimentali di concentrazione, in particolare il picco maggiore per tutti i lisimetri risulta anticipato rispetto ai dati sperimentali e questo è spiegato dal fatto che quest'ultimi non siano stati raccolti istantaneamente in corrispondenza dell'evento piovoso, ma bensì con un certo ritardo. Risulta inoltre difficile per il modello prevedere il movimento di glifosato nei punti di osservazione più profondi a 60 cm o dopo diversi giorni con una sottostima dei valori di concentrazione rispetto a quelli

sperimentali. Risulta invece pressoché nullo, in congruenza ai valori sperimentali, il movimento di glifosato in corrispondenza della sua distribuzione. Interessante notare, inoltre, come per i lisimetri con falda ipodermica a -60 cm le concentrazioni massime di soluto siano più elevate a tutte le profondità rispetto a quelle raggiunte per i rispettivi lisimetri con falda a -120cm a significato che una falda più superficiale possa determinare condizioni di umidità più elevate lungo tutto il profilo e quindi maggiori conducibilità idriche (sature e insature) con conseguente maggiore movimento di acqua e soluto lungo il profilo del suolo. Da questa osservazione si può dunque dedurre che condizioni di falda più superficiale possono determinare un fattore di maggiore vulnerabilità per la stessa.

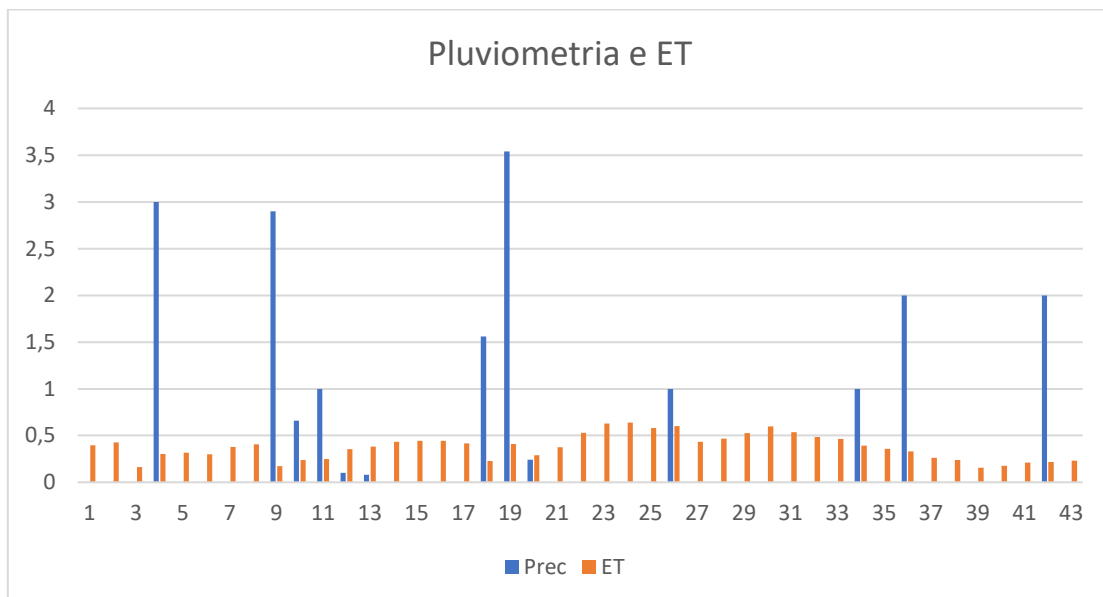


Figura 66. Pluviometria ed ET per il periodo di distribuzione e misurazione del glifosato

I parametri calibrati di soluto sono di seguito riportati e suddivisi tra matrice e frattura.

Lys	Mat	Ro (ML^{-3})	Disp M (L)	Fract M (-)	θ ImM (L^3L^{-3})	DifW (L^2T^{-1})	Mass Tr (ML^{-2})	KdM ($M^{-1}L^3$)	β
CV60	1	1,38	70	10	0,05	0,752	0,0016	21,3	0,70
	2	1,43	70	10	0,05	0,752	0,0016	46,6	0,55
CV120	1	1,27	70	10	0,05	0,752	0,0016	28,9	0,75
	2	1,41	70	10	0,05	0,752	0,0016	60,5	0,65
CA60	1	1,42	70	10	0,05	0,752	0,0013	27,2	0,78
	2	1,45	70	10	0,05	0,752	0,0013	59,4	0,67
CA120	1	1,36	70	10	0,05	0,752	0,0014	36,1	0,73
	2	1,46	70	10	0,05	0,752	0,0014	52,1	0,48

Tabella 18. Parametri di calibrazione di glifosato (matrice) per Dual-permeability in HYDRUS 1-D

Lys	Mat	SinkL (T^{-1})	SinkS (T^{-1})	Disp. F (L)	Frac.F (-)	kDf ($M^{-1}L^3$)	R2
CV60	1	0,025	0,025	4,5	15	0,09	0,20
	2	0,025	0,025	100	1	0,09	
CV120	1	0,025	0,025	4,5	15	0,09	0,08
	2	0,025	0,025	100	1	0,09	
CA60	1	0,025	0,025	4,5	15	0,09	0,18
	2	0,025	0,025	100	1	0,09	
CA120	1	0,025	0,025	10	15	0,09	0,20
	2	0,025	0,025	120	1	0,09	

Tabella 19 Parametri di calibrazione di glifosato (frattura) per Dual-permeability in HYDRUS 1-D

Tra i parametri sopra riportati di primaria importanza è il Kf matrice, ovvero il coefficiente di adsorbimento descritto secondo l'isoterma di adsorbimento di Freundlich. Tale parametro non è stato calibrato, ma bensì ricavato da letteratura (Cavasso A., 2022) ed ha un andamento crescente con la profondità per tutti i lisimetri sintomo di una maggiore capacità di adsorbimento della fase solida a parità di concentrazione in acqua. Allo stesso modo anche il parametro Beta matrice ($1/n$) è stato ricavato dal precedente lavoro, ma a differenza di Kf questo presenta una tendenza opposta essendo maggiore per il materiale più superficiale. Per tutti i lisimetri il parametro Beta ($1/n$) risulta minore di 1 ad

indicare che l'adsorbimento, secondo l'isoterma di Freundlich, aumenta più rapidamente della concentrazione (isoterma concavità verso il basso).

