



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

**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

Relatore

Prof. Nicola Dal Ferro

Correlatore

Dott. Marta Mencaroni

Prof. Francesco Morari

Laureanda Anna Cavasso

Matricola n. 1179470

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

Sommario

| | |
|--|-----------|
| RIASSUNTO | 1 |
| ABSTRACT..... | 3 |
| 1. INTRODUZIONE | 5 |
| 1.1 La risorsa idrica e la sua tutela | 5 |
| 1.2 Il suolo come strumento di filtro naturale | 7 |
| 1.3 Le caratteristiche del suolo e l'interazione con i soluti | 8 |
| 1.3 Il destino ambientale dei prodotti fitosanitari..... | 16 |
| 1.4.1 Il Glifosate..... | 17 |
| 1.4.2 Destino ambientale del glifosate e degradazione | 19 |
| 1.4.3 Adsorbimento di glifosate nel suolo..... | 22 |
| 2. OBIETTIVO DELLA TESI | 27 |
| 3. MATERIALI E METODI..... | 28 |
| 3.1 Descrizione dei siti sperimentali..... | 28 |
| 3.1.1 Il sito di Legnaro | 28 |
| 3.1.2 I siti dell'alto trevigiano | 29 |
| 3.2 Caratterizzazione chimica dei tre suoli | 30 |
| 3.2.1 Caratterizzazione degli ossidi di ferro e alluminio..... | 30 |
| 3.2.2 Analisi di adsorbimento di glifosate su suolo..... | 33 |
| 3.3 Analisi idrauliche..... | 34 |
| 3.3.1 La conducibilità idrica satura | 34 |
| 3.3.2 La curva di ritenzione idrica..... | 37 |
| 3.4 Simulazione di movimento di glifosate | 40 |
| 4. RISULTATI | 43 |
| 4.1 Analisi chimiche..... | 43 |
| 4.1.1 Caratterizzazione degli ossidi di ferro e alluminio..... | 43 |
| 4.1.2 Analisi di adsorbimento di glifosate su suolo..... | 48 |
| 4.1.2 Influenza delle caratteristiche del suolo sull'adsorbimento di glifosate | 53 |
| 4.2 Le proprietà idrauliche | 56 |
| 4.2.1 La conducibilità idrica satura | 56 |
| 4.2.2 Curve di ritenzione idrica..... | 58 |
| 4.3 Previsioni sul destino di glifosate in suoli differenti..... | 62 |
| 5. CONCLUSIONI..... | 76 |
| BIBLIOGRAFIA | 78 |
| MATERIALI SUPPLEMENTARI..... | 88 |

RIASSUNTO

Tra i numerosi servizi ecosistemici offerti dal suolo, la sua capacità filtrante verso potenziali contaminanti della risorsa idrica –quali i prodotti fitosanitari– è di primaria importanza. Ciononostante, la molteplicità delle sostanze esogene presenti sul mercato e delle loro caratteristiche chimico-fisiche, così come la forte variabilità sito-specifica dei suoli, rende difficile predire con precisione il destino ambientale delle molecole immesse nell'ambiente. In questo contesto, con il presente lavoro di tesi sono state analizzate alcune caratteristiche idrauliche e chimiche di suoli differenti dell'alta e bassa pianura padano-veneta, vocati all'agricoltura, con l'obiettivo di comprendere le dinamiche che regolano i fenomeni di adsorbimento e trasporto di glifosate, e determinare la suscettibilità dei diversi contesti territoriali a possibili fenomeni di contaminazione delle acque sotto-superficiali. Nello specifico, due suoli campionati presso le località di Colnù (Conegliano) e Settolo (Valdobbiadene) sono stati confrontati con un Cambisol tipico della bassa pianura situato presso l'Azienda Agraria dell'Università di Padova a Legnaro (Padova), caratterizzato inoltre dalla presenza di falda superficiale attorno a 1 m di profondità. I suoli sono stati analizzati chimicamente alle diverse profondità determinando il contenuto di ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio, la cui quantificazione è determinante per comprendere l'adsorbimento di glifosate al suolo, anch'esso determinato sperimentalmente e descritto secondo isoterme di adsorbimento di Freundlich. Per quanto riguarda le caratteristiche idrauliche, campioni indisturbati alle diverse profondità sono stati analizzati determinando la conducibilità idrica satura e la curva di ritenzione idrica. Infine, il modello idrologico HYDRUS-1D è stato alimentato con i dati sperimentali precedentemente ottenuti, e utilizzato per simulare il destino ambientale di glifosate nel suolo secondo le condizioni ambientali tipiche dei tre siti esaminati (clima, profondità del profilo di suolo, presenza di falda ipodermica, ecc.). Ogni simulazione prevedeva l'applicazione di glifosate in condizioni di presemina su una coltura a mais, reiterata in tre anni consecutivi. I risultati ottenuti hanno evidenziato un contenuto di ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio in quantità crescenti con la profondità evidenziando, anche, come la metodica di estrazione con ossalato restituisca la maggiore quantità di ossidi sia di ferro che di alluminio. L'andamento crescente con la profondità riscontrato nei suoli Legnaro non è però ugualmente riscontrabile nei siti di alta pianura, dove inoltre la metodica di estrazione con ossalato risulta estrarre maggiori quantità di ossidi e idrossidi solo nei siti di Conegliano. A Valdobbiadene gli ossidi maggiormente estratti sono invece quelli chelati alla sostanza organica estratti con pirofosfato. Lo stesso andamento lungo il profilo visto per la quantità di ossidi ed idrossidi è riscontrabile anche per i coefficienti di adsorbimento sia per i siti di bassa che di alta pianura veneta. Per quanto riguarda i K_f riscontriamo i valori maggiori nei siti di Conegliano dove si sono osservati maggiori quantità di limo e argilla, nonché di ferro estratto in ossalato e di alluminio estratto in

pirofosfato; correlazioni simili sono state osservate anche a Valdobbiadene, sebbene i valori più bassi di K_f siano determinati da condizioni pedologiche sito-specifiche differenti. Presso Legnaro, sebbene rimanga stabile l'andamento dei K_f lungo il profilo, si riscontra una correlazione tra il coefficiente di adsorbimento e il contenuto di argilla, nonché con il pH. In ultima analisi, i risultati ottenuti dalla modellazione numerica hanno evidenziato il ruolo fondamentale della falda ipodermica nel favorire il movimento di glifosate il quale, nonostante la sua affinità per la fase suolo, in parte si muove verso gli strati profondi favorito da un'elevata conducibilità idrica e condizioni di umidità elevate. Per contro, nei terreni di alta pianura, dove la falda risulta essere più in profondità, il glifosate tende a rallentare il movimento, ad essere maggiormente trattenuto dal suolo, e quindi a degradarsi prima di raggiungere la falda. I risultati emersi da questo studio sottolineano la necessità di studi approfonditi e mirati a livello sito-specifico per poter fornire ai decisori politici e agli enti territoriali strumenti utili a definire con maggiore precisione le aree più o meno suscettibili a possibili contaminazioni ambientali, sia per le acque superficiali che sotto-superficiali, così da poter intervenire con azioni di salvaguardia e tutela.

ABSTRACT

Among the ecosystem services delivered by the soil, the soil filtering against potential contaminants of the water resource -such as plant protection products- is of primary importance. Nevertheless, the multitude of exogenous substances on the market and their different physicochemical characteristics, as well as the strong site-specific variability of the soils, makes it difficult to accurately predict the environmental fate of such molecules that are released into the environment. With this thesis work, some hydraulic and chemical properties of different agricultural soils of the Veneto region were analyzed, with the aim of understanding the dynamics that regulate adsorption and transport phenomena of glyphosate, and determine the susceptibility of the territory to subsurface water contamination. Two soils were sampled in Colnù (Conegliano) and Settolo (Valdobbiadene) sites in the northern Veneto plain, and compared with a Cambisol soil, typical of the low-lying venetian plain and located at the Experimental Farm of the University of Padua in Legnaro (Padua), which usually has a shallow water table around 1 m depth. Chemical analyses at different depths were performed to determine Al and Fe oxide and hydroxide contents, whose quantification is crucial to better understand the adsorption of glyphosate to the soil. Also, the adsorption coefficients were experimentally determined and described according to Freundlich isotherms. As for the soil hydraulic properties, undisturbed samples at different depths were analyzed by determining the saturated water conductivity and the water retention curve. Finally, the HYDRUS-1D hydrological model was fed with the experimental data previously obtained and used to simulate the environmental fate of glyphosate across the soil in each site-specific context. Each simulation involved the application of glyphosate in pre-sowing conditions on a maize crop, repeated in three consecutive years. Results showed that Fe and Al oxides and hydroxides increased with the depth in Legnaro soil, where the extraction method with oxalate returned the greatest quantity of both Fe and Al oxides. In contrast, results from Colnù and Settolo did not follow the same trend as per Legnaro. In particular, the oxalate extraction method results in extracting greater quantities of oxides and hydroxides only in the Conegliano sites; in Valdobbiadene the oxides most extracted are those chelated to the organic matter. extracted with pyrophosphate. As regards the K_f , the highest values were found in Conegliano. Correlation analysis showed that the content of fine soil particles –silt and clay– and the SOM-chelated oxides determined an increase in K_f . Numerical simulations highlighted the pivotal role of a shallow water table in promoting the movement of glyphosate which, despite its affinity for the soil phase, partly moved towards the deep layers favored by high soil moisture and water conductivity. On the other hand, in high plain soils, or where the aquifer is deep, glyphosate tends to slow down its movement, to be adsorbed to soil particles, and therefore degrade before reaching the aquifer. In-depth site-specific investigations are required to provide to policy makers and local authorities useful

tools to define more precisely the areas more or less susceptible to possible environmental contamination, both for the surface and sub-surface waters, so as to identify safeguard and protection actions.

1. INTRODUZIONE

1.1 La risorsa idrica e la sua tutela

La risorsa idrica rappresenta la base della vita sulla Terra e di ogni attività antropica. Con lo sviluppo industriale e l'aumento della popolazione globale, abbiamo assistito ad impatti via, via crescenti sulla risorsa idrica, compromettendone la sua qualità e quantità, e di conseguenza la sua disponibilità. L'impatto generato dalle attività antropiche sulla risorsa idrica può definirsi secondo flussi di contaminazione puntuale e diffusa, a loro volta definibili secondo un processo di alterazione diretto, attraverso lo sversamento di un inquinante in una fonte d'acqua, oppure indiretto tramite il passaggio attraverso altre matrici ambientali (Figura 1).

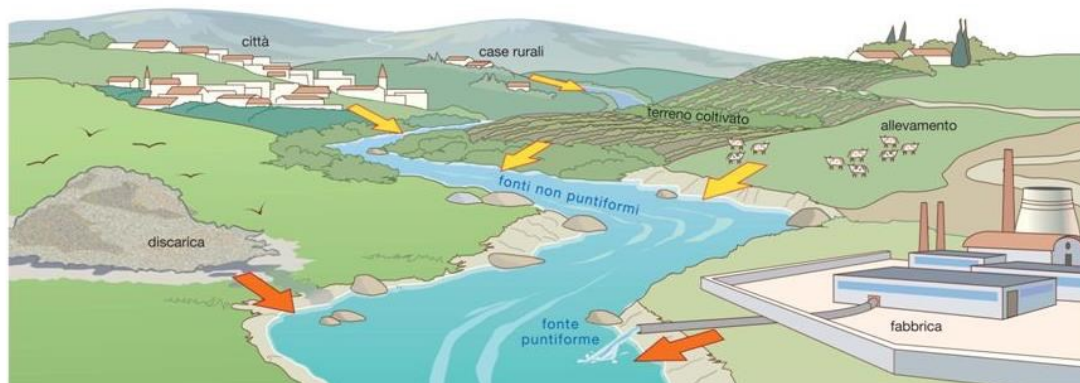


Figura 1. Schema raffigurante le fonti puntuali o diffuse di inquinamento. Fonte: osservare e capire la Terra, 2010.

La tutela della risorsa idrica è stata oggetto di numerose iniziative legislative nazionali e sovranazionali: tra le più importanti va citata la Direttiva 2000/60/CE (definita Direttiva Acque) che è stata introdotta in Europa il 23 ottobre del 2000 dal Parlamento e il Consiglio Europeo, istituendo un testo di riferimento “Quadro” per l’azione comunitaria in materia di acque. La normativa riprende la regolamentazione del territorio secondo specifiche aree vulnerabili e sensibili (Direttiva 91/676/CEE e 91/271/CEE). Il D.Lgs. n. 152 dell’Aprile 2006 ha recepito le direttive europee rendendole attuative e demandando alle Regioni il compito di individuare le aree di salvaguardia e tutela della risorsa idrica. All’interno di queste aree, si distinguono le zone di tutela assoluta, immediatamente circostanti le aree di captazione per uso idropotabile, e le zone di rispetto ad esse

adiacenti. In queste aree, a livello nazionale sono regolamentate le destinazioni d'uso del suolo, e limitate le attività produttive e agricole come, ad esempio, l'attività di spandimento di concimi, fertilizzanti o pesticidi a meno di specifico piano regolamentato (D.lgs. 152/2006) che assicuri la messa in atto di pratiche colturali compatibili con la realtà del suolo e con la vulnerabilità della risorsa idrica. Le peculiarità di sito specificità porta a dover conoscere le caratteristiche del suolo e del territorio in questione oltre alle caratteristiche delle molecole immesse nell'ambiente (tempi di degradazione e decadimento o ad esempio la capacità di raggiungere la falda idrica). Una delle fonti di maggiore inquinamento idrico, prevalentemente di tipo diffuso, è rappresentato dal settore agricolo (Silva et al., 2019), il quale fa uso di sostanze chimiche che possono impattare sull'ambiente qualora non siano correttamente definite prescrizioni per un loro uso sostenibile. I fitofarmaci sono tra i primari fattori che hanno permesso di sostenere la produzione agricola al passo con l'aumento della popolazione globale da sfamare, ma hanno causato conseguentemente un innalzamento del livello di contaminanti presenti nell'ambiente. A seguito del trattamento con fitofarmaci, le sostanze immesse nell'ambiente sono soggette ad un processo di ripartizione tra diversi comparti ambientali: aria, biota e suolo, per giungere poi ad una possibile contaminazione inquinare la falda acquifera (Figura 2).

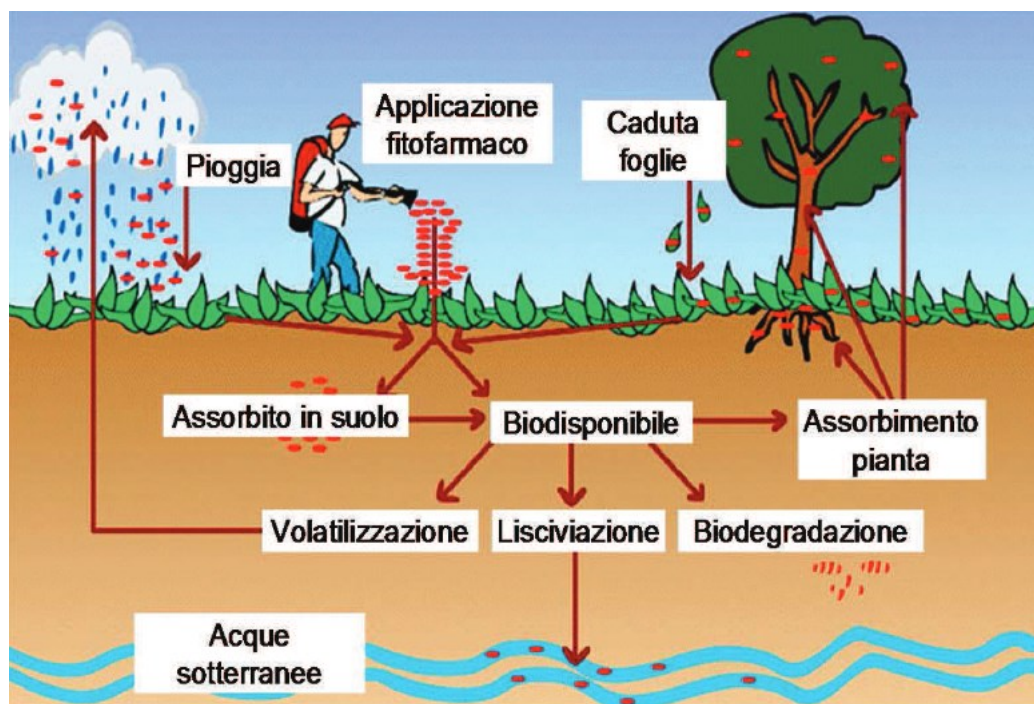


Figura 2. Schema rappresentante i diversi processi di movimento e ripartizione di un pesticida nei diversi compartimenti ambientali. Fonte APPA trentino, 2018.

In questo contesto, è di assoluta rilevanza la conoscenza del destino delle molecole esogene che vengono rilasciate nell'ambiente, che interagiscono con le matrici suolo-acqua, e che quindi possono comportare la contaminazione delle diverse matrici ambientali.

1.2 Il suolo come strumento di filtro naturale

Tra le principali funzioni del suolo si ricorda quella di fungere da filtro nei confronti dei soluti disciolti e trasportati in acqua (Gimsing et al., 2004). In questo contesto, al suolo viene riconosciuta, non solo agli occhi dei tecnici e dei professionisti del settore, ma anche dei decisori politici e dell'opinione pubblica, un'importanza crescente in quanto risorsa ambientale in grado di mitigare fenomeni di inquinamento, capacità questa che va quantificata con accuratezza nei diversi contesti sito-specifici per poterne sostenere e facilitare l'azione (Bouma, 2014). In quest'ottica è interessante rilevare come esistano livelli limite di concentrazione di fitofarmaci in acqua, ma non altrettanto nel suolo, a riprova del solo recente interesse per questa matrice ambientale.

La funzione filtrante del suolo deriva dalla capacità di adsorbire i soluti presenti nella soluzione circolante trattenendo o rallentando così il passaggio degli inquinanti alla falda. L'efficacia di questa funzione barriera è dettata dalle proprietà fisiche e chimiche del suolo stesso. La concomitanza dell'azione delle radici nella zona insatura e della presenza di microorganismi capaci di avviare diversi processi degradativi rende il suolo un efficace strumento di attenuazione naturale nei confronti di inquinanti e sostanze nocive di molteplice tipo (Rabot et al., 2018), soprattutto in aree particolarmente suscettibili a contaminazione come i territori della bassa pianura padano-veneta, caratterizzata da falde superficiali.

Questa fondamentale capacità dipende in larga misura dallo stato qualitativo del suolo stesso, dall'integrità della sua struttura e dai fattori fisici, chimici, idraulici e biologici che lo caratterizzano nei differenti contesti territoriali in cui esso è presente. Queste stesse, a livello sito-specifico, possono renderlo maggiormente performante nell'interazione con un determinato soluto portando a processi quali degradazione, immobilizzazione, adsorbimento, o al contrario estremamente vulnerabile portando a lisciviazione, trasporto e mobilizzazione. Interessante, a tal proposito, è lo studio di Schulte et al. (2015) il quale riporta, per il territorio irlandese, la capacità dei suoli differenti che lo compongono di fornire servizi ecosistemici, proponendo di modificare l'uso del suolo al fine di massimizzare alcune delle funzioni principali che esso può fornire (Figura 3).

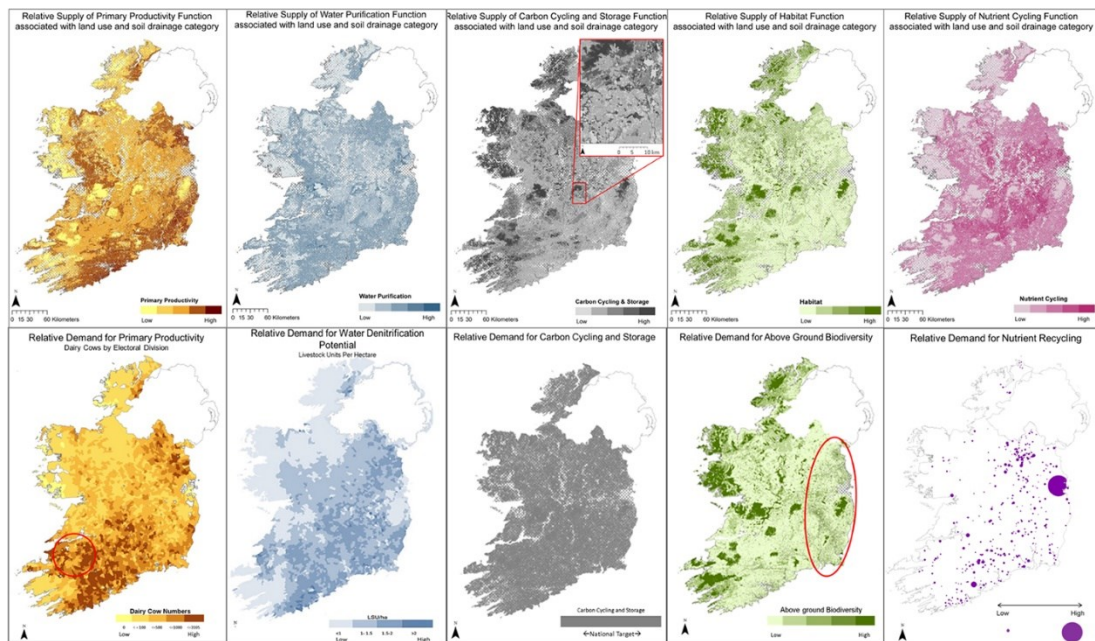


Figura 3: Esempio di mappe indicative dell'offerta (in alto) e della domanda (in basso) di alcuni servizi ecosistemici forniti dal suolo a livello sito specifico. In ordine da sinistra a destra: produttività primaria, purificazione dell'acqua, sequestro del carbonio, biodiversità, ciclo dei nutrienti. Fonte: Schulte et al. (2015).

In quest'ottica è importante sottolineare come la risorsa suolo sia meno tutelata rispetto alla risorsa idrica dal punto di vista normativo, a cui si è prestata più attenzione. Difatti, sono stati stabiliti dalla normativa europea, e quindi nazionale, dei livelli limite di concentrazione per diversi contaminanti ritrovati nelle acque superficiali e sotterranee. Questo vale anche per i prodotti fitosanitari, il cui limite di legge per le acque sotterranee e potabili si attesta a $0.1 \mu\text{g/L}$ o $0.5 \mu\text{g/L}$ (medie annue della totalità dei pesticidi riscontrati) se risultano essere rispettivamente sostanze singole o multiple. Tali limiti non sono invece delineati per il comparto suolo, che risulta perciò essere ancora fortemente sotto-regolamentato, a riprova del recente interesse per questo tema. Va ricordato come, a livello europeo, ad oggi manchi una normativa di riferimento "quadro" per una sua tutela organica.

1.3 Le caratteristiche del suolo e l'interazione con i soluti

L'interazione tra il suolo e un soluto presente in una soluzione acquosa è fortemente influenzata dalle caratteristiche del suolo stesso che, variando nello spazio, risultano essere sito specifiche. Tra di esse, si ricordano di seguito le principali:

- *La tessitura*

La tessitura viene definita in base al rapporto dimensionale delle particelle elementari di sabbia, limo e argilla. Questa caratteristica è strettamente interconnessa, ad esempio, alla capacità di adsorbire soluti. In particolare, un'alta percentuale di argilla è indice di un'elevata capacità di scambio in quanto le argille, per la loro struttura intrinseca (alta superficie specifica e carica negativa superficiale), sono responsabili di fenomeni quali adsorbimento, flocculazione del soluto, contrazione o rigonfiamento e dispersione. Oltre a questi aspetti è da considerare l'influenza che la tessitura risulta avere nei confronti di svariate proprietà idrauliche quali ad esempio la ritenzione idrica e la conducibilità idraulica, per cui ad esempio un terreno ad alta percentuale di sabbia risulta avere una limitata capacità di immagazzinare acqua.

- *La porosità e la struttura*

La porosità e la struttura influenzano la dinamica di movimento della fase liquida ed aeriforme presenti nel suolo. Molti altri fattori possono influenzare queste dinamiche come, ad esempio, il tipo di lavorazione del terreno o la sua tessitura. Della porosità totale di un suolo si possono distinguere micropori (di dimensioni comprese tra 30 e $6.25 \mu\text{m}$) – responsabili di trattenere maggiormente l'acqua–, macropori ($100-75 \mu\text{m}$) e mesopori ($75-30 \mu\text{m}$) – i quali invece favoriscono il drenaggio veloce dell'acqua. Elevata macroporosità si riscontra in terreni sabbiosi mentre, al contrario, in terreni aventi prevalenze di particelle fini la macroporosità tenderà a essere inferiore. I micropori e gli ultramicropori ($6.25-0.1 \mu\text{m}$) sono maggiormente responsabili della capacità di ritenzione idrica dei suoli, *in primis* i suoli a tessitura tendenzialmente argillosa e limosa. Ad esempio, in terreni alluvionali di bassa pianura padano-veneta, è maggiormente presente la frazione limosa che tenderà ad accrescere la frazione microporosa rispetto ad altri suoli, dove la frazione più grossolana tenderà a favorire la presenza di macroporosità. Infine, i criptopori ($0.1-0.0074 \mu\text{m}$) regolano la presenza di acqua residua non estraibile da parte delle piante. L'equilibrio nella presenza di macro e microporosità regola la presenza di aria e acqua nel terreno. Parametro strettamente legato alla porosità è quello della densità apparente, che corrisponde alla massa secca del terreno presente in un volume determinato. Questo parametro è inversamente correlato alla porosità ed è influenzato sia da fattori pedologici che gestionali del sito. Ai parametri fisici già visti si collegano fattori idraulici influenzanti a loro volta il trasporto dei soluti. La conducibilità idraulica e la curva di ritenzione che vanno a descrivere la dinamica di movimento dell'acqua e dei conseguenti soluti disciolti in essa.

- *La conducibilità idraulica*

La conducibilità idraulica dipende dalla dimensione dalla distribuzione e dalla tortuosità dei pori. Risulta quindi evidente come questo fattore possa variare sensibilmente a seconda del sito di interesse anche a piccola scala. Inoltre, va ricordato che anche i suoli tendenzialmente a tessitura fine, come quelli argillosi, possano essere caratterizzati da elevata conducibilità nonostante la presenza preponderante di particelle argillose e limose, in quanto un elevato grado di strutturazione può determinare caratteristiche di elevata macroporosità. La conducibilità idraulica del suolo si può distinguere in base alle condizioni in cui il suolo stesso si trova (saturo o insaturo) e che ci permettono di teorizzare il flusso di un liquido in un mezzo poroso. Gli studi di fluidodinamica ancora oggi si basano sulla legge di Darcy (1856) la quale successivamente venne applicata da Buckingham ai terreni insaturi e quindi nel 1931 fu ripresa da Richards per esplicitare la relazione tra la conducibilità e potenziali idrici e conseguentemente il movimento dell'acqua.

- *La curva di ritenzione idrica*

La curva di ritenzione descrive il contenuto idrico del suolo in relazione alla sua capacità di trattenere l'acqua. È quindi un fattore descrittivo che permette di determinare il potenziale di suzione ad un determinato contenuto idrico. La curva di ritenzione mette in relazione il potenziale matriciale o della tensione (in scala logaritmica), con il contenuto idrico del suolo. La forma della curva varierà in funzione della distribuzione della grandezza dei pori, quindi della tessitura e della presenza di sostanza organica, oltre che dalla struttura del campione, tutti fattori che contribuiscono alla capacità di un suolo di trattenere l'umidità. L'andamento della curva è indice delle proprietà idrologiche di un terreno. In generale, i suoli con elevata capacità di ritenzione idrica sono suoli a tessitura fine (es. i terreni argillosi) o quelli ricchi di sostanza organica, in quanto caratterizzati da un elevato grado di microporosità che trattiene l'acqua. Per contro, i suoli a tessitura grossolana (es. terreni sabbiosi o con abbondante scheletro) presentano curve di ritenzione che mostrano una bassa capacità di trattenere acqua (Figura 4). Nella rappresentazione grafica, ciò si traduce in un ampio intervallo di porosità descrivibile da potenziali idrici tendenzialmente più negativi (elevata suzione) per i primi, mentre da potenziali idrici vicino allo zero (minor grado di suzione) per i secondi. Il suolo viene così descritto secondo il modello di capillarità, il cui fascio di capillari cilindrici di diverso diametro rappresentano la sua distribuzione dei pori e quindi un diverso grado di suzione (Figura 5).

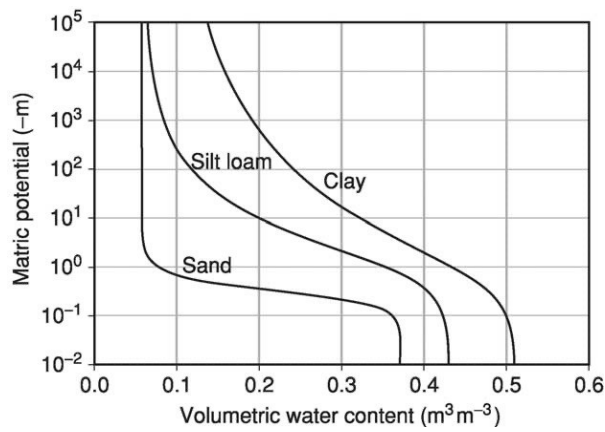


Figura 4. Grafico rappresentante le curve di ritenzione idrica a diverse tessiture del suolo. Fonte: Tuller e Or, 2005.

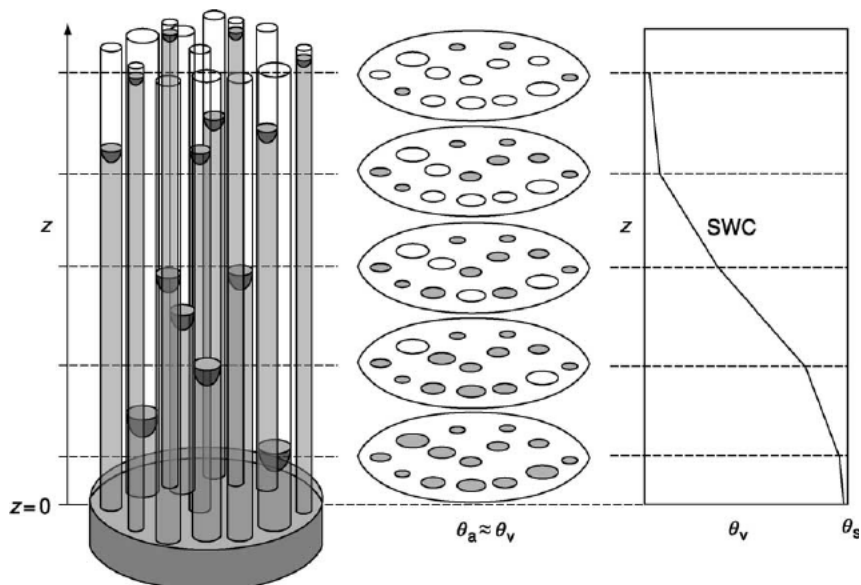


Figura 5. Schema rappresentante la relazione esistente tra la dimensione dei pori del suolo raffigurato come fascio di capillari e la capacità di ritenzione idrica. Fonte: Tuller e Or, 2005.