Considerando invece la frattura il coefficiente di adsorbimento K_f frattura è posto a 0,09, un valore più basso rispetto alla matrice in quanto il dominio preferenziale presenta una minore influenza sui fenomeni di adsorbimento a causa della limitata superficie specifica e di siti di adsorbimento e della maggiore permeabilità e velocità del flusso idrico con conseguente minore tempo e possibilità per il soluto di essere adsorbito. A regolare il fenomeno di adsorbimento gioca un ruolo fondamentale anche la frazione di siti di adsorbimento rappresentata dai parametri Fract.M e Fract.F rispettivamente per matrice e frattura. Per quanto riguarda la prima è stato calibrato mediante simulazioni un parametro univoco per tutti i lisimetri pari a 10, mentre per il dominio preferenziale tale parametro è identico tra i lisimetri, ma differente tra i materiali e corrisponde a 15 per lo strato più superficiale ed 1 per quello più profondo. Ciò è importante in quanto indica un maggior numero di siti di adsorbimento per il dominio preferenziale in superficie dati, ad esempio, dalla maggior presenza di sostanza organica.

Un parametro di calibrazione importante e molto sensibile è risultato essere il Mass transfer che descrive il trasferimento di soluto tra il dominio matrice e quello preferenziale considerando il fenomeno advettivo e diffusivo condizionato dalle proprietà dell'interfaccia tra i due domini quali distribuzione dimensionale dei pori, densità, composizione organica e minerale, ma anche dalla geometria dell'interfaccia stessa. In particolare, valori meno elevati di questo parametro indicano un maggiore trasferimento di soluto dal dominio matrice al dominio preferenziale (Gerke et al., 2013). I valori più elevati di MT sono stati riscontrati per i due lisimetri CV corrispondenti a 0,0016, mentre per CA60 è stato calibrato un valore di 0,0013 e per CA120 di 0,0014.

Un altro parametro calibrato per la matrice è il contenuto d'acqua immobile (θ_{imob}) posto a 0,05 per tutti i lisimetri e corrispondente alla frazione di porosità totale occupata da acqua immobile. Questo rappresenta l'acqua fortemente trattenuta nella porosità della matrice che non partecipa dunque al flusso di soluto per advezione, ma che partecipa comunque ai processi diffusivi.

Per quanto riguarda la dispersività longitudinale della matrice (DISP.M) è stato calibrato un valore di 70 per tutti i lisimetri e materiali, mentre per la frattura questo varia a seconda del lisimetro e del materiale. In particolare, nel dominio preferenziale questo parametro risulta essere più elevato negli strati più profondi rispetto a quelli superficiali, evidenziando una maggiore eterogeneità quali variazioni di forma, dimensione, orientamento e connettività della frattura rispetto allo strato più superficiale. Per la frattura è infatti stata calibrata una dispersività di 4,5 per lo strato più superficiale e 100 per quello più profondo, ad eccezione del lisimetro CA120 che presenta corrispondenti valori di 10 e 120.

.13 Modellazione di scenari agroambientali contrastanti

Per concludere il presente lavoro sono state effettuate delle simulazioni sul movimento di glifosato utilizzando condizioni agro-climatiche al contorno reali (evapotraspirazione, pluviometria) riferite al sito di Legnaro e ottenute da database ARPAV.

Tali simulazioni hanno riguardato un periodo di 78 giorni dal 15/03 al 31/05 per il 2022 e il 2023. Si tratta di periodi con pluviometria particolarmente differente al fine di poter al meglio evidenziare i diversi movimenti di glifosato con diverse condizioni meteorologiche. Per la consultazione delle condizioni al contorno e iniziali utilizzate per ciascun periodo si rimanda al capitolo “Materiali e metodi” del presente lavoro.

.13.1 ADE e MIM

Le simulazioni sono state condotte utilizzando inizialmente i modelli ADE e MIM per il lisimetro CV120 al fine di verificare la loro inefficacia nel simulare il movimento di glifosato, per poi passare al modello dual permeability precedentemente calibrato.

Per quanto riguarda i parametri idrologici di ADE e MIM sono stati utilizzati quelli calibrati nel presente lavoro per il lisimetro CV120 e modello single porosity, mentre i parametri di soluto sono ricavati da letteratura (Mencaroni et al, 2021) e

di seguito riportati:

ADE	Disp (L)	Diff.W (L^2T^{-1})	Kd ($M^{-1}L^3$)	Beta	SinkS (T^{-1})	SinkL (T^{-1})	Alpha (T^{-1})
	325	0,752	44,7	0,725	0,025	0,025	30

Tabella 20. Parametri di reazione del soluto per lisimetro CV120 e modello ADE

MIM	Disp (L)	Diff.W (L^2T^{-1})	Kd ($M^{-1}L^3$)	Beta	SinkS (T^{-1})	SinkL (T^{-1})	Alpha (T^{-1})	ThImob (L^3L^{-3})	Frac (-)
	94	0,752	44,7	0,75	0,025	0,025	30	0,2	10

Tabella 21. Parametri di reazione del soluto per lisimetro CV120 e modello MIM

I risultati di tali simulazioni dimostrano come questi modelli non siano in grado di simulare il movimento di soluto, il quale risulta immobile all'interno del profilo del suolo in quanto fortemente adsorbito nella matrice. Questo, tuttavia, non è congruente con lavori precedenti (Mencaroni et al., 2023) che hanno osservato come vi sia movimento di questo pesticida già dai primi giorni di distribuzione ed a diverse profondità. Risulta dunque fondamentale, come visto precedentemente, adottare un modello più complesso che permetta di prevedere il flusso di tale composto anche attraverso vie preferenziali più veloci.

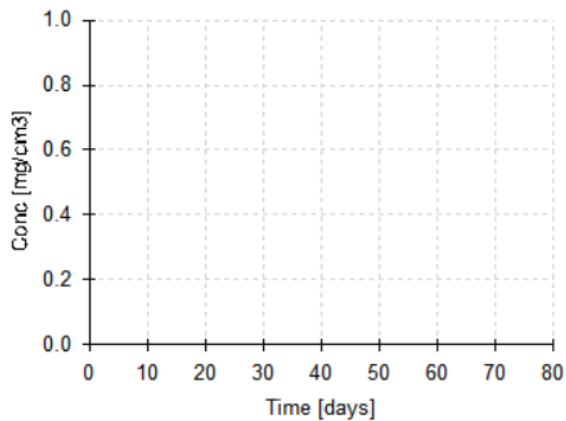


Tabella 23 Immobilità del glifosato lungo il profilo utilizzando modello ADE in HYDRUS 1-D

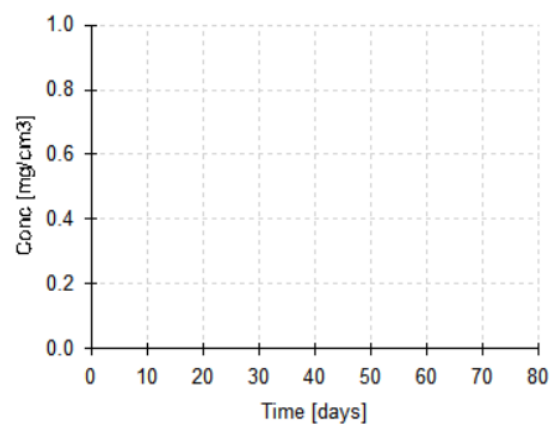


Tabella 22 Immobilità del glifosato lungo il profilo utilizzando modello MIM in HYDRUS 1-D

.13.2 Dual-permeability: 2022

Per quanto riguarda il modello dual permeability sono stati utilizzati i parametri precedentemente calibrati per i singoli lisimetri.