Nei capillari con raggio maggiore lo svuotamento dell'acqua sarà molto più veloce che in quelli di minore dimensione. Il modello di capillarità (Tuller e Or, 2005) permette di stimare l'influenza che la dimensione dei pori del terreno hanno nel trattenere l'acqua.

- *Capacità di scambio cationico*

La capacità di scambio cationico rappresenta la quantità di cationi (come ad esempio K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , e azoto ammoniacale) che il suolo è in grado di trattenere per scambio cationico, espresso in milliequivalenti di cationi monovalenti trattenuti in 100 grammi di terreno. Lo scambio cationico è uno dei principali processi con cui il terreno trattiene o mette a disposizione di radici e microorganismi le sostanze chimiche utili ai processi vitali. Le molecole di fitofarmaci caratterizzate da cariche elettrostatiche risultano soggette allo stesso tipo meccanismo descritto per i cationi ossia un processo reversibile di attrazione elettrostatica superficiale. Le particelle di piccole dimensioni, come ad esempio l'argilla sono tra i componenti del suolo che maggiormente favoriscono lo scambio cationico grazie alla loro ampia superficie di scambio cationico. Le particelle di argilla, ad elevati pH, infatti si comportano come colloidii elettronegativi ad elevata superficie (complesso di scambio), che quindi offrono ampia possibilità di instaurare legami di forza attrattiva elettrostatica con i cationi disciolti nella soluzione acquosa o con sostanze chimiche a carica positiva. Il processo di scambio cationico è quindi fortemente influenzato dalla carica naturale delle particelle del suolo e dal pH dello stesso, se quest'ultimo si abbassasse comporterebbe una conseguente diminuzione della densità di carica elettrica negativa e quindi una minor forza attrattiva nei confronti dei cationi che verrebbero liberati nella soluzione.

- *pH*

Il pH nel suolo è un parametro che influenza molti dei processi fisici, chimici e biologici dello stesso. È in stretta relazione, ad esempio, con la solubilità degli elementi nutritivi e l'attività (nonché la vita) dei microrganismi presenti nel suolo che fungono da principali responsabili della degradazione della sostanza organica. La variazione di pH in un suolo può portare alla mobilizzazione di metalli pesanti, i quali risultano essere più solubili a pH acidi, al contrario a pH basici molti elementi essenziali alle piante come il ferro, lo zinco, il fosforo, il calcio e il boro risultano essere poco disponibili. Spesso l'utilizzo massiccio di fertilizzanti può determinare un'acidificazione dei suoli a causa della composizione organica di questi. Come già detto il pH risulta essere anche uno dei fattori maggiormente influenzanti la capacità di scambio cationico in quanto l'abbassamento del pH e il conseguente innalzamento degli ioni H^+ determina un rilascio degli ioni legati per attrazione elettronegativa che verranno quindi dilavati producendo un impoverimento del suolo stesso. Questo stesso processo influenza anche le relazioni tra suolo e fitofarmaci i quali potranno essere facilmente adsorbiti quando le variazioni di pH favoriranno l'attrazione elettrostatica tra la carica della molecola stesse e le particelle del suolo o respinti dai siti di scambio quando la variazione di pH comporterà

una maggiore repulsione elettrostatica. Nel rapporto di adsorbimento tra suolo e fitofarmaci il pH risulta essere quindi un parametro fondamentale per determinare il destino ambientale delle sostanze chimiche immesse in ambiente; processi di adsorbimento o rimobilizzazione sono infatti fortemente influenzati da variazioni di pH.

- *Sostanza organica*

La sostanza organica del suolo, quantificata secondo l'indicatore del contenuto di carbonio organico, è un importante fattore di determinazione della fertilità e qualità del suolo; svolge un'importante funzione di aggregazione e stabilità delle particelle riducendo l'erosione, il compattamento, la formazione di crepe e croste superficiali. Conseguentemente, rappresenta un importante fattore di mitigazione dei fenomeni di degrado del suolo. La sostanza organica agisce positivamente migliorando il potere tampone ossia quella naturale propensione del suolo stesso a mitigare gli eccessi del pH (ISPRA). Contribuisce all'apporto di nutrienti necessari a piante e microrganismi e permette di incrementare la ritenzione idrica e quindi la disponibilità d'acqua. La presenza di sostanza organica nel suolo è un fattore che influenza il potere di adsorbimento nei confronti dei pesticidi e risulta infatti agire in modi diversi in base alla molecola con cui entra in contatto. Il contenuto di sostanza organica può favorire la formazione complessi minerali-organici, può agire da chelante, oppure può aumentare la disponibilità di siti di scambio o, al contrario, ostacolare l'interazione con le particelle del suolo tramite repulsione elettrostatica nei confronti di molecole cariche negativamente.

- *Conducibilità elettrica*

La conducibilità elettrica rappresenta il contenuto di sali solubili presenti nel suolo; misurata in dS/m permette di quantificare la presenza di sostanze ionizzate o dissociate nel suolo. Tali sostanze provocano un sostanziale incremento della conducibilità elettrica del suolo che viene classificato come salino quando supera il valore di 4 dS/m (Richards et al., 1954). La salinità è un fattore di grosso impatto nella valutazione di fertilità di un suolo in quanto induce un cambiamento nell'equilibrio osmotico, gli apparati radicali risentono fortemente di questa variazione minando la loro azione di suzione idrica. Inoltre, una maggiore presenza di sali in soluzione, sbilancerà la possibilità delle piante di assimilare Na e Cl fattori essenziali per la loro crescita.

- *Macronutrienti*

Tra i macronutrienti maggiormente importanti nominiamo l'azoto misurato come contenuto di azoto totale e il fosforo disponibile misurato con il metodo Olsen (P_2O_5) che permette l'estrazione del

fosforo sia da terreni acidi che da quelli aventi calcio carbonato. L'immissione nel suolo di fitofarmaci può portare a diverse conseguenze nei confronti della dinamica tra suolo e macronutrienti: in alcuni casi possiamo osservare l'instaurarsi di una relazione antagonista quando, ad esempio, la sostanza chimica immessa concorre per gli stessi siti di scambio di un macronutriente già presente nel suolo. L'instaurarsi di questa dinamica potrebbe far sì che il macronutriente possa essere rimobilizzato dalle particelle del suolo in favore del pesticida che, a seguito del conseguente trasporto, risulterebbe non essere più disponibile per le piante. Il processo a soggetti invertiti, con un diserbante de-adsorbito dai siti di scambio del suolo per l'aggiunta di un macronutriente, potrebbe comportare una rimobilizzazione del fitofarmaco stesso rendendolo nuovamente in grado di spostarsi verso la falda acquifera.

- *Il coefficiente di ripartizione suolo-acqua e capacità adsorbente.*

Il coefficiente di ripartizione suolo-acqua (K_d , equazione 1) rappresenta la concentrazione di soluto adsorbito alle particelle del terreno rispetto alla concentrazione dello stesso rimasto in soluzione rappresentando, quindi, il grado di affinità di un soluto ad abbandonare la soluzione acquosa per essere adsorbito dal suolo. La ripartizione suolo-acqua viene espressa dalla seguente equazione

$$K_d = C_{suolo}/C_{acqua} \quad (1)$$

dove:

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

Questo fattore è a sua volta influenzato dalle modalità di degradazione presenti nel sito e dalla composizione del soluto stesso (presenza di gruppi polari, vie di degradazione ambientale etc). La capacità di adsorbimento di un suolo, misurata una volta raggiunta la fase di equilibrio tra adsorbimento e desorbimento, viene solitamente espressa tramite modelli definiti isoterme di adsorbimento, le quali permettono di rapportare la concentrazione di soluto adsorbito per unità di adsorbente alla concentrazione di soluto in soluzione nota, e a temperatura nota (Figura 6).

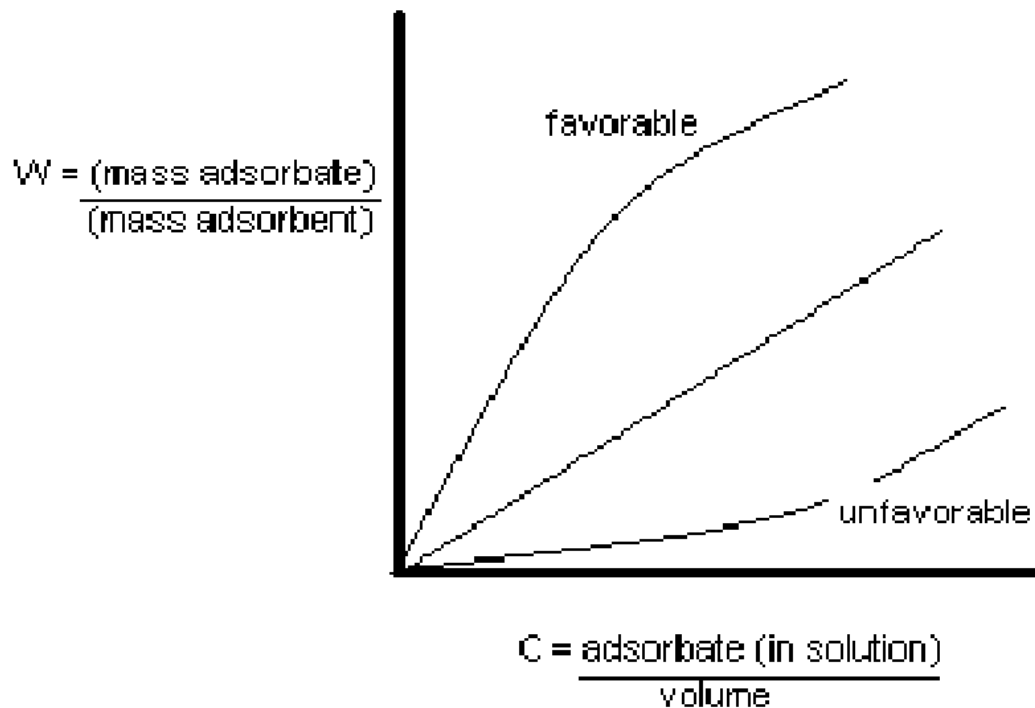


Figura 6. Schema rappresentante delle possibili isoterme di adsorbimento. Fonte: Grassi 2010.

Un'isoterma di adsorbimento rappresenterà quindi la variazione di adsorbimento della sostanza considerata a concentrazioni crescenti della stessa in soluzione, si raggiungerà l'equilibrio quando la velocità di adsorbimento eguaglierà quella di de-adsorbimento. Una delle isoterme più comunemente ritrovabili in letteratura per la descrizione di molecole organiche quali i fitofarmaci è quella definita da Freundlich (equazione 2), che viene utilizzata nei casi di adsorbimento su superfici non omogenee.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Dove:

- q_e la capacità di adsorbimento data dalla quantità di soluto adsorbito per quantità di massa adsorbente;
- K_f è il coefficiente di adsorbimento di Freundlich;
- n è il parametro che descrive la forma della curva;
- C_e è la concentrazione del soluto all'equilibrio.

Graficamente, l'isoterma di Freundlich (Figura 6) rappresenta un processo di adsorbimento non lineare, in quanto la concentrazione della molecola adsorbita non varia linearmente con la massa di adsorbente. Il processo raffigurato descrive una reazione favorevole, si può notare infatti la concavità della curva rivolta verso il basso rappresentante la maggiore predisposizione ad essere adsorbita rispetto al rimanere in fase liquida.

Qualsiasi soluto disciolto in acqua che transita all'interno di un suolo, viene quindi influenzato dalle caratteristiche tipiche delle molecole, nonché dagli innumerevoli fattori che sono legati alla natura sito-specifica del suolo stesso, quali la tessitura, le caratteristiche che determinano il movimento dell'acqua, ecc.

1.3 Il destino ambientale dei prodotti fitosanitari

In agricoltura, il principale strumento oggi utilizzato per sostenere e garantire la produttività è quello di utilizzare sostanze chimiche e fitofarmaci capaci di colpire malerbe ed insetti infestanti. L'utilizzo di agenti chimici sempre in maggiore quantità riflette la necessità di sostenere una produzione sufficiente all'aumento della popolazione globale; l'utilizzo così ingente di sostanze chimiche spinge sempre più il mondo scientifico ad interessarsi ed interrogarsi su quelle che sono le conseguenze di questa prassi sia sulla salute umana ed animale che sulla qualità ambientale. In questo contesto di maggiore interesse nei confronti delle conseguenze ambientali, è quindi di vitale importanza studiare il destino ambientale delle sostanze chimiche utilizzate, le relazioni che si vengono a creare nei vari compartimenti ambientali e nei passaggi tra essi, le vie grazie alle quali queste sostanze vengono immobilizzate o al contrario trasportate; ed ancora le modalità di degradazione e il relativo tempo necessario, nonché i metaboliti intermedi che da questi processi vengono a formarsi. La presenza di questi passaggi, il tempo ad essi necessario e l'intensità degli stessi dipendono in larga parte dalla natura della sostanza chimica, dalla natura del suolo e dalle relazioni che si vengono a creare tra essi. Pare quindi evidente come una conoscenza approfondita di queste condizioni ci possa permettere di ridurre e contrastare efficacemente i possibili danni ambientali (Catizone & Zanin, 2001; Veneto agricoltura, 2015). Alcuni ricercatori (Silva et al., 2019) hanno dimostrato l'impatto nel suolo dell'uso di fitofarmaci studiando la quantità residua di sostanze chimiche riscontrabili nei suoli europei (Figura 7). È altrettanto evidente come tra i composti chimici maggiormente riscontrati ci siano glifosate e il suo metabolita AMPA, trovati in miscela con altri pesticidi nel 25% dei terreni e con valori che arrivano fino a 2.05 e 1.92 mg/kg rispettivamente.

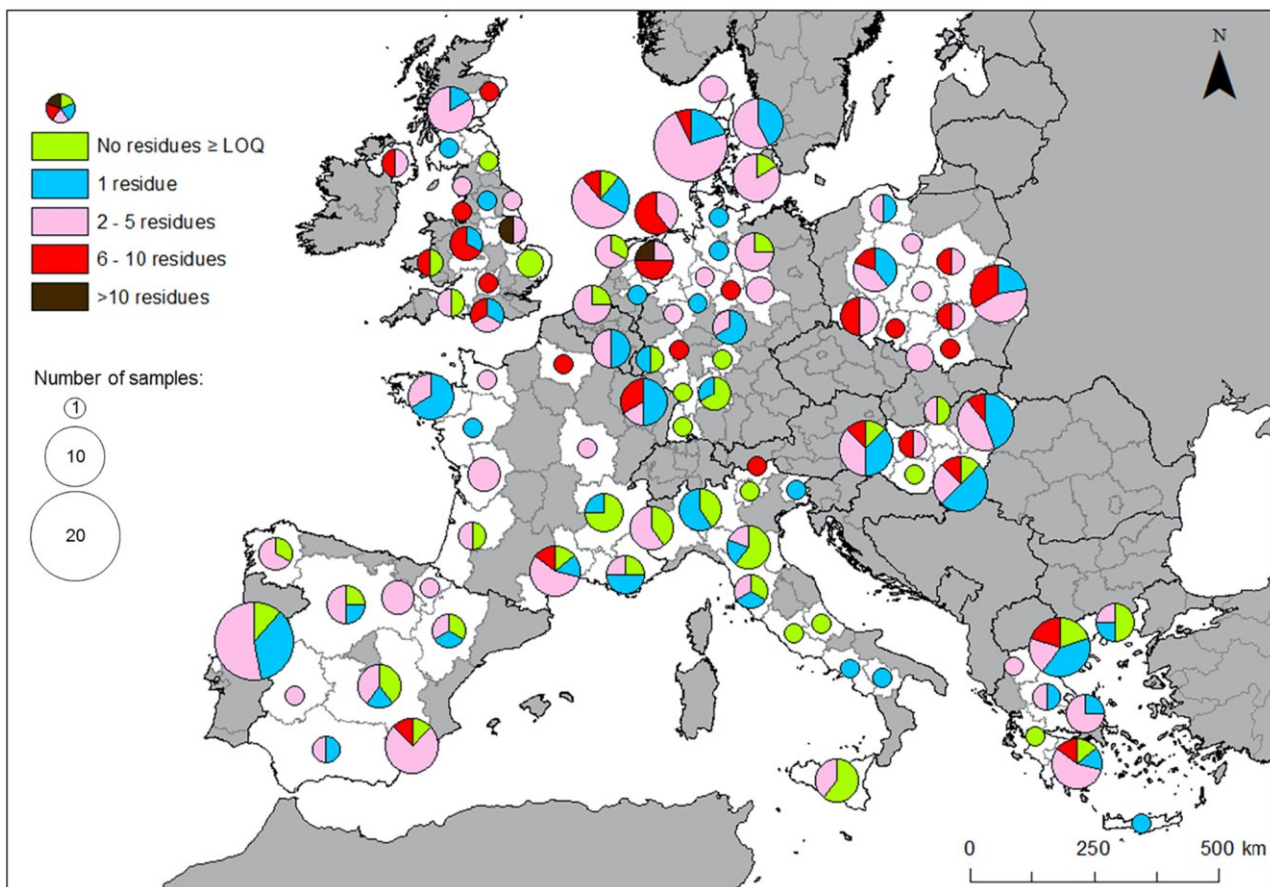
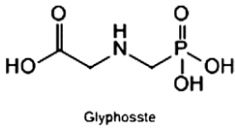
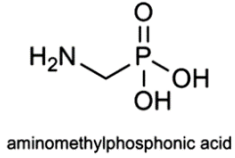


Figura 7. Distribuzione del contenuto di pesticidi nei primi strati di suolo in UE (0-20 cm); si evidenzia come glifosate ed AMPA siano risultati i composti più frequentemente ritrovati. Fonte: Silva et al., 2019.