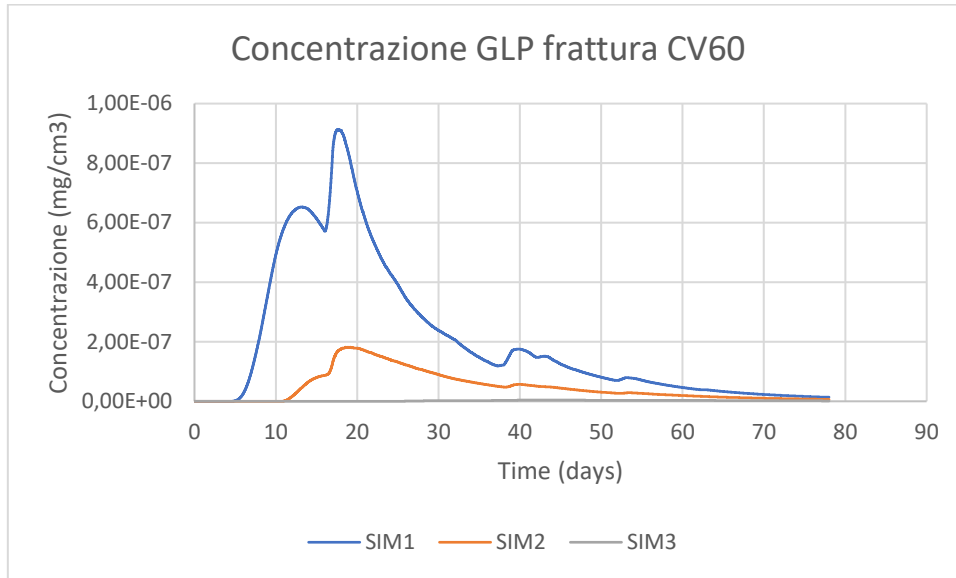


Figura 67. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CV60 (frattura) e modello dual-permeability (2022) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

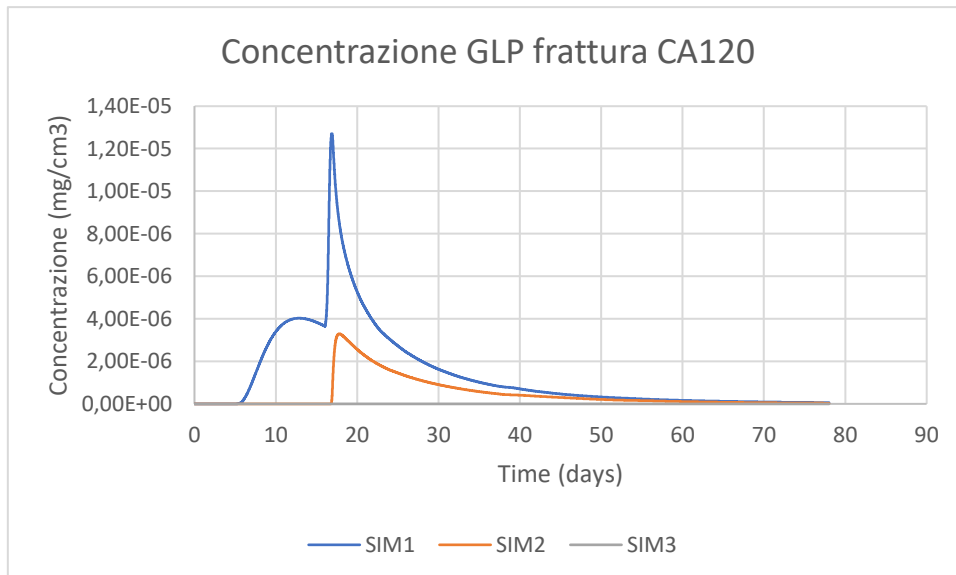


Figura 68. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CA120 (frattura) e modello dual-permeability (2022) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

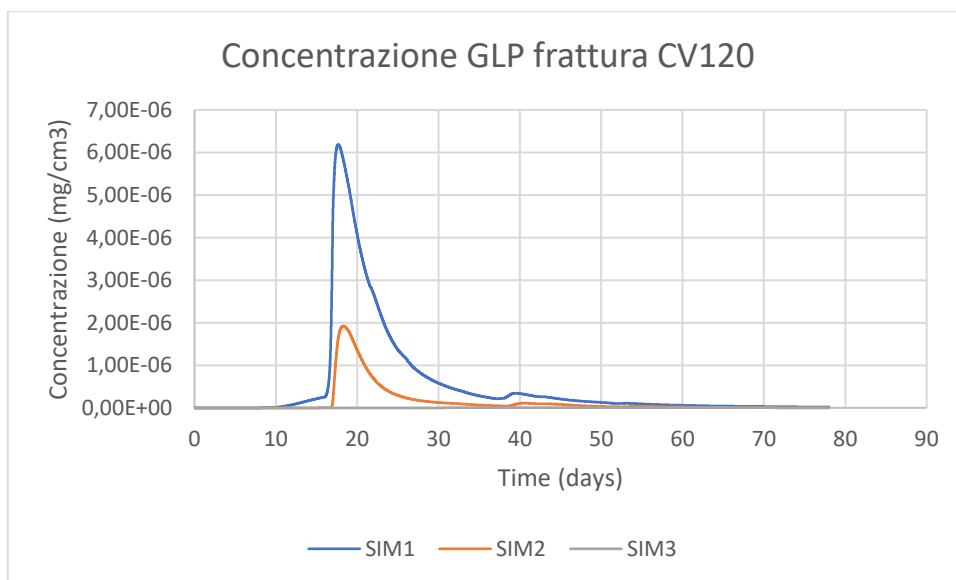


Figura 69. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CV120 (frattura) e modello dual-permeability (2022) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

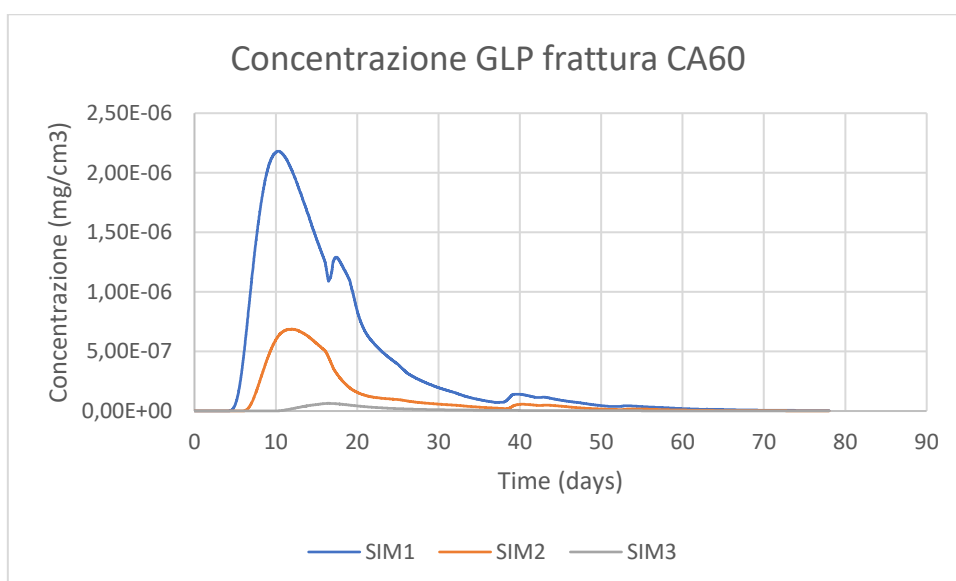


Figura 70. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CA60 (frattura) e modello dual-permeability (2022) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

Per i risultati grafici riferiti alle concentrazioni di glifosato per l'anno 2022 per tutti i lisimetri si osservano concentrazioni di soluto crescenti a diverse profondità

precedenti al primo evento piovoso e quindi legate alla distribuzione del pesticida ed al contenuto idrico del suolo iniziale. Tale situazione è accentuata nei lisimetri CV60, CA120 e CA60, mentre per il lisimetro CV120 si osserva un ritardo rimanendo comunque antecedente al primo evento piovoso. Si osserva inoltre come i picchi di massima concentrazione per le diverse profondità siano legati al primo evento piovoso di 13,9mm in corrispondenza del 17° giorno raggiungendo concentrazioni massime (mg/cm³) per il lisimetro CV60 di 9,13E-07, 1,71E-07, 5,91E-30 rispettivamente per 15, 30 e 60 cm di profondità, per il lisimetro CA60 di 2,81E-06, 6,08E-07, 5,56E-10 rispettivamente per 15, 30 e 60 cm di profondità, per il lisimetro CV120 di 6,19E-06, 1,58E-06 rispettivamente per 15 e 30 cm di profondità e per il lisimetro CA120 di 1,27E-05, 3,75E-08 rispettivamente per 15 e 30 cm di profondità. Tali concentrazioni risultano poi calare gradualmente fino a raggiungere valori pressoché nulli ad eccezione di un ulteriore picco meno accentuato in corrispondenza dell'abbondante precipitazione di 16,6 mm in corrispondenza del 40° giorno. Si nota come per il lisimetri con falda a -120 cm non siano state simulate concentrazioni di glifosato nel punto di osservazione a 60 cm a differenza dei lisimetri con falda più superficiale che presentano, seppur minime, concentrazioni a questa profondità.

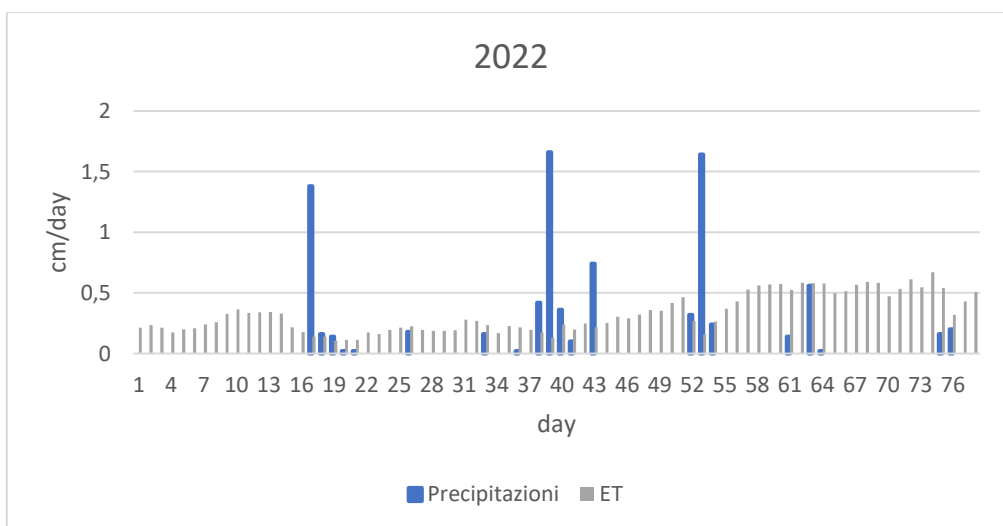


Figura 71. Pluviometria ed ET per il periodo di simulazione 2022

.13.3 Dual-permeability: 2023

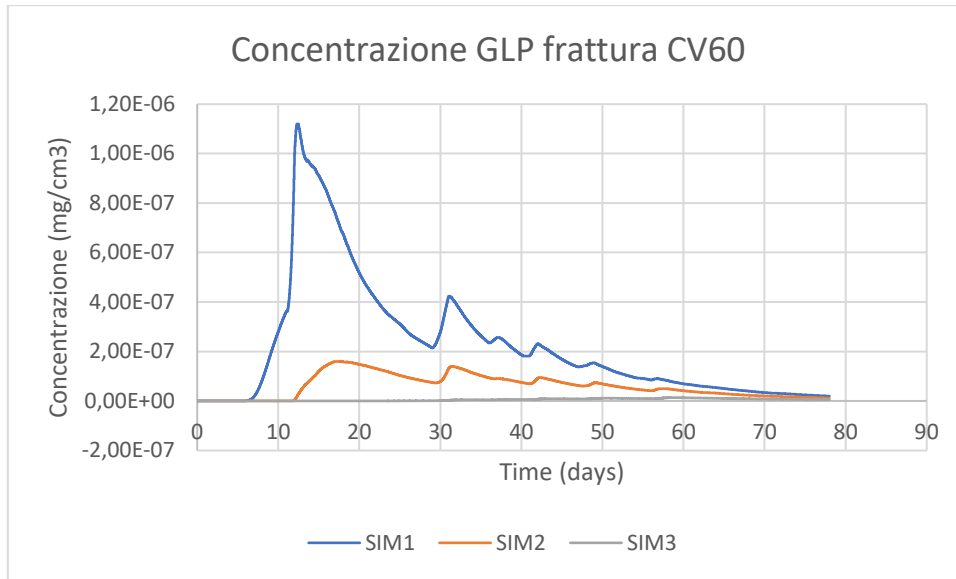


Figura 72. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CV60 (frattura) e modello dual-permeability (2023) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