1.4.1 Il Glifosate

L’N-(fosfometil)glicina, comunemente noto come glifosate, è un acido organico debole che viene ottenuto dal sale dell’acido deprotonato di glifosate e di isopropilammina e trimetilsolfonio come catione (Tabella 1). Il glifosate è un diserbante fogliare, sistemico e non selettivo.

Tabella 1. Tabella delle proprietà fisiche e chimiche della molecola glifosate e del suo primario metabolita AMPA. Fonte: Annett et al., 2014.

| 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) |

A livello mondiale, il glifosate è il diserbante più utilizzato. Sintetizzata per la prima volta nel 1950 da un ricercatore farmaceutico svizzero (Franz et al., 1997), la molecola di glifosate dimostra l'assenza di benefici farmaceutici, questa caratteristica portò il ricercatore ad abbandonarne lo studio. Tornò all'attenzione della società Monsanto negli anni '70 quando, durante uno studio riguardante gli acidi fosfonici come addolcitori d'acqua, venne notata la potenziale azione erbicida di questi acidi. Il chimico J. E. Franz nel 1970 sintetizzò nuovamente e testò l'N-(fosfometil)glicina (Székács and Darvas, 2018) che dall'anno 1971 venne prodotta con il nome commerciale di Roundup. Subito dopo la commercializzazione, Monsanto guadagnò una posizione di leader nel commercio degli erbicidi che mantenne nel tempo fino a quando non venne a scadere la protezione del brevetto nel 1991 che ne fece crollare il prezzo di mercato del 30% in un solo anno. Si stima che, nel 2015, nella sola Regione Veneto siano state vendute 446 tonnellate di glifosate. Usato in post emergenza, il glifosate ha come bersaglio l'inibizione dell'enzima 3-fosfoshikimato 1-carbossiviniltransferasi, necessario alla produzione di tre amminoacidi essenziali delle piante (fenilalanina, tirosina e triptofano). Una volta applicato, il principio attivo viene traslocato dalle foglie alle radici della pianta bersaglio per via floematica portandola al disseccamento totale. La struttura della molecola polare,

avente tre gruppi funzionali – fosfato, amminico e carbossilico –, è sensibile alle variazioni di pH e all'adsorbimento connesso alle cariche variabili. L'adsorbimento risulta infatti diminuire all'aumentare del pH del suolo in quanto, quest'ultimo, determina l'incremento della carica negativa. Il glifosate mostra un forte tendenza ad essere adsorbito nel terreno, conseguentemente all'elevato coefficiente di ripartizione acqua-suolo $-K_d-$ (Piccolo A. 1994) che lo contraddistingue, una volta adsorbito nel suolo però risulta avere un'emivita molto variabile, da 8 giorni (Guijarro et al., 2018) a 835 giorni (La Cecilia et al., 2018). Sebbene la IUPAC riporti un K_d pari a 209.4 mL/g, il che ne determina una forte affinità per la fase suolo, in alcuni casi è stato accertato l'inquinamento delle falde sotterranee da parte di questo erbicida (Kjær et al. 2003; Vereecken 2005). Questo tema risulta essere ad oggi molto controverso e dibattuto all'interno della comunità scientifica e politica, enfatizzando la necessità di approfondire gli studi sull'effettiva mobilità della molecola e i suoi tempi di degradazione, vista anche l'ampio utilizzo che ne viene fatto. Nel suolo, per esempio, gli studi condotti da Silva et al. (2019) hanno mostrato un'ampia presenza di glifosate in tutta Europa essendo rintracciato nel 21% dei campioni analizzati, arrivando a percentuali del 42% qualora si consideri il suo prodotto di degradazione primaria AMPA. Contrastanti sono anche le posizioni sulla presunta tossicità dell'erbicida da parte delle autorità sanitarie mondiali ed europee: lo IARC (International Agency for Research on Cancer) lo ha classificato come potenzialmente cancerogeno nel 2015, mentre l'EFSA (European Food Safety Authority) nello stesso anno lo ha catalogato come improbabile cancerogeno (Flüh, M., 2015; Székács & Darvas, 2018). Inoltre, da notare che il limite di legge per le acque potabili in Europa è di 0.1 µg/L, mentre negli U.S.A. è di 700 µg/L (Borggaard & Gimsing, 2008), 7000 volte maggiore.

1.4.2 Destino ambientale del glifosate e degradazione

Una volta che il glifosate è stato immesso nel sistema ambiente, può essere soggetto a diversi destini ambientali, un processo in cui può essere coinvolto è quello della lisciviazione, per cui si riscontrano in letteratura risultati discordanti che rendono controversa questa tematica. Secondo alcuni studi, solo gli strati superficiali (Veiga et al., 2001) sarebbero sottoposti a lisciviazione e considerano trascurabile la percolazione sotto i 15 cm (Newton et al., 1994); al contrario altri studi mostrano concentrazioni di glifosate riscontrate anche tra 90 e 100 cm (Kjær et al. 2003). Nonostante l'elevato potere adsorbente del suolo, si ipotizza quindi un possibile movimento del glifosate tramite vie preferenziali create da macropori, crepacciature e fratture, soprattutto se in concomitanza con forti precipitazioni (Kjær et al., 2002; Malone et al., 2004; Mencaroni et al., 2020). Il movimento per flussi preferenziali viene anche associato al trasporto mediato da particelle fini (denominato *trasporto*

colloidale), ovvero particelle quali argilla o sostanza organica cui il glifosate è adeso si muovono sospese con la soluzione acquosa (De Jonge et al., 1998). Tutto ciò risulta essere fortemente dipendente dal tipo di suolo: in terreni strutturati come quelli argillosi, il trasporto dell'erbicida può avvenire tramite flussi preferenziali, ma anche secondo gradiente di conducibilità idraulica (Borggaard & Gimsing, 2008; Vereecken, 2005). Secondariamente le lavorazioni del terreno, le pratiche colturali e il tipo di copertura vegetale risultano fattori determinanti nell'influenzare le dinamiche di trasporto delle molecole (Borggaard & Gimsing, 2008). I processi di lisciviazione risultano essere favoriti da una diminuzione del potere adsorbente del suolo, la quale può essere causata ad esempio da un aumento del pH (O Duke et al., 2008, Glass 1987, De Gerónimo et al., 2018). L'incremento di questo parametro, infatti, tende a contrapporre le cariche più frequentemente negative presenti nel suolo con quelle, anch'esse negative, della molecola di glifosate, innescando una repulsione elettrostatica e diminuendo in questo modo il potere adsorbente del suolo. Il glifosate è soggetto anche ad un naturale processo di degradazione che può avvenire con tempi e modalità differenti in base alle condizioni sito-specifiche tipiche nelle quali esso si trova. Le vie di degradazione chimica non sono ottimali in quanto i legami C-P presenti nella molecola sono difficilmente scomponibili, al contrario la degradazione mediata dai microorganismi del suolo (inclusi batteri, attinomiceti, funghi e altri organismi) avviene più facilmente grazie all'enzima C-P liasi. In particolare, i batteri del genere *Pseudomonas* sembrano essere di primaria importanza nei processi degradativi.

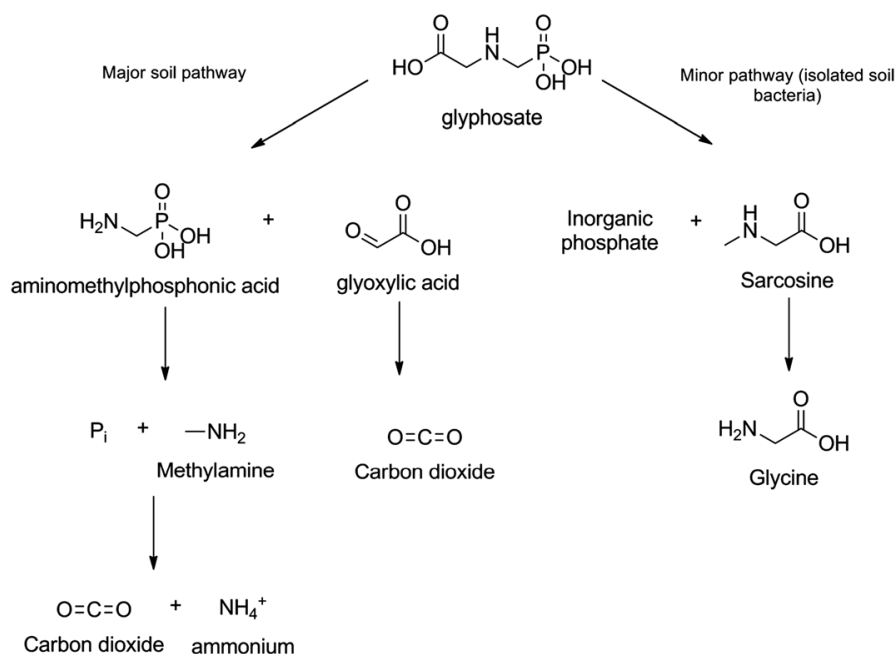


Figura 8. Schema rappresentante le reazioni di degradazione microbica di glifosate, si evidenziano le due possibili vie di degradazione. Fonte: Annett et al., 2014.

Iniziato il processo di degradazione questo può procedere attraverso due diverse vie (Figura 8): la prima porta alla formazione di AMPA (acido aminometilfosfonico), che è il suo principale metabolita, mentre la seconda porta alla formazione di sarcosina. Secondo la dinamica descritta dalla prima via, l'azione dell'enzima glifosate ossidoreduttasi porta alla rottura del legame C-N con la conseguente formazione di AMPA e gliossilato, quest'ultimo successivamente metabolizzato a CO₂. L'AMPA invece subisce la rottura del legame C-P dando forma a fosfato e metilammina successivamente mineralizzata a CO₂ e ammonio. Differentemente, la seconda e meno comune via di degradazione sembra essere mediata da batteri specializzati nella metabolizzazione di glifosate portando alla formazione di fosfato inorganico e sarcosina per poi giungere in fine ad ottenere glicina (Borggaard & Gimsing, 2008). I processi appena descritti sono influenzati da una moltitudine di fattori ambientali –climatici, pedologici, e gestionali–. E' stato dimostrato, ad esempio, come il glifosate possa essere considerato un contaminante con elevata persistenza in tutti i casi in cui siano presenti condizioni ambientali che minano l'attività degradativa dei batteri, come ad esempio la mancanza d'ossigeno o di carbonio e pH lontano dalla neutralità (la Cecilia & Maggi, 2018). Per quanto riguarda AMPA, invece, anche in condizioni favorevoli al processo degradativo, questo risulta essere più lento a causa della necessità di essere acetilato prima di poter rimuovere l'atomo di fosfato. In ogni caso l'emivita di entrambi i due composti risulta essere molto variabile a seconda delle condizioni edafiche del

terreno ed ambientali, per glifosate lo IUPAC riporta DT_{50} in campo di 24 giorni (Silva et al., 2018), sebbene in media vari tra gli 8 e i 151 giorni. Per quanti riguarda AMPA si evidenzia come questo metabolita sia in genere più persistente avente un DT_{50} di 419 giorni (Pesticides Properties DataBase, 2015), con un range riscontrato in campo che va da 283 a 633.1 giorni.

1.4.3 Adsorbimento di glifosate nel suolo

L'elevato numero di studi sull'interazione tra glifosate e suolo (es., Vereecken, 2005; Borggaard & Gimsing, 2008) dimostra, da un lato, l'importanza verso questi processi che ne determinano le sorti ambientali, ma dall'altro dimostrano come sia ancora difficile identificare in modo chiaro quali siano i fattori ambientali più importanti in grado di modificare i processi di adsorbimento, lisciviazione e degradazione, sia di glifosate che di AMPA. Alcune caratteristiche del suolo risultano favorire l'adsorbimento come, ad esempio, la presenza di particelle fini argilla (Hance, 1976; Glass, 1987; Piccolo et al., 1996; Dion et al., 2001). Ciononostante, altri studi sembrano dare maggiore enfasi alla fase mineralogica del suolo, *in primis* il contenuto di ossidi e idrossidi di ferro-alluminio (Gimsing, Borggaard, 2002). Diversi sono anche i risultati rintracciabili in letteratura circa il ruolo della sostanza organica, che da un lato potrebbe aumentare i siti di scambio utili ad un effettivo adsorbimento, ma dall'altro enfatizza la repulsione tra cariche negative presenti sia in glifosate che nella sostanza organica del suolo.

Un ulteriore fattore che facilita l'adsorbimento di glifosate risulta essere l'aggiunta di rame (Morillo et al., 1999) il quale, sebbene non possa essere il fattore principale da considerare nel processo di adsorbimento, sembra agire bilateralmente: da una parte abbassando il pH del sistema suolo, aspetto che sappiamo favorire l'adsorbimento del diserbante; dall'altro sembra poter dar luogo a dei complessi Cu-Glifoste (Morillo et al., 1994). La formazione di questi complessi riduce la carica negativa del diserbante favorendo conseguentemente la reazione con la carica negativa superficiale del suolo. Sebbene in misura relativa, anche la concomitanza tra evento piovoso e trattamento con glifosate mina la capacità adsorbente del suolo in quanto questo specifico diserbante possiede una alta solubilità in acqua; l'evento piovoso, quindi, faciliterà il trasporto in soluzione del soluto. Al contrario eventi piovosi anche non concomitanti con il trattamento possono portare ad erosione del suolo e quindi a trasporto di glifosate legato a particelle fini oppure a desorbimento del diserbante dal suolo e al trasporto di questo. La presenza di colture però può limitare fortemente non solo l'azione erosiva nei confronti del suolo ma anche il desorbimento e trasporto superficiale (Bento et al., 2017) in quanto la presenza di colture permette una maggiore complessità dello strato di suolo con la

presenza di maggiore tortuosità dei pori e minore presenza di flussi preferenziali, primaria via di trasporto di glifosate (Kjær et al., 2005).

L'adsorbimento di glifosate è influenzato anche dalla composizione mineralogica del suolo e dalle relazioni più o meno forti che si vengono a creare tra la molecola e le diverse componenti minerali in esso contenute.

- *Mineralogia del suolo*

Le particelle di argilla hanno la capacità di connettere, con legami a idrogeno o attraverso scambio cationico, i propri siti saturi di cationi con le molecole di glifosate. Nei processi di adsorbimento di glifosate su particelle d'argilla, alcuni fattori possono comportare un maggiore o minore quantitativo di molecole adsorbite: per esempio la superficie specifica dei minerali argillosi, su cui le molecole di glifosate possono essere adsorbite. Anche il pH del suolo gioca un ruolo di fondamentale importanza nei processi di adsorbimento, il suo incremento infatti determina una diminuzione dei fenomeni di adsorbimento a causa del conseguente incremento della carica negativa delle particelle del suolo. Questa carica negativa agisce respingendo le molecole aventi carica dello stesso segno impedendo di fatto l'adsorbimento. La presenza di cationi scambiabili ad alta carica, inoltre, risulta essere un fattore di incremento del potere adsorbente di un suolo in quanto sono in grado di complessare un maggior numero di molecole di glifosate rispetto ai cationi a bassa carica (Glass, 1987), fattore quest'ultimo di primaria importanza soprattutto nei confronti di minerali quali ad esempio smectiti. Per quanto riguarda la correlazione tra decremento del pH e relativo incremento di glifosate adsorbito, McConnell e Hossner (1985) nel loro studio riportano delle eccezioni, ad esempio nelle smectiti con cationi di alluminio adsorbiti, dove l'incremento del pH ha un'influenza positiva sull'adsorbimento del glifosate.

La presenza di minerali fillosilicatici, risulta essere un ulteriore fattore da considerare in quanto aumenta la capacità adsorbente del suolo, questo risultato si ottiene anche con la presenza di cationi, in special modo con Fe^{3+} e Al^{3+} . Entrando più nello specifico, per quanto riguarda il glifosate si evidenzia come la presenza di ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio contenuti ad esempio in minerali quali gibbsite, ferridrite e goethite arrivi ad 1.45-1.85 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ mentre risulta essere molto inferiore, 0.12-0.33 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ in minerali argillosi quali caolinite, illite e montmorillonite. Questa caratteristica dipende dalla diversa disposizione dei siti di adsorbimento, più numerosi e raggiungibili nei minerali aventi maggior superficie di scambio come gli ossidi (Vereecken, 2005).

- *Ossidi e idrossidi di ferro e alluminio*

La capacità adsorbente è fortemente influenzata anche dalla presenza di fillosilicati, dall'aggiunta di cationi polivalenti (Piccolo et al., 1992) e dalla presenza di ossidi ed idrossidi di ferro che permettono di aumentare la capacità adsorbente di un suolo in favore della maggiore superficie specifica e della carica superficiale. In dettaglio la ricchezza in ossidi ed idrossidi di ferro sembra essere il primario elemento di adsorbimento del glifosate sia per importanza che per quantità (Gimsing, Borggaard, 2002, Rampazzo et al., 2012). Come riportato da Piccolo et al. nel loro studio, glifosate risulta essere adsorbito completamente nel complesso Fe-HA dopo 48 ore di agitazione, senza nessun segnale di desorbimento naturale. Nello stesso studio la costruzione delle isoterme di adsorbimento ha permesso di classificare l'adsorbimento di glifosate su complessi Fe-HA come S secondo Giles (Giles et al., 1960). Questo specifico modello descrive un'attrazione tra molecole di glifosate in soluzione e quelle già adsorbite incrementando l'affinità con l'aumento della concentrazione, questo suggerisce l'esistenza di un meccanismo di adsorbimento a bassa concentrazione basato sullo scambio di un gruppo ossidrilico del complesso del ferro con un gruppo P-O di glifosate. Il secondo processo, con concentrazioni maggiori, denota molecole di glifosate adsorbite mediante legami H intermolecolari. Sebbene questo meccanismo sia più lento e meno efficiente è comunque da tenere in considerazione. Questo comportamento trova ragione d'essere nella struttura della molecola di glifosate, costituita da tre gruppi funzionali polari fortemente adsorbiti nel suolo. Inoltre, essendo un acido poliprotico in un ambiente avente pH simile a quello tipico del suolo, ossia tra 4 e 8, risulta avere un'elevata affinità con anioni monovalente o bivalente e soprattutto per i cationi trivalenti come il Fe^{3+} e Al^{3+} . Il glifosate, inoltre, può essere adsorbito soltanto sulle superfici dei minerali a carica variabile come ossidi di ferro, dove le cariche variabili sono influenzate anche dai cambiamenti di pH; se il pH aumenta il glifosate viene rilasciato, come dimostrato anche da O Duke e Powles (2008). Di per sé l'adsorbimento di glifosate sembra agire per via specifica formando composti mononucleari o complessi monodentati con gruppi ossidrilici singoli e coordinati (Figura 9). Sebbene la formazione di complessi binucleari e complessi di superficie a contiguo non possano essere esclusi, questi sono sicuramente più rari anche in relazione alle dimensioni della stessa molecola di glifosate (O Duke e Powles, 2008). Sono, questi, gli stessi meccanismi d'azione riscontrati per il fosfato (Figura 9), da qui il comportamento antagonista che porta alla rivalità per gli stessi siti di adsorbimento. O Duke e Powles (2008) riportano però come questa rivalità non sia onnipresente, ma al contrario, come la composizione del suolo determini la presenza di siti di adsorbimento per cui competere, presenza di goethite, o siti specifici per l'adsorbimento dell'uno o dell'altro ad esempio su ematite.

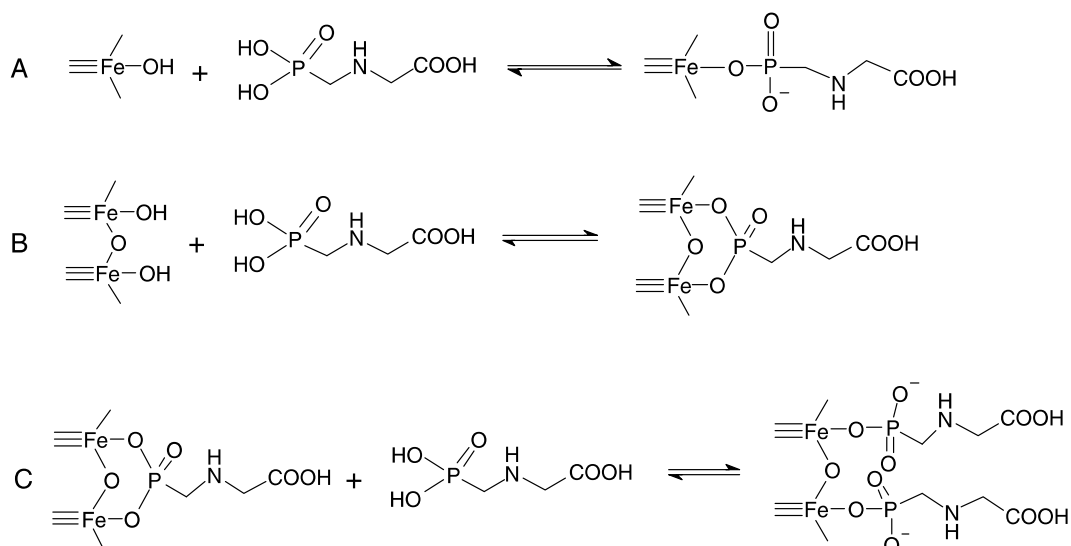


Figura 9. Schema rappresentante le reazioni di adsorbimento di glifosate su ossidi di ferro: A formazione di complessi mononucleari monodentati; B formazione di complessi binucleari bidentati; C formazione di complessi mononucleari e monodentati da complessi binucleari e bidentati a maggiore concentrazione. Fonte: Borggaard & Gimsing 2008.

Al contrario, si può notare come la mobilizzazione sia favorita dall'aumento del pH (O Duke et al., 2008, Glass 1987, De Gerónimo et al., 2018) il quale in generale (nonostante le già viste eccezioni) induce una carica negativa nella molecola che entra in contrapposizione con la carica negativa dei minerali innescando una repulsione elettrostatica e diminuendo quindi la capacità di scambio cationico delle particelle del terreno. Ulteriore fattore che impedisce l'adsorbimento di glifosate risulta essere la presenza antagonista dello ione fosfato che avendo una struttura molecolare simile ai gruppi fosfatici del glifosate, compete con esso per gli stessi siti di scambio (Borggaard & Gimsing, 2008). Ne risulta che la rimozione e la rimobilizzazione del diserbante potrebbe aumentare significativamente in terreni saturi di fosfato, o dopo l'aggiunta di fosfato con le concimazioni (De Jonge et al., 2001). Ciononostante, la variabilità dei dati rilevabili in letteratura suggerisce che esistono dei siti di legame in grado di adsorbire sia il diserbante che fosfato, mentre altri siano selettivi nei confronti di glifosate o dello ione fosfato (O Duke, Powles, 2008). L'intensità dei fenomeni di mobilizzazione è dettata anche dalle caratteristiche specifiche del minerale a cui glifosate è legato: ad esempio, si riscontra una competizione maggiore nella goethite e minore nella gibbsite o ematite (Borggaard & Gimsing, 2008). Questo diverso grado di competizione porta a pensare che esistano dei siti di legame in grado di adsorbire sia il diserbante che fosfato mentre altri siano selettivi nei confronti di glifosate o dello ione fosfato (O Duke, Powles, 2008).

- *Sostanza organica*

La sostanza organica ha un duplice ruolo nei processi di adsorbimento del glifosate: da un lato risulta essere un'antagonista del glifosate, instaurando dinamiche di repulsione tra cariche negative, d'altro canto, come dimostrato da Borggaard & Gimsing (2008), essa risulta favorire l'azione adsorbente degli ossidi di ferro ed alluminio, e quindi favorire l'adsorbimento del glifosate. Si può quindi affermare che la sostanza organica abbia un ruolo di influenza indiretta nei confronti dell'adsorbimento del glifosate che va quindi valutato caso per caso. Secondo gli studi di Piccolo et al. (1996), alcuni componenti della sostanza organica come i gruppi aromatici possono legare tramite legami a idrogeno le molecole di glifosate, sebbene venga ribadito come questo meccanismo possa non rappresentare la principale fonte di adsorbimento.

2. OBIETTIVO DELLA TESI

La moltitudine dei fattori e la complessità delle interazioni che regolano l'adsorbimento, il trasporto, e la degradazione di glifosate nel suolo, rendono ad oggi ancora difficile una previsione sul suo destino ambientale. Ne consegue che la definizione di buone pratiche sull'uso dei presidi fitosanitari, quali il glifosate, non può prescindere da una caratterizzazione sito-specifica delle aree di applicazione, al fine di definire un grado di suscettibilità potenziale alla contaminazione ambientale.

In questo contesto, il presente lavoro di tesi si è concentrato sullo studio di alcune proprietà chimiche e idrauliche di suoli di bassa e alta pianura padano-veneta, con l'obiettivo di identificare le possibili relazioni esistenti con i processi di adsorbimento e movimento di glifosate.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Descrizione dei siti sperimentali

Nella presente tesi, sono stati presi in esame tre siti sperimentali caratterizzati da suoli differenti: un sito sperimentale presente nella bassa pianura padovana, presso l'azienda agraria sperimentale "Lucio Toniolo" dell'Università di Padova, sita nel comune di Legnaro (PD), e due siti sperimentali situati nell'alto trevigiano, in aree agricole vocate alla viticoltura presenti nei comuni di Valdobbiadene e Conegliano. I siti identificati rientrano in un più ampio studio che ha l'obiettivo di comprendere le dinamiche di movimento, degradazione, adsorbimento di glifosate e AMPA, e per questo alcune prove sperimentali di infiltrazione –brevemente descritte qui sotto– sono state effettuate nelle medesime aree dove sono stati poi prelevati i campioni di suolo utilizzati nel presente lavoro di tesi.

3.1.1 Il sito di Legnaro

Il sito di Legnaro (sito dell'Azienda Agraria dell'Università di Padova) consiste di otto sistemi lisimetrici profondi 150 cm, di 1 m² di area superficiale ciascuno, e dotati di un sistema di controllo del drenaggio e di un tetto scorrevole al fine di poter simulare le diverse condizioni di campo, quali la presenza di falda superficiale o di drenaggio libero. Il suolo del sistema lisimetrico è un franco-limoso (35% sabbia, 48% limo e 17% argilla) appartenente alla classe Fluvi-Calcaric-Cambisol (WRB, 2014). Questo suolo è rappresentativo di gran parte della bassa pianura alluvionale padano-veneta, è normalmente caratterizzato dalla presenza di una falda freatica superficiale, da un pH sub alcalino (pH di circa 8) e da un basso contenuto di carbonio organico (0.9%). Ogni lisimetro è inoltre dotato di un impianto di campionamento automatizzato della soluzione circolante nel suolo, composto da: tre tensiometri elettronici posizionati alla profondità di 15, 30 e 60 cm, che permettono la misura del potenziale matriciale (sonde T4e, UMS GmbH, Monaco - Germania), tre microlisimetri a suzione con coppe porose (SPE-20, UMS GmbH, Monaco – Germania) azionate da una pompa a vuoto per campionare la soluzione circolante (Mencaroni et al., 2021).

Il sistema di controllo del drenaggio è costituito da una condotta che connette il fondo del lisimetro ad una valvola idraulica e ad un piezometro che, tramite il principio dei vasi comunicanti, permette la lettura o l'impostazione dell'altezza di falda. Al fine di permettere il flusso d'acqua senza però incorrere nella perdita di suolo per percolazione, i lisimetri sono dotati sul fondo di uno strato di ghiaia di 20 cm. Nel suo complesso, il sistema permette di mantenere un'altezza di falda costante con un'oscillazione massima consentita di ± 10 cm, per due diversi livelli di falda: a 60 cm e 120 cm di profondità dal piano campagna. I lisimetri sono stati ulteriormente differenziati tra loro per diverso

trattamento colturale: convenzionale (CV) con terreno nudo o conservativo (CA) con la semina della segale (*Secale cereale L.*) con densità di semina 150 piante m² in data 5/11/2018. Questi fattori sono stati combinati con un disegno fattoriale randomizzato a doppia ripetizione. La coltura è stata terminata in data 10/5/2019 tramite trattamento fitosanitario con Pantox® avente principio attivo glifosate in quantità di 4 l/ha con concentrazione di 360 g/l per una dose complessiva di 1.44 kg/ha di principio attivo.

Il suolo oggetto di analisi è stato campionato a diverse profondità per le analisi idrauliche (campionamento indisturbato a diverse profondità tramite campionatore manuale su cilindri di 5 cm × 4.1 cm: 15-21 cm, 27-33 cm, 57-63 cm e 97-103 cm) e per le analisi chimiche (campionamento disturbato: 0-20 cm, 20-40 cm, 55-70 cm, 95-110 cm) durante il mese di Luglio 2020.

3.1.2 I siti dell'alto trevigiano

Il sito di Valdobbiadene, posto in località Settolo nei pressi del fiume Piave, è caratterizzato da suoli poco differenziati, con terrazzi ghiaiosi calcarei e piane alluvionali con sedimenti sabbiosi ghiaiosi estremamente calcarei, il drenaggio risulta essere relativamente rapido mentre la falda superficiale è assente. Sono state realizzate due piazzole di rilevamento di 25 m², denominate V.S. (Valdobbiadene Sud) e V.N. (Valdobbiadene Nord), poste su prato a lato di un'ampia area destinata a vigneto.

Il sito di Conegliano è caratterizzato da suoli moderatamente profondi derivanti da riempimenti vallivi, conoidi e depositi franchi di rocce sedimentarie calcaree a tessitura media con drenaggio relativamente lento e assenza di falda (carta dei suoli alla scala 1:50000 di ARPAV). Due piazzole per il campionamento del suolo sono state individuate presso un vigneto dell'Azienda Agricola "Le Manzane", in località Colnù, e denominate C.E. (Conegliano Est) e C.O. (Conegliano Ovest).