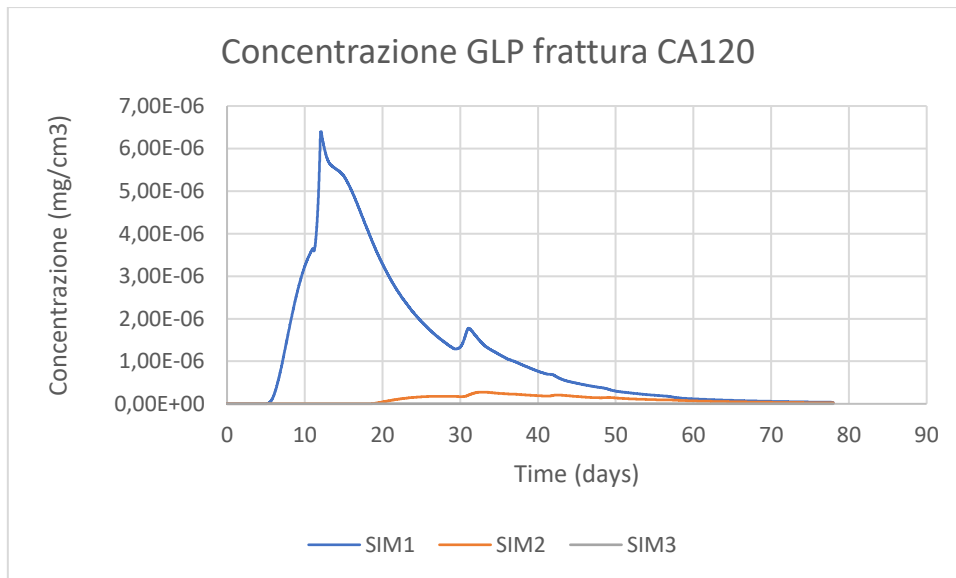


Figura 73. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CA120 (frattura) e modello dual-permeability (2023) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

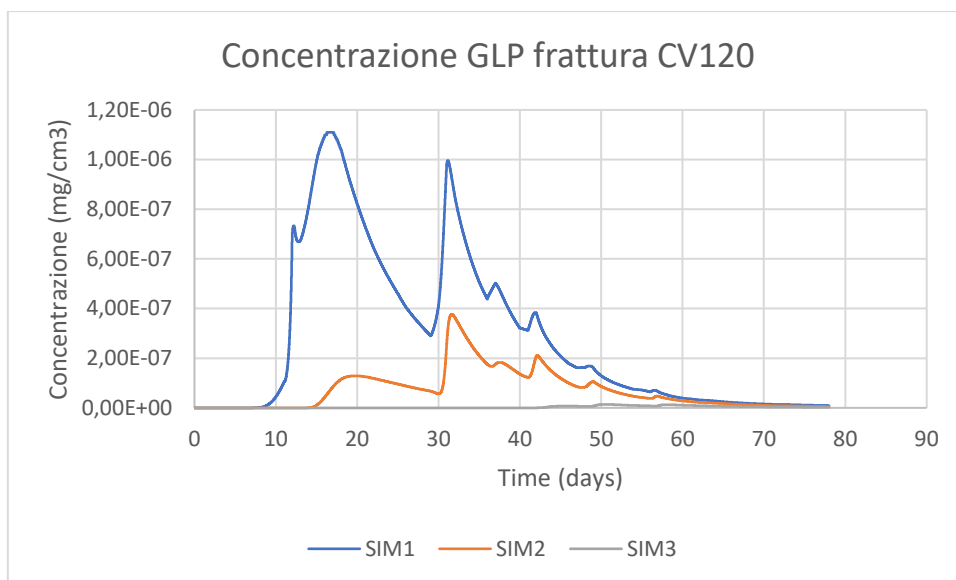


Figura 74. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CV120 (frattura) e modello dual-permeability (2023) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

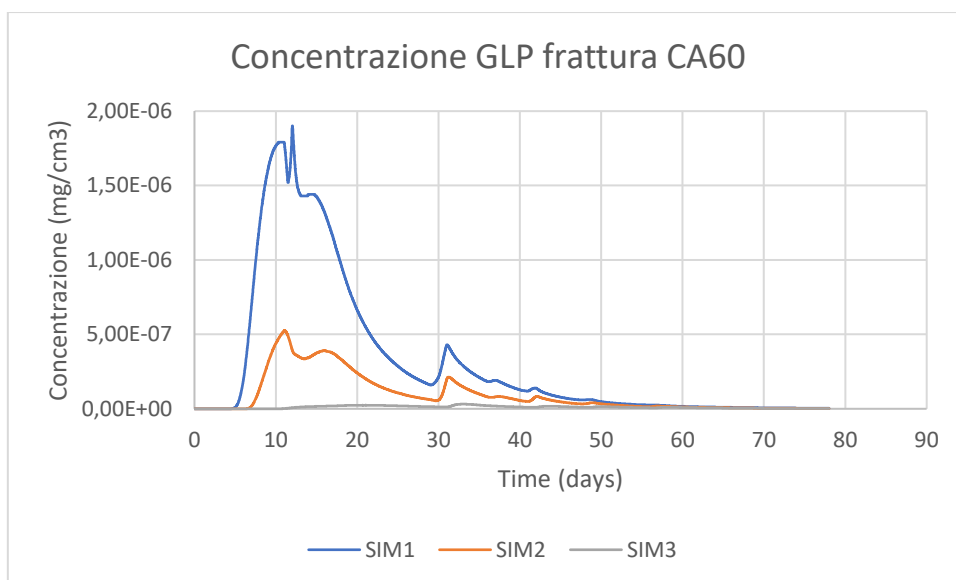


Figura 75. Simulazione sul movimento di glifosato per lisimetro CA60 (frattura) e modello dual-permeability (2023) a 15 cm, 30 cm, 60 cm (rispettivamente SIM1, SIM2, SIM3)

Per quanto riguarda i risultati grafici riferiti alle concentrazioni di glifosato per l'anno 2023 in generale si osserva una distribuzione più ampia delle concentrazioni di glifosato lungo il periodo a diverse profondità e quindi picchi più

larghi rispetto al 2022 dovuta ad eventi piovosi più intensi che determinano un contenuto idrico maggiore lungo il profilo del suolo ed un maggiore flusso preferenziale del soluto. Anche in queste simulazioni si osservano concentrazioni immediatamente successive alla distribuzione che sono tuttavia accompagnate da eventi piovosi di bassa intensità, mentre i picchi maggiori corrispondono agli eventi piovosi più intensi. In particolare, la massima concentrazione per i lisimetri CA120 e CV60 viene raggiunta con l'evento piovoso di 15mm in corrispondenza del dodicesimo giorno. Tali concentrazioni sono, per il lisimetro CA120, di $6,40E-06$ a 15 cm e di $1,12E-06$, $1,69e-08$ per il lisimetro CV60 rispettivamente a 15 e 30 cm di profondità.