Ciascun sito è stato dotato di una stazione meteorologica (DeltaOhm Srl, Selvazzano Dentro) per la misura di temperatura, umidità relativa dell'aria a 2 m d'altezza, velocità e direzione del vento, radiazione solare e precipitazione. I dati venivano registrati automaticamente tramite datalogger caricati su un cloud per la visione e il download dei dati da remoto. Infine, ogni piazzola era dotata di strumentazione per il monitoraggio delle dinamiche suolo-acqua a tre diverse profondità (10, 30 e 70 cm): coppe porose per campionare l'acqua circolante e sonde per le misure di temperatura e umidità.

Le aree di monitoraggio sopra descritte sono state trattate con un erbicida commerciale (Chikara Duo, Belchim) contenente il 28.8% di glifosate e lo 0.7% di Flazasulfuron. La soluzione distribuita aveva una concentrazione di 4.94 g/L di glifosate, con una distribuzione pari a 0.158, 0.179, 0.178 e 0.237 g/m² rispettivamente per le piazzole V.S., V.N., C.E. e C.O.

Prima della distribuzione dell'erbicida, per evitare fenomeni di contaminazione del suolo da sottoporre ad analisi, per ciascuno dei due siti sono state prelevate due carote di suolo mediante carotatore idraulico per caratterizzarlo dal punto di vista fisico-idraulico e chimico. Le carote sono state poi suddivise in 4 strati, 0-5 cm, 15-25 cm, 25-40 cm, 40-70 cm per Conegliano e 0-5 cm, 15-25 cm, 25-40 cm, 40-50 cm per Valdobbiadene, a causa dell'abbondante presenza di scheletro da 50 cm di profondità. Cilindri di suolo indisturbato della dimensione di 5 cm × 4.1 cm sono stati ottenuti per poter procedere con le analisi idrauliche.

3.2 Caratterizzazione chimica dei tre suoli

Prima di effettuare le analisi, i campioni di suolo sono stati essiccati all'aria per una settimana, macinati, setacciati a 2 mm e conservati in buste chiuse. Si sono poi eseguite le analisi su tre forme di ossidi di Fe e Al e analisi di adsorbimento di glifosate alla matrice suolo.

3.2.1 Caratterizzazione degli ossidi di ferro e alluminio

Dal punto di vista chimico, si sono effettuate tre analisi di laboratorio al fine di frazionare chimicamente gli ossidi di ferro e alluminio, ritenuti ottimi siti di adsorbimento per glifosate, nelle tre forme identificabili come: (i) ossidi cristallini; (ii) a ridotto ordine cristallino o amorfi e (iii) chelati alla sostanza organica. Per le tre metodiche i campioni di suolo sono stati preventivamente rimacinati e ulteriormente setacciati a 0.1 mm. Per ogni metodica eseguita si sono analizzati 53 campioni totali, un campione per ogni profondità (0-5 cm, 5-20 cm, 20-40 cm, 55-70 cm, 95-110 cm) di ciascuno degli 8 lisimetri a disposizione, un campione per ogni profondità (0-15 cm, 15-40 cm, 40-70 cm) di ciascuna delle 2 piazzole di Conegliano, ugualmente per le 2 piazzole di Valdobbiadene si è analizzato un campione per ciascuna profondità campionata (0-15 cm, 15-40 cm, 40-50 cm) ed infine per ogni metodica un campione in bianco.

- *Estrazione in Ditionito-citrato*

La prima metodica di estrazione utilizzata permette la determinazione del ferro e dell'alluminio estratto in ditionito-citrato (DC) proposto da Holmgren (1967) nato per estrarre il cosiddetto Fe libero, ossia la totalità del ferro a eccezione di quello presente nei minerali silicatici.

Inizialmente si è proceduto a realizzare il reagente necessario:

- Soluzione estraente di Ditionito-Citrato. In un matraccio da 1L sono stati introdotti 17 g di sodio ditionito e 170 g di sodio citrato, quindi portati a volume con acqua deionizzata.

Dopo aver preparato la miscela estraente di ditionito citrato, si sono aggiunti 60 mL di miscela estraente a 1 g di suolo. I campioni sono rimasti in agitazione per 16h a 40 giri/min e trascorso questo tempo sono state centrifugate per 15 min a 2500 giri/min. Per realizzare la prova in bianco, abbiamo seguito lo stesso procedimento ma escludendo il suolo. Una volta ottenuti i surnatanti di tutti i campioni è stata effettuata un'analisi tramite ICP grazie alla quale è stato possibile ottenere, per ogni campione, il contenuto di Fe e Al.

- *Estrazione in Ammonio ossalato*

Il secondo metodo utilizzato (Tamm, 1922) mira ad estrarre il "ferro amorfo" anche detto Fe "attivo" e il ferro solubile. Come tutte le metodiche di estrazione non agisce solo sulle forme per cui è stato messo a punto, questo perché ogni idrossido di ferro reagisce con l'ossalato di ammonio. Il metodo prevede che l'estrazione debba avvenire al buio per evitare la fotoriduzione del Fe nel complesso Fe ossalato, che comporterebbe l'incompleta estrazione ai tempi stabiliti. Un'accortezza importante per questa metodica è il pretrattamento dei campioni contenenti carbonati con una soluzione di ammonio acetato 1 M a pH 5.5. L'acido ossalico e l'anione ossalato reagiscono con i carbonati per formare precipitato di ossalato di calcio, riducendo la capacità dissolutiva dell'estraente. In oltre la reazione dell'acido ossalico con i carbonati modifica il pH del tampone acido ossalico/ossalato a cui l'estraente usato è maggiormente reattivo. Per il pretrattamento si è proceduto alla realizzazione dei reagenti:

- Soluzione 6 M di acido cloridrico. In un matraccio tarato da 1000 mL contenente 400 mL di acqua distillata vengono aggiunti 500 mL di acido cloridrico al 37%. Dopo aver mescolato e lasciato raffreddare viene portato a volume di acqua distillata.
- Soluzione satura di Sodio Cloruro.

- Soluzione miscela estraente 1 M a pH 5.5 di ammonio acetato. In un becher contenente circa 750 mL di acqua distillata aggiungere 60 g di acido acetico glaciale, portare successivamente a pH 5,5 con idrossido di sodio. Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua distillata.

Sono stati poi aggiunti 30 mL di miscela estraente a 2 g di suolo. I campioni sono stati quindi lasciati a reagire per un'ora circa mescolando di tanto in tanto. Successivamente la sospensione è stata centrifugata ed eliminato il surnatante. Questo processo è stato ripetuto finché il pH della sospensione non risultasse intorno a 5.5. Infine, il suolo è stato essiccato in stufa a 105° C.

Dopo aver rimacinato il suolo essiccato si è passati alla fase di estrazione. Si è quindi realizzata la miscela estraente, in un beaker contenente 750 mL di acqua distillata si sono sciolti 24.87 g di ossalato d'ammonio e 12.61 g acido ossalico. Dopo aver sciolto completamente i composti solidi si è aggiustato il pH a 3 aggiungendo acido cloridrico o idrossido di sodio a seconda delle necessità e si è trasferito il tutto in un matraccio tarato da 1000 mL portando poi a volume con acqua distillata. Nei tubi da centrifuga in polipropilene sono stati inseriti 0.5 g di suolo pretrattato e 30 mL di miscela estraente. I campioni sono stati messi in agitazione, in un contenitore al riparo dalla luce, per tre ore a 120-130 cicli/minuto a temperatura ambiente. Trascorso il tempo di agitazione, sono stati centrifugati per 5 minuti a 3000 giri e trasferito il surnatante in un altro tubo da centrifuga per ripetere la centrifugazione dopo l'aggiunta di sodio cloruro per favorire la flocculazione. A questo punto il surnatante è stato trasferito in un matraccio da 50 mL e portato a volume con acqua distillata. Per la prova in bianco sarà sufficiente seguire la procedura senza l'iniziale aggiunta del campione di suolo. Una volta ottenuti i surnatanti di tutti i campioni è stata effettuata un'analisi tramite ICP grazie alla quale è stato possibile ottenere, per ogni campione, il contenuto di Fe e Al solubile e amorfo (Al_{Ox} e Fe_{Ox}).

- *Estrazione in sodio pirofosfato*

La terza metodica utilizzata è l'estrazione con sodio pirofosfato 0.1 M a pH 10 messa a punto da McKeague 1967 e Bascomb 1968 per estrarre dal suolo i metalli complessati con la sostanza organica. Come la maggior parte delle metodiche di estrazione non è selettiva, risulta efficace infatti anche per estrarre minerali silico alluminati a ridotto ordine cristallino. Nei riguardi degli ossidi di ferro questa metodica risulta non essere ottimale in quanto presenta un problema di peptizzazione e dispersione degli ossidi di ferro (Jeanroy e Guillet, 1981; Borggaard, 1988). Questo può essere risolto con l'uso di sistemi di chiarificazione come flocculanti o filtrazione ma ognuno di questi risulta avere controindicazioni sul risultato finale. Inizialmente si è proceduto alla realizzazione dei reagenti:

- Soluzione 1 M di idrossido di sodio: in un matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 400 mL di acqua distillata, aggiungere con cautela 40 g di NaOH. Mescolare e lasciar raffreddare, portare quindi a volume con acqua distillata
- Soluzione 0.1 M di miscela estraente di sodio pirofosfato: In un becher contenente circa 700 mL di acqua distillata, aggiungere 44.61 g di sodio pirofosfato e mescolare fino a solubilizzazione. Portare quindi la soluzione a pH 10 aggiustando idrossido di sodio 1 M, trasferire quindi quantitativamente la soluzione in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua distillata.

I campioni di suolo sono stati rimacinati affinché risultassero impalpabili per aumentare l'efficacia di estrazione. Nei tubi da centrifuga in polipropilene si sono aggiunti 0.40 g di suolo e 40 mL di miscela estraente. I campioni sono stati messi successivamente in agitazione per 16 ore a 120 cicli/minuto ad una temperatura compresa tra 19 e 23° C. Trascorse le ore di agitazione i campioni sono stati centrifugati a 9000 giri per 20 minuti, il surnatante è stato quindi filtrato con filtri a membrana in esteri misti di cellulosa con pori di 0.45 μm . Trasferiti i surnatanti filtrati in matracci, si sono quindi portati a volume con acqua distillata. Per la prova in bianco si sono seguite le stesse procedure descritte senza l'aggiunta del campione di suolo. Una volta ottenuti i surnatanti di tutti i campioni è stata effettuata un'analisi tramite ICP grazie alla quale è stato possibile ottenere, per ogni campione, il contenuto di Fe e Al adsorbito sulla sostanza organica (Al_{pir} e Fe_{pir}).

3.2.2 Analisi di adsorbimento di glifosate su suolo

La determinazione di curve di adsorbimento è stata effettuata su un totale di 40 campioni in duplice replica. La metodica prevede di utilizzare solo materiale plastico per evitare un possibile adsorbimento della molecola su eventuali contenitori di vetro. Inizialmente si è proceduto alla realizzazione dei reagenti:

- Soluzione 0.01 M di calcio cloruro: In matraccio tarato da 2000 mL contenente circa 500 mL di acqua MilliQ si sono sciolti 2.22 g di Calcio Cloruro, si è quindi portato a volume con acqua MilliQ.
- Soluzioni standard di glifosate: Partendo dal prodotto commerciale (360 g/L), si preparano cinque soluzioni a concentrazione crescente (1, 5, 10, 50, 100 $\mu\text{g/g}$) in matracci di plastica da 50 mL portando a volume con acqua MilliQ. Partendo dal prodotto commerciale si sono

realizzate le 5 soluzioni seguendo le indicazioni riportate in Tabella 2 e si sono conservate in frigo.

Tabella 2. Valori relativi alle concentrazioni delle cinque soluzioni a concentrazione crescente.

| Pantox | soluzione 1 | soluzione 2 | soluzione 3 | soluzione 4 | soluzione 5 |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | (100 ug/g) | (50 ug/g) | (10 ug/g) | (5 ug/g) | (1 ug/g) |
| g/L 360 | g/L 0.1 | g/L 0.05 | g/L 0.01 | g/L 0.005 | g/L 0.001 |

Su contenitori falcon da 50 mL, sono stati inseriti il quantitativo di 1.0 g di suolo, setacciato a 2.0 mm, a cui sono stati aggiunti 39 mL di soluzione di calcio cloruro 0.01 M. Dopodiché si è provveduto a porre il materiale in agitazione per 24 ore a 200 cicli al minuto. Per ogni profondità di ciascun lisimetro sono state testate 5 concentrazioni con 2 repliche ognuna. Trascorse le 24 ore di agitazione in ogni falcon è stato aggiunto 1 mL di soluzione di glifosate a concentrazione nota e crescente. Dopo l'aggiunta le falcon sono state nuovamente sottoposte ad agitazione per 24 ore a 200 cicli al minuto e quindi centrifugate a 6000 rpm per 20 minuti. Una volta trasferito il surnatante in falcon da 15 mL, si sono conservare in frigo fino all'analisi tramite HPLC-MS.

3.3 Analisi idrauliche

3.3.1 La conducibilità idrica satura

La caratterizzazione idraulica è stata eseguita sui campioni indisturbati del sito sperimentale di Legnaro. La conducibilità idraulica satura (K_s) è la capacità di un terreno saturo di trasmettere l'acqua quando è soggetta ad un gradiente idraulico. È quindi un fattore di reale importanza nella stima di quanto un terreno saturo sia facilmente attraversabile dall'acqua. La K_s è largamente dipendente dalle caratteristiche fisiche del suolo stesso, come tessitura, quantità di sostanza organica, struttura, dimensione di pori ecc. Per ottenere la conducibilità idrica satura dei suoli campionati alle diverse profondità di campionamento è stato utilizzato un permeometro da laboratorio (Eijkelkamp, Paesi Bassi) (Figura 10) che, avente flusso ascendente, permette di misurare la quantità d'acqua che in un deciso intervallo di tempo attraversa il mezzo poroso oggetto di analisi. L'analisi in questione si basa sulla Legge di Darcy, la quale assume una teorica uniformità del mezzo poroso.

Prima dell'analisi, i campioni sono stati saturati gradualmente con una soluzione di acido borico al 5% per circa una settimana. Successivamente, i campioni sono stati posti in un sistema sottovuoto così da assicurare la totale saturazione del campione ed eliminare eventuali bolle d'aria ancora presenti nei pori del terreno. I campioni saturi sono stati quindi posizionati nel permeametro per la successiva analisi.



Figura 10. Permeametro da laboratorio Eijkelkamp, utilizzato nelle stime della conducibilità idraulica al saturo.

Una volta riequilibrati nel sistema, si è proceduto all'analisi che può essere effettuata in due diverse modalità: a carico costante o a carico variabile. Nel primo caso, vengono usati dei sifoni che permettono di mantenere costante il gradiente idrico tra l'interno e l'esterno del campione. Si va quindi a impostare un intervallo di tempo entro cui misurare il volume d'acqua che attraversa i campioni in un determinato arco temporale tramite l'utilizzo di burette graduate. Per alcuni campioni si è applicata la metodica dal carico variabile in cui si misura, in un intervallo di tempo prestabilito, la differenza tra il livello d'acqua esterno e interno al campione, ovvero viene stimato il flusso idrico che attraversa il campione e che determina un carico variabile. Dai dati ottenuti si calcola la K_s (3), applicando le seguenti formule:

Per il carico costante

$$V = K_s \frac{h}{L} At \quad (3)$$

dove:

- K_S (cm/s) è la conducibilità idraulica satura del campione;
- V (cm³) è il volume di acqua;
- L (cm) è l'altezza del cilindro contenente il campione;
- A (cm²) è l'area della superficie del campione;
- t (s) è il tempo impiegato dal volume V di acqua ad attraversare il campione;
- h (cm) è la differenza di altezza del livello d'acqua tra l'interno e l'esterno del campione.

Mentre per quanto riguarda il carico variabile (4):

$$K = \frac{a L}{A (t_1 - t_2)} \ln \frac{h_1}{h_2} + \frac{x a L}{A \sqrt{(h_1 h_2)}} \quad (4)$$

dove:

- K (cm/s) corrisponde alla conducibilità idraulica satura del campione;
- a (cm²) è l'area del cilindro;
- L (cm) è la lunghezza del campione di suolo;
- A (cm²) è l'area del campione attraversata dall'acqua;
- t_1 (s) è il tempo d'inizio della misurazione;
- t_2 (s) è il tempo di fine della misurazione;
- h_1 (cm) è la differenza di altezza del livello d'acqua al t_1 tra l'interno e l'esterno del cilindro;
- h_2 (cm) è la differenza di altezza del livello d'acqua al t_2 tra l'interno e l'esterno del cilindro;
- x (cm/d) è il fattore di evaporazione che corrisponde a 0.0864 cm/d.

3.3.2 La curva di ritenzione idrica

La curva di ritenzione idrica è stata misurata utilizzando diversi strumenti, i quali combinati tra di loro permettono di determinare il contenuto idrico a potenziali matriciali differenti. Lo strumento denominato Ku-pF Apparatus (Figura 11) permette di misurare il peso dei campioni e il relativo potenziale matriciale simultaneamente per un totale di 10 campioni. Lo strumento è automatizzato dalla presenza di un datalogger, e permette di determinare la curva di ritenzione idrica fino a potenziali matriciali di circa -700, -800 cm a causa dell'insorgere del fenomeno di cavitazione a potenziali di suzione più bassi.



Figura 11. Ku-pF Apparatus, strumento di misura del peso dei campioni e della relativa tensione, utilizzato al fine di realizzare la curva di ritenzione idrica.

Dal punto di vista procedurale, i campioni posti precedentemente a saturare vengono pesati, bucati in corrispondenza dell'ingresso dei tensiometri per la misura del potenziale. Una volta inseriti i tensiometri precedentemente calibrati, i campioni vengono posti sugli appositi carrelli e coperti da un coperchio per garantire un periodo di equilibratura prima di sottoporli ad analisi.

Terminata l'analisi, da ciascun cilindro si sono estratti tre sotto-campioni (circa 4 g l'uno), uno superficiale, uno a profondità intermedia e uno profondo per determinare i punti della curva di ritenzione a potenziali più bassi, fino al punto di appassimento (-15000 cm). Lo strumento utilizzato è un igrometro a punto di rugiada, modello WP4C Dewpoint PotentiaMeter (Meter Group) (Figura 12).

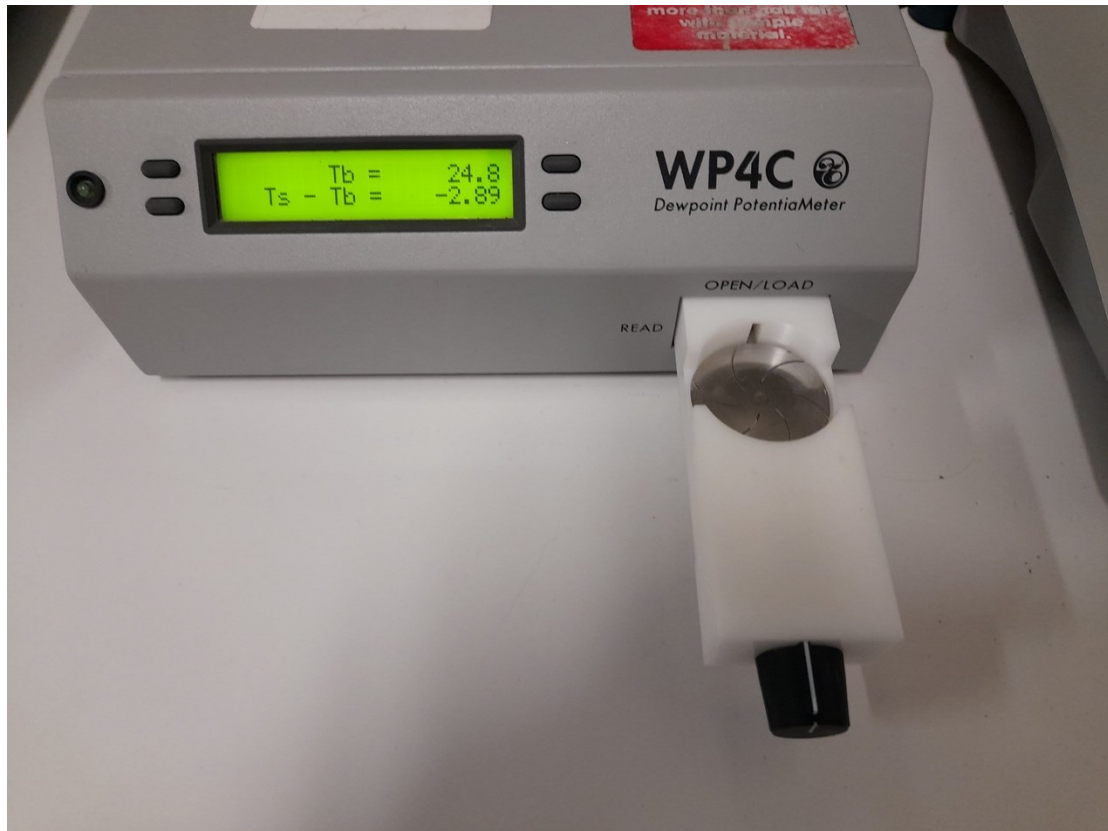


Figura 32. WP4C Dewpoint PotentiaMeter igrometro a punto di rugiada utilizzato per le misure del potenziale idrico.

Il WP4C Dewpoint PotentiaMeter misura il potenziale idrico usando il metodo “chilled mirror dew point”, ovvero equilibrando l'acqua in fase liquida nel campione e quella in fase di vapore presente nella camera isolata contenente il campione tramite la formula:

$$\psi = \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

dove:

- ψ (Pa) corrisponde al potenziale idrico nel campione

- R (8.31 J/mol K) è la costante dei gas
- T (K) è la temperatura dei campioni
- M (g/mol) è la massa molecolare dell'acqua
- p (Pa) è la pressione di vapore dell'acqua
- p0 (Pa) è la pressione di vapore satura alla temperatura del campione.

La temperatura interna viene impostata a 25° C e si effettua la calibrazione dello strumento utilizzando una soluzione di KCl a 0.5 mol/kg. La lettura di calibrazione deve avere un valore di -2.22 ± 0.05 MPa. A questo punto, viene effettuata l'analisi sul campione di suolo. Si sono eseguite delle misure nel range di -0.5 a -1.5 Mpa, il quale corrisponde al punto di avvizzimento in cui la vegetazione non è più in grado di captare acqua dal terreno.

Infine, il suolo viene posto in stufa a 105° C per 48 ore per determinarne il peso secco.

L'interpolazione dei dati sperimentali ottenuti è stata effettuata secondo il modello di Van Genuchten (1990) (eq. 7) e Mualem (1976) (eq. 8), che permette di parametrizzare la curva secondo i seguenti parametri:

$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left[\frac{1}{(1+(\alpha|h|)^n)} \right]^m \quad (7)$$

dove:

- $\theta(h)$ è il contenuto idrico (cm^3/cm^3) al potenziale h (cm);
- θ_r (cm^3/cm^3) è il contenuto idrico residuo;
- θ_s (cm^3/cm^3) è il contenuto idrico a saturazione;
- α (1/cm) è il potenziale di entrata dell'aria;
- n una misura della distribuzione della dimensione dei pori curva di ritenzione (adimensionale);
- m è il parametro empirico che descrive la forma della curva di ritenzione.

$$K(\theta) = k_s S_e^l \times \left\{ 1 - \left[1 - (S_e)^{1/(1-\frac{1}{n})} \right]^{(1-\frac{1}{n})} \right\}^2 \quad (8)$$

- $K(\theta)$ è la conducibilità idraulica in funzione del contenuto idrico
- K_s è la conducibilità idraulica satura

- S_e (cm^3/cm^3) rappresenta il grado di saturazione: $\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$
- L è la connettività e tortuosità del suolo.

Il software di interpolazione RETC (Figura 13) permette di interpolare i dati sperimentali per descriverne la curva di ritenzione idrica usando il metodo non lineare dei minimi quadrati, così da minimizzare gli scarti tra i dati sperimentale e quelli stimati dal modello stesso.

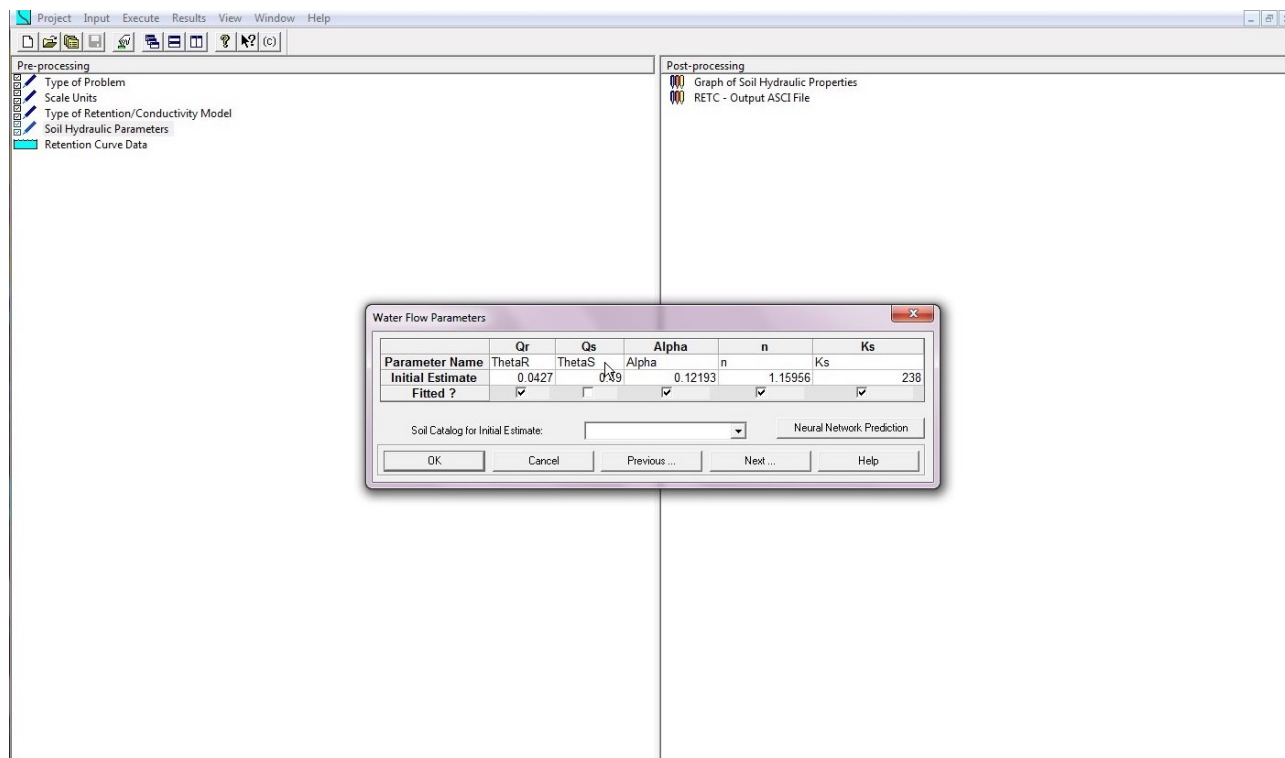


Figura 13. Scherma del software RETC riportante i valori di input quali θ_s e K_s . E i primi valori stimati θ_r , n e α .

3.4 Simulazione di movimento di glifosate

I dati idraulici e chimici analizzati per i diversi suoli sono stati infine integrati con dati sperimentali precedentemente ottenuti (es., il tempo di dimezzamento del glifosate), e utilizzati per sviluppare scenari previsionali di destino ambientale del glifosate utilizzando il modello idraulico HYDRUS-1D. Questo modello permette di caratterizzare il movimento dei soluti lungo il profilo del suolo in esame. Sono stati simulati quattro diversi scenari: due utilizzando i dati sperimentali riferibili al sito di Legnaro. In questo primo caso, si è ipotizzata la presenza di una falda superficiale e a profondità

intermedia combinate con i parametri pedo-climatici tipici del sito sperimentale. Per quanto riguarda i siti di Conegliano e Valdobbiadene, si sono considerate le caratteristiche pedo-climatiche dei siti oggetto di monitoraggio, prevedendo un drenaggio libero senza alcun effetto dovuto a falda ipodermica. Il modello ha restituito scenari previsionali di flusso idrico e di movimento del glifosate. Per tutti gli scenari oggetto di analisi, si è previsto di simulare un sistema agricolo comprendente una coltura estiva (in questo caso mais) coltivata in asciutta, preceduta da un trattamento annuale di glifosate in presemina re-iterata in data 30 marzo per tre anni consecutivi, ad una dose di 1.22 kg/ha. Come condizione al contorno superiore si sono utilizzati i dati meteorologici delle stazioni ARPAV di Legnaro, Conegliano e Bigolino (per Valdobbiadene) relative al triennio 2018-2020. L'evapotraspirazione di riferimento è stata calcolata secondo la formula di Hargreaves come segue:

$$ET_0 = 0.0023R_A T D^{1/2} (T + 17.8) \quad (9)$$

Dove:

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

La condizione al contorno inferiore, invece, variava per tipologia di simulazione: a Legnaro è stato impostato un carico variabile in modo tale da poter simulare la profondità di falda (-60 cm e -120 cm); mentre per Conegliano e Valdobbiadene si è scelto un drenaggio libero, essendo entrambi i suoli interessati da una falda profonda (circa a 5 m dal piano campagna). La profondità massima del profilo di suolo è stata impostata pari a 50 cm per Valdobbiadene, 80 cm per Conegliano e 150 cm per Legnaro, secondo quanto riportato sperimentalmente. Il modello è stato alimentato con parametri di input riguardanti la curva di ritenzione idrica (θ_r , θ_s , α , n , K_s) e, per simulare il movimento del glifosate nel flusso d'acqua, con i relativi parametri di densità apparente (specifica per i diversi suoli simulati), dispersività (mantenuta fissa a 10 cm, stime effettuate sulla base di precedenti studi: Mencaroni et al., 2021; Maschio, 2019) e diffusione in acqua (pari a 0.72 cm²/giorno, Cordola, 2018). Inoltre, per la caratterizzazione chimico-fisica del suolo, sono stati utilizzati i parametri relativi alla capacità di adsorbimento del suolo nei confronti dell'erbicida espresso come K_d (coefficiente non-lineare della isoterma di adsorbimento di Freundlich (anche detto K_f (10)), il parametro β (o esponente

dell'isoterma di adsorbimento $1/n$) e il Sink Solid 1 (ossia la costante (k) di primo ordine per la fase solida che descrive la dinamica di degradazione della molecola (11), in giorni^{-1}).

$$C_s = K_f(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

$$v = k[A] \quad (11)$$

Come tempo di emivita di glifosate si è considerato 30 giorni per Legnaro e Conegliano e 47 giorni per Settolo, dati questi ottenuti da studi pregressi dei tempi di dissipazione nei relativi suoli (Merlin, 2019). Se prevista una coltura, il modello richiede di separare l'evapotraspirazione nelle due voci che la compongono, in modo tale da simulare l'influenza della coltura con la voce di traspirazione, e la condizione di suolo nudo con la sola componente di evaporazione. Per la coltura si è simulato anche la crescita radicale (impostata ad un massimo di 50 cm) e l'uptake da parte di essa. Per simulare la crescita di un mais si è andati ad aggiustare le componenti evaporazione e traspirazione (ET_c) usando dei diversi coefficienti (K_c) per le diverse fasi di crescita della coltura. I K_c utilizzati sono riportati in Tabella 3. Come condizioni al contorno variabili quindi si sono impostati: evaporazione, traspirazione, precipitazione e, se previsto, altezza di falda.