In generale, si osserva come i picchi successivi al primo siano maggiormente accentuati rispetto all'anno precedente con maggiori concentrazioni di glifosato che si muovono attraverso flussi preferenziali. Tali picchi presentano comunque un andamento decrescente. Questo è dovuto ad eventi piovosi più intensi capaci di favorire il flusso preferenziale di maggiori quantità di soluto nel terreno.

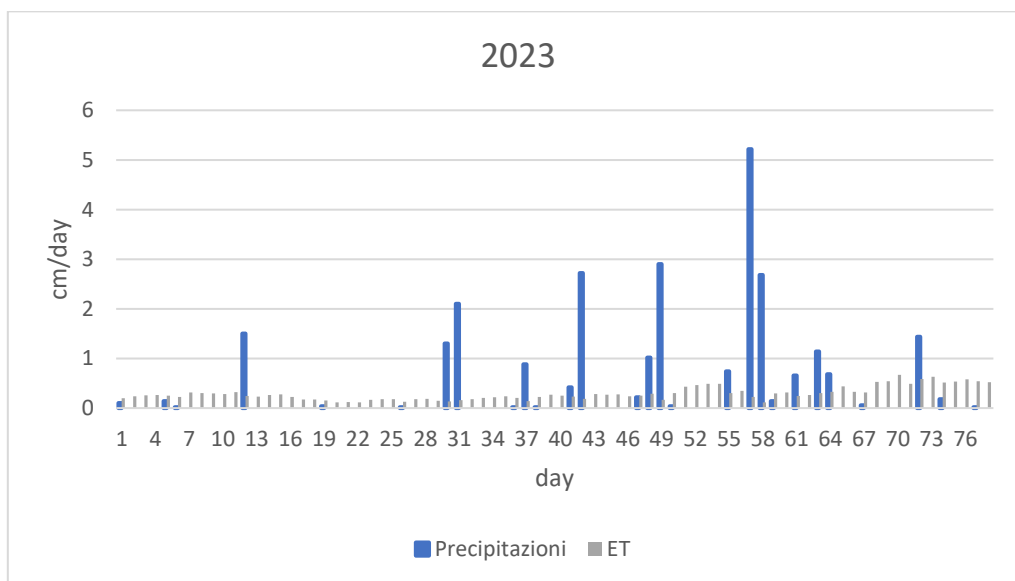


Figura 76. Pluviometria ed ET per periodo di simulazione 2023

Interessante è notare come, per i soli lisimetri con altezza di falda a -60 cm, il modello riporta un flusso di soluto in uscita dal fondo a 70cm del sistema e dunque un rischio di vulnerabilità per la falda sottostante.

Di seguito vengono riportati i flussi cumulativi (mg/cm²) in uscita rispettivamente per i due periodi considerati:

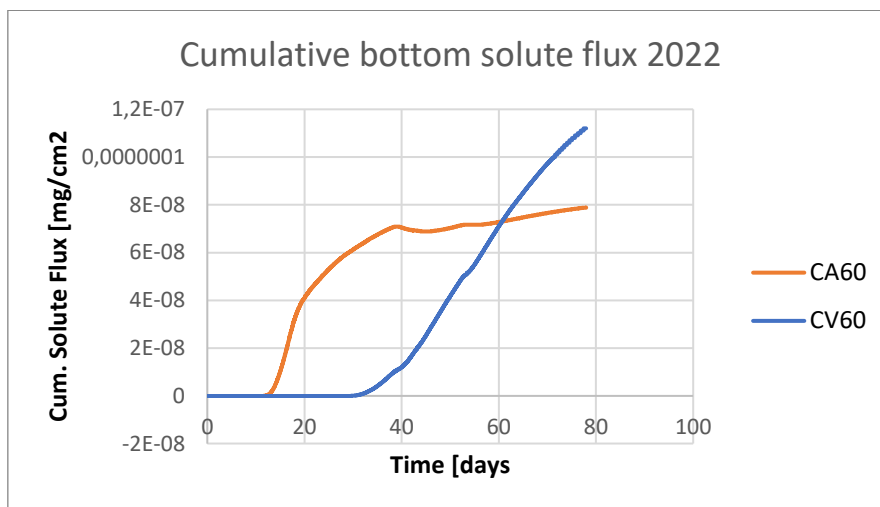


Figura 77. Cumulative bottom solute flux (mg/cm²) per CA60 e CV60 (2022)

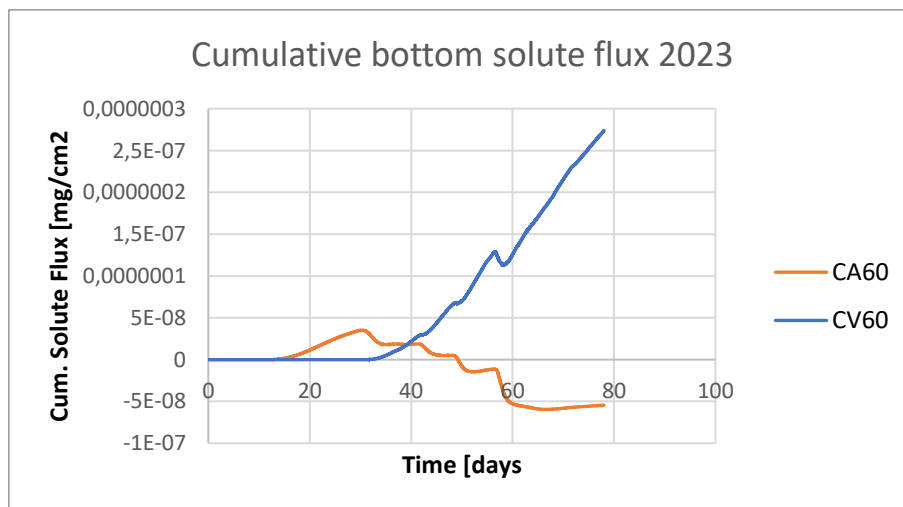


Figura 78. Cumulative bottom solute flux (mg/cm²) per CA60 e CV60 (2023)

Per il periodo 2022 si è raggiunto un flusso cumulato massimo attraverso il fondo del sistema di 1,12E-07 mg/cm² per il lisimetro CV60 corrispondente, nota la superficie del lisimetro, a 0,001120 mg di massa di soluto percolata in falda.

Per l'anno 2023 si è raggiunto un flusso cumulato massimo attraverso la tavola d'acqua di $2,74E-07$ mg/cm² corrispondente a 0,002740 mg di massa di soluto percolata in falda. Il lisimetro CV60 per l'anno 2023 mostra a partire dal giorno 50 un flusso cumulato negativo di soluto, spiegabile con una risalita di soluto dalla tavola d'acqua verso il profilo del suolo.

Interessante notare come la massa di glifosato in uscita sia maggiore per l'anno 2023 caratterizzato da più abbondanti precipitazioni rispetto all'anno precedente. Confrontando, inoltre, la massa di input di glifosato distribuito per ciascun lisimetro pari a 0,0144 mg si è ricavata la frazione per ciascuna annata e ciascun lisimetro di soluto percolato in falda rispetto alla dose distribuita:

Periodo	Lys	Input (mg)	Output (mg)	Out/In	%
2022	CA60	0,0144	0,0008	0,05	5,5
	CV60	0,0144	0,0011	0,08	7,8
2023	CV60	0,0144	0,0027	0,19	19,0
	CV60	0,0144	-0,0005	-0,04	-3,5

Tabella 24 Valori dose distribuita ed output dal fondo del sistema per CA60 e CV60

Il lisimetro CV60 presenta la più abbondante percolazione di GLP in falda pari al 19% della dose distribuita per il periodo 2023.

5. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha permesso di calibrare e confrontare diversi modelli idrologici al fine di simulare il movimento di glifosato in suoli con falda ipodermica tramite il software HYDRUS1D. In particolare, è stato possibile osservare come modelli più semplici quali ADE e MIM in single porosity non siano in grado di prevedere il movimento del glifosato, il quale risulta fortemente adsorbito –e sostanzialmente immobile– all'interno del profilo del suolo, nonostante i dati sperimentali mostrino diverse concentrazioni di tale composto a diverse profondità in seguito alla sua distribuzione.

In tale contesto, è interessante notare come nemmeno i modelli numerici in grado di prevedere flussi di non equilibrio con un trasferimento di massa tra fase immobile e mobile (MIM) riescano a simulare un corretto movimento di molecole fortemente adsorbite alla matrice. L'utilizzo del modello più complesso Dual-permeability, capace di distinguere tra dominio matrice e dominio frattura, ha permesso invece di osservare movimenti di glifosato a diverse profondità lungo il profilo dei suoli oggetto di indagine con differenze in concentrazione date principalmente dai diversi livelli di falda considerati e dalle diverse caratteristiche fisiche e idrauliche dei terreni. In particolare, i lisimetri con livello di falda a -60 cm risultano avere picchi con concentrazioni più elevate di glifosato rispetto ai lisimetri con falda a -120 cm. Si è inoltre osservato come gli stessi lisimetri presentino anche contenuti idrici mediamente più elevati lungo tutto il profilo di suolo considerato. Mettendo a confronto i risultati grafici del soluto e l'andamento pluviometrico si è inoltre osservato come il movimento di glifosato sia fondamentalmente governato dalle precipitazioni ed in particolare dagli eventi più estremi che portano ad un rapido flusso preferenziale lungo il profilo del suolo con conseguenti rischi di vulnerabilità per la falda sottostante. Per contro, il sistema colturale conservativo non si è differenziato dal convenzionale, probabilmente a causa del breve periodo intercorso dalla conversione al periodo di sperimentazione.

Gli scenari simulati di questo lavoro, infine, hanno permesso di testare i parametri precedentemente calibrati per il modello Dual-permeability con nuove condizioni

al contorno al fine di ottenere previsioni sul movimento del pesticida tra due annate con piovosità particolarmente differenti. Tali simulazioni hanno confermato la dinamica preferenziale, ma non esclusiva, del glifosato in relazione specialmente ad eventi piovosi estremi. È inoltre emerso come il livello di falda rappresenti un rischio di vulnerabilità per la stessa in quando solamente i lisimetri con falda a -60 cm presentano concentrazioni di flusso in uscita dal fondo del sistema a differenza dei lisimetri con falda a -120 cm per i quali il modello non ha previsto concentrazioni nello strato più profondo.

BIBLIOGRAFIA

- A. Ferrero; F. Vidotto; E. Costa; G. Zanin; P. Catizone (2010). Storia della lotta alle malerbe. Retrieved November 8, 2023, from <https://iris.unito.it/handle/2318/78718>
- Abbasi, F., Javaux, M., Vanclooster, M., Feyen, J. (2012). Estimating hysteresis in the soil water retention curve from monolith experiments. *Geoderma*, 189–190, 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.06.013>
- Annett, R., Habibi, H. R., Hontela, A. (2014). Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *Journal of Applied Toxicology*, 34(5), 458–479. <https://doi.org/10.1002/jat.2997>
- Battaglia, S., Leoni, L., Sartori, F. (2004). Determinazione della capacità di scambio cationico delle argille attraverso l'analisi in fluorescenza X di pasticche di polvere.
- Battaglin, W. a., Meyer, M. t., Kuivila, K. m., Dietze, J. e. (2014). Glyphosate and Its Degradation Product AMPA Occur Frequently and Widely in U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, and Precipitation. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 50(2), 275–290. <https://doi.org/10.1111/jawr.12159>
- Bento, C. P. M., Yang, X., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., ... Geissen, V. (2016). Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Science of The Total Environment*, 572, 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.215>

- 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>
- Borggaard, O., Gimsing, A. (2008). Fate of Glyphosate in Soil and the Possibility of Leaching to Ground and Surface Waters: A Review. *Pest Management Science*, 64, 441–56. <https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Brunetti, M. (2019). *Studio sperimentale della ritenzione d'acqua nelle miscele cemento bentonite*.
- Carretta, L., Cardinali, A., Onofri, A., Masin, R., Zanin, G. (2021). Dynamics of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in Soil Under Conventional and Conservation Tillage. *International Journal of Environmental Research*, 15(6), 1037–1055. <https://doi.org/10.1007/s41742-021-00369-3>
- Cavasso, A. (2022). Influenza di alcune proprietà chimiche e idrauliche sui processi di adsorbimento e movimento di glifosate in suoli di alta e bassa pianura veneta
Influence of some chemical and hydraulic proprieties on the process of adsorption and movement of glyphosate in soils of the upper and lower Veneto plain. Retrieved November 8, 2023, from
<https://hdl.handle.net/20.500.12608/28711>
- Commissione Europea. (2020). Una strategia “Dal produttore al consumatore” per un sistema alimentare equo, sano e rispettoso dell’ambiente.
- Coupe, R. H., Kalkhoff, S. J., Capel, P. D., Gregoire, C. (2012). Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*, 68(1), 16–30. <https://doi.org/10.1002/ps.2212>

- Dal Ferro, N., Cocco, E., Lazzaro, B., Berti, A., Morari, F. (2016). Assessing the role of agri-environmental measures to enhance the environment in the Veneto Region, Italy, with a model-based approach. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 232, 312–325. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.010>
- Di Fabbio, A., Fiumanti, F. (2008). *Il suolo la radice della vita*. Roma: APAT.
- Dick e Quinn. (1995). Control of glyphosate uptake and metabolism in *Pseudomonas* sp. 4ASW | FEMS Microbiology Letters | Oxford Academic. Retrieved November 8, 2023, from <https://academic.oup.com/femsle/article/134/2-3/177/473738>
- Duke, S. O., Powles, S. B. (2008). Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Management Science*, 64(4), 319–325. <https://doi.org/10.1002/ps.1518>
- Ferrero, A., Fogliatto, S., Vidotto, F., (2018). Possibili alternative al glifosate nelle colture erbacee. Retrieved November 8, 2023, from <https://iris.unito.it/handle/2318/1680259>
- Ferrian, S. (2018). *Dinamica dell'acqua e del bromo in presenza di cover crops (Raphanus sativus L. var. longipinnatus L. H. Bailey)*.
- Fitogest. (2023). Fitofarmaci, il Parlamento Europeo ferma il dimezzamento. Disponibile all'indirizzo <https://fitogest.imagelinenetwork.com/it/news/2023/11/23/fitofarmaci-il-parlamento-europeo-ferma-il-dimezzamento/80685>
- Gaspare, V. (2009, 2010). Caratteristiche del suolo e comportamento delle sostanze inquinanti. Università degli studi di Palermo.
- Gerke, H. H., Dusek, J., Vogel, T. (2013). Solute Mass Transfer Effects in Two-Dimensional Dual-Permeability Modeling of Bromide Leaching From a Tile-

- Drained Field. *Vadose Zone Journal*, 12(2), vzj2012.0091.
<https://doi.org/10.2136/vzj2012.0091>
- Guida, G., Acikel, A. S. (2021). Modellazione della curva di ritenzione idrica dei geocompositi bentonici
- Hillel, D., Warrick, A. W. (2009). *Environmental soil physics* (Nachdr. der Ausg. 1998). Amsterdam: AP, Acad. Press.
- Hydrus 1D — ISMC. Retrieved November 8, 2023, from <https://soil-modeling.org/resources-links/model-portal/hydrus-1d>
- J. Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th. van Genuchten. (2013). *HYDRUS 1-D manual* (4.17).
- Jarvis, N. J. (2007). A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58(3), 523–546.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00915.x>
- Landi, L., Ranella, G., Nannipieri, P. (2000). Indicatori chimici della qualità del suolo: il ruolo della sostanza organica *.
- Lugaresi, N. (2020). *Diritto dell'ambiente* (Sesta edizione). Milano: [Padova]: Wolters Kluwer; CEDAM.
- Markus Flury. (1996). Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils—A Review - Flury - 1996 - Journal of Environmental Quality - Wiley Online Library. Retrieved November 8, 2023, from <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2134/jeq1996.00472425002500010005x>

- Maschio, A. (2019). *Caratterizzazione fisica e idraulica del suolo e influenza sulle dinamiche di trasporto del glifosate nell'alta pianura trevigiana*.
- 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, 126733.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126733>
- Mencaroni, M., Cardinali, A., Costa, L., Morari, F., Salandin, P., Zanin, G., Dal Ferro, N. (2022). Glyphosate and AMPA have low mobility through different soil profiles of the prosecco wine production area: A monitoring study in north-eastern Italy. *Frontiers in Environmental Science*, 10. Retrieved from
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2022.971931>
- 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, 105659. <https://doi.org/10.1016/j.still.2023.105659>
- Molfetta, A., Sethi, R. (2012). *Ingegneria degli acquiferi*. Milano: Springer Milan.
- Piccoli, I., Camarotto, C., Lazzaro, B., Furlan, L., Morari, F. (2017). Conservation Agriculture Had a Poor Impact on the Soil Porosity of Veneto Low-lying Plain Silty Soils after a 5-year Transition Period. *Land Degradation & Development*, 28(7), 2039–2050. <https://doi.org/10.1002/ldr.2726>
- Piccolo, A. (1996). Humus and Soil Conservation. In Alessandro Piccolo (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* (pp. 225–264). Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044481516-3/50006-2>

- Šimůnek, Jirí, Van Genuchten, M. Th., Šejna, M. (2008). Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. *Vadose Zone Journal*, 7(2), 587–600.
<https://doi.org/10.2136/vzj2007.0077>
- Šimůnek, Jirka, Jarvis, N. J., van Genuchten, M. Th., Gärdenäs, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 272(1), 14–35.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00252-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00252-4)
- Staiano, A. (2011, November 30). Individuazione di condizioni di stress da carenza idrica in *Vitis vinifera* L. con l'impiego di modellistica agro-idrologica. [Tesi di dottorato]. Retrieved November 8, 2023, from <http://www.fedoa.unina.it/8832/>
- Testoni, R., De salve, M. (2012). Trasporto e migrazione dei radionuclidi dei depositi di rifiuti radioattivi: strumenti per la simulazione e il monitoraggio ambientale.
- Tuller, M., Or, D. (2004). Water retention and characteristic curve. In *Encyclopedia of Soils in the Environment* (Vol. 4, pp. 278–289).
- Tunesi, S., Napoleoni, Q. (2003). *Tecnologie di bonifica dei siti inquinati: rassegna dei principi operativi e dei criteri di selezione: messa in sicurezza permanente: elementi di chimica del suolo e geologia*. Milano: Il Sole 24 Ore.
- Vitali, G. (2018). Introduzione alla Fisica del Terreno [Text].
<https://doi.org/10.6092/UNIBO/AMSACTA/6016>
- Zanin e Catizone. (2003). Malerbologia. Dalla metà del XIX a quella del XX secolo.