Tabella 3. Valori di coefficienti K_c relativi a terreno nudo o non coltivato e delle tre fasi di accrescimento del mais.

| | Terreno nudo | Mais iniziale | Mais intermedio | Mais raccolta |
|-------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| K_c | 1.15 | 0.3 | 1.2 | 0.5 |

4. RISULTATI

4.1 Analisi chimiche

4.1.1 Caratterizzazione degli ossidi di ferro e alluminio

Le tabelle di seguito riportano i dati di concentrazione degli ossidi di ferro ed alluminio secondo le diverse metodiche, sia per i lisimetri (Tabella 4) che per i siti di Conegliano e Valdobbiadene (Tabella 5). Nel caso dei lisimetri, i dati riportati sono da intendere come media tra le due repliche di ogni tesi.

La metodica di estrazione in ossalato ha restituito, per quando riguarda gli ossidi di alluminio (Al_{Ox}) quantità comprese tra 541.1 e 561.5 mg/kg per la profondità 0-5 cm, tra 554.3 e 601.6 mg/kg per la profondità 5-20 cm, tra 582.6 e 645.3 mg/kg per la profondità 20-40 cm, 603.2 e 723.6 mg/kg per la profondità 55-70 cm e 584.8 e 705.5 mg/kg per la profondità 95-110 cm. Per quando riguarda gli ossidi di ferro (Fe_{Ox}) invece, quantità comprese tra 1537.8 e 1772.7 mg/kg per la profondità 0-5 cm, tra 1520.5 e 1865.7 mg/kg per la profondità 5-20 cm, tra 1615.3 e 2012.0 mg/kg per la profondità 20-40 cm, tra 1792.0 e 2223.6 mg/kg per la profondità 55-70 cm e 1813.6 e 2176.8 mg/kg per la profondità 95-110 cm.

Gli ossidi di alluminio chelati alla sostanza organica (Al_{pir}), ovvero quelli estratti in sodio pirofosfato, avevano quantità comprese tra 206.8 e 247.3 mg/kg per la profondità 0-5 cm, per la profondità 5-20 cm vediamo valori compresi tra 160.2 e 226.1 mg/kg, per la profondità 20-40 cm valori tra 149.6 e 276.0 mg/kg, per la profondità 55-70 cm osserviamo valori compresi tra 167.4 e 327.6 mg/kg e infine per la profondità 95-110 cm riscontriamo valori nel range di 179.4 e 324.6 mg/kg. Mentre per quando riguarda gli ossidi di ferro chelati alla sostanza organica (Fe_{pir}), si riscontrano quantità comprese tra 277.1 e 552.8 mg/kg per la profondità 0-5 cm, per la profondità 5-20 cm osserviamo valori compresi tra 246.2 e 328.7 mg/kg, tra 202.1 e 347.0 mg/kg per la profondità 20-40 cm, osserviamo quantità estratte nel range di 205.4 e 387.8 mg/kg per la profondità 55-70 e 214.5 e 398.3 mg/kg per la profondità 95-110 cm

Tabella 4. Concentrazione di ossidi di Fe e Al nelle tre forme ottenuti tramite diverse estrazioni.

| Tesi | Profondità | ossalato | | | | pirofosfato | | | | DC | | | |
|-------|------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | | Media | ± | Media | ± | Media | ± | Media | ± | Media | ± | Media | ± |
| | | Al (mg/kg) | Err. St. | Fe (mg/kg) | Err. St. | Al (mg/kg) | Err. St. | Fe (mg/kg) | Err. St. | Al (mg/kg) | Err. St. | Fe (mg/kg) | Err. St. |
| CV60 | 0-5 | 561.5 | 1.3 | 1727.2 | 52.0 | 206.8 | 9.0 | 277.1 | 18.0 | 314.7 | 20.7 | 485.7 | 7.9 |
| | 5-20 | 576.5 | 0.2 | 1796.9 | 108.5 | 201.7 | 17.6 | 284.8 | 15.1 | 348.8 | 7.8 | 526.7 | 15.5 |
| | 20-40 | 608.9 | 54.7 | 1911.6 | 289.8 | 237.5 | 24.1 | 312.7 | 26.3 | 331.6 | 31.2 | 502.5 | 60.5 |
| | 55-70 | 671.5 | 0.7 | 1999.6 | 80.8 | 297.1 | 35.1 | 366.3 | 29.6 | 433.7 | 34.9 | 671.7 | 26.9 |
| | 95-110 | 705.5 | 48.0 | 2089.8 | 137.3 | 296.5 | 48.3 | 374.4 | 40.0 | 445.6 | 50.2 | 727.4 | 50.8 |
| CA60 | 0-5 | 552.0 | 7.1 | 1537.8 | 42.7 | 210.9 | 3.4 | 300.0 | 32.0 | 367.6 | 16.6 | 543.1 | 4.3 |
| | 5-20 | 554.3 | 35.6 | 1520.5 | 75.6 | 160.2 | 20.5 | 246.2 | 27.3 | 383.7 | 13.5 | 550.9 | 13.1 |
| | 20-40 | 583.1 | 29.8 | 1615.3 | 72.9 | 149.6 | 28.7 | 202.1 | 37.4 | 387.9 | 5.3 | 573.5 | 2.1 |
| | 55-70 | 648.7 | 5.5 | 1918.0 | 4.4 | 167.4 | 28.5 | 205.4 | 38.1 | 463.1 | 9.5 | 721.1 | 24.3 |
| | 95-110 | 670.7 | 16.3 | 2176.8 | 128.4 | 179.4 | 36.7 | 214.5 | 44.2 | 469.9 | 0.3 | 826.8 | 83.4 |
| CV120 | 0-5 | 541.1 | 13.5 | 1605.4 | 20.6 | 208.5 | 20.6 | 284.6 | 15.8 | 308.3 | 49.7 | 460.6 | 40.2 |
| | 5-20 | 584.4 | 64.2 | 1782.3 | 278.1 | 208.1 | 33.3 | 290.0 | 34.4 | 332.7 | 21.3 | 508.8 | 14.6 |
| | 20-40 | 582.6 | 5.8 | 1662.9 | 41.1 | 227.9 | 35.7 | 294.1 | 43.0 | 353.7 | 18.9 | 562.6 | 25.6 |
| | 55-70 | 603.2 | 110.2 | 1792.0 | 391.4 | 274.5 | 58.4 | 344.5 | 60.9 | 450.5 | 22.5 | 651.4 | 6.2 |
| | 95-110 | 584.8 | 51.7 | 1813.6 | 92.8 | 289.1 | 47.2 | 398.3 | 26.0 | 441.6 | 28.6 | 799.2 | 117.2 |
| CA120 | 0-5 | 557.5 | 65.3 | 1772.7 | 266.1 | 247.3 | 8.7 | 352.8 | 2.8 | 328.8 | 2.6 | 585.5 | 41.3 |
| | 5-20 | 601.6 | 44.0 | 1865.7 | 152.7 | 226.1 | 0.6 | 328.7 | 28.7 | 324.5 | 19.9 | 564.9 | 46.1 |
| | 20-40 | 645.3 | 81.1 | 2012.0 | 154.4 | 276.0 | 10.4 | 347.0 | 9.6 | 348.8 | 7.6 | 575.3 | 1.3 |
| | 55-70 | 723.6 | 84.0 | 2223.6 | 272.4 | 327.6 | 12.5 | 387.8 | 14.3 | 462.1 | 14.3 | 674.1 | 1.7 |
| | 95-110 | 691.8 | 74.4 | 2069.7 | 268.5 | 324.6 | 6.8 | 389.0 | 2.4 | 457.2 | 9.2 | 723.5 | 9.7 |

L'estrazione in DC, infine, ha restituito, per quanto riguarda gli ossidi di alluminio quantità comprese tra: 308.3 e 367.6 mg/kg per la profondità 0-5 cm, tra 324.5 e 383.7 mg/kg per la profondità 5-20 cm, osserviamo valori compresi tra 331.6 e 387.9 mg/kg per la profondità 20-40 cm, tra 433.7 e 463.1 mg/kg per la profondità 55-70 cm e valori nel range di 445.6 469.9 mg/kg per la profondità 95-110 cm. Per quando riguarda gli ossidi di ferro estratti con la metodica in DC invece, riscontriamo quantità comprese tra 460.6 e 585.5 mg/kg per la profondità 0-5 cm, tra 508.8 e 564.9 mg/kg per la profondità 5-20 cm, per la profondità 20-40 cm notiamo quantità tra 502.5 e 575.3 mg/kg, tra 651.4 e 721.1 mg/kg per la profondità 55-70 cm ed infine per la profondità 95-110 cm riscontriamo un range di quantità comprese tra 723.5 e 826.8 mg/kg. In tutte le estrazioni notiamo infine come i quantitativi maggiori di estratto risultino essere sempre di ossidi di ferro.

In generale, si delinea in modo evidente un andamento crescente con la profondità, con una concentrazione minore di ossidi negli strati superficiali 0-5 cm e 5-20 cm rispetto agli strati più profondi. Un'eccezione particolare a questo andamento risultano essere gli ossidi chelati alla sostanza organica nella tesi CA60 (Figura 14), dove risulta esserci un andamento generalmente opposto: difatti, gli strati superficiali risultano avere una maggiore concentrazione di ossidi rispetto ai più profondi.

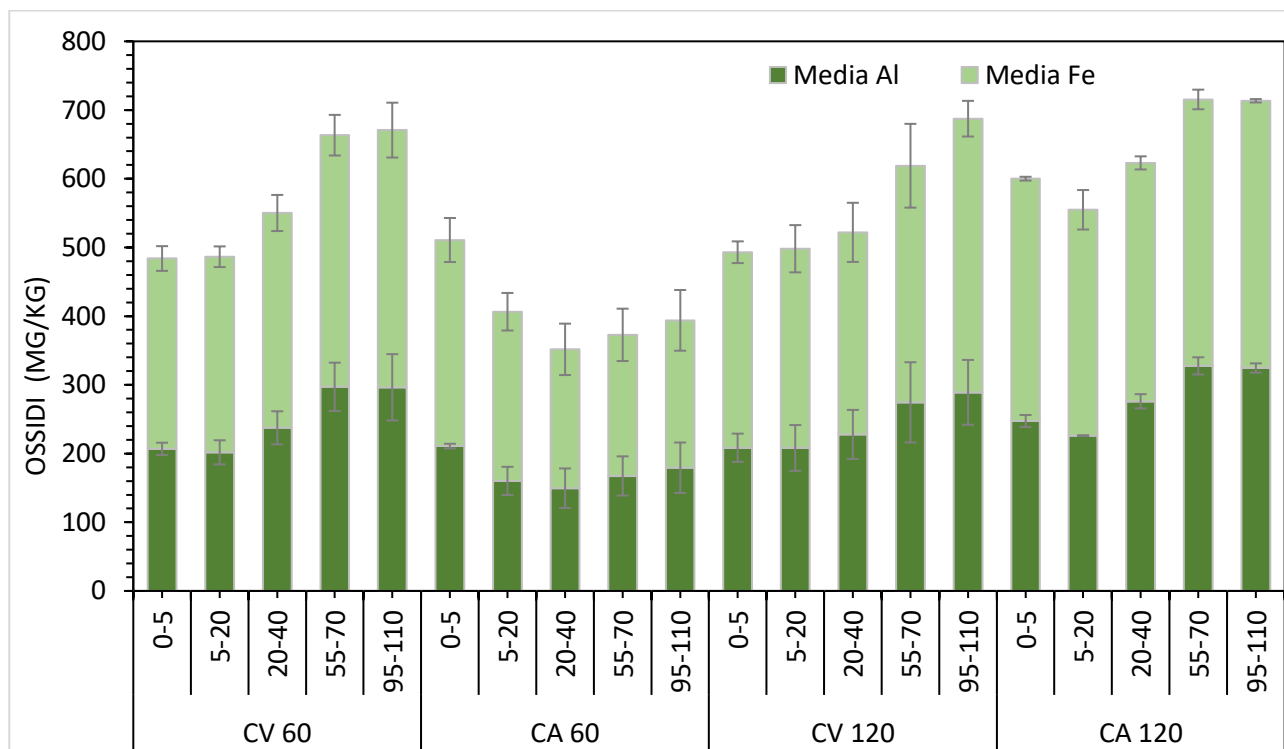


Figura 14. Grafico rappresentante i risultati dell'estrazione in pirofosfato nei lisimetri di Legnaro, la metodica permette di evidenziare gli ossidi chelati alla sostanza organica.

Nei siti di Conegliano e Valdobbiadene (Tabella 5), si può notare come in generale ogni metodica estragga maggiori quantità di ossidi di ferro rispetto che alluminio. Per quanto riguarda la metodica in ossalato risulta aver estratto il maggior quantitativo di ossidi di alluminio a Valdobbiadene nella

piazzola VS a profondità 15-40 cm, e il minor quantitativo in CO alla profondità 40-70 cm con 217.6 mg/kg; lo stesso si riscontra per il quantitativo di ossidi di ferro dove le quantità massime e minime (pari a 3153.0 e 358.4 mg/kg rispettivamente) si riscontrano ancora negli stessi siti e alle stesse profondità. La metodica in pirofosfato, estraente gli ossidi chelati alla sostanza organica, invece, presenta una concentrazione di alluminio massima in CE alla profondità 40-70 cm con 829.9 mg/kg e minima in VN a 40-50 cm con 101.5 mg/kg. Per quanto riguarda gli ossidi di ferro, ancora una volta la quantità massima di 695.0 mg/kg e minima di 148.7 mg/kg viene riscontrata negli stessi siti e alle stesse profondità. Infine, l'estrazione con DC, presenta il massimo quantitativo di ossidi d'alluminio in VS con 298.6 mg/kg e minima 217.0 mg/kg a Conegliano ovest 40-70 cm; gli ossidi di ferro risultano essere estratti in quantità maggiore a Valdobbiadene sud 924.00 mg/kg e inferiore 321.00 mg/kg, a Conegliano ovest profondità 40-70 cm ma, contrariamente a quanto visto fino ad ora, nel caso delle quantità massime corrispondono solo i siti ma non le profondità infatti la quantità massima di ossidi di alluminio è riscontrata alla profondità 40-50 cm mentre gli ossidi di ferro alla profondità 15-40.

Tabella 5. Concentrazione di ossidi di Fe e Al nelle tre forme ottenuti tramite diverse estrazioni.

| Tesi | Profondità cm | Ossalato | | Pirofosfato | | DC | |
|------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Al mg/kg | Fe mg/kg | Al mg/kg | Fe mg/kg | Al mg/kg | Fe mg/kg |
| VS | 0-15 | 235.4 | 2161.2 | 140.8 | 342.3 | 281.4 | 873.0 |
| | 15-40 | 354.6 | 3153.0 | 167.3 | 327.7 | 283.0 | 924.0 |
| | 40-50 | 296.9 | 2300.8 | 135.5 | 224.1 | 298.6 | 830.2 |
| VN | 0-15 | 294.5 | 2816.3 | 160.1 | 375.9 | 257.6 | 832.6 |
| | 15-40 | 281.5 | 2599.4 | 150.3 | 287.4 | 249.6 | 796.8 |
| | 40-50 | 298.9 | 2528.4 | 101.5 | 148.7 | 246.4 | 615.2 |
| CE | 0-15 | 306.0 | 1669.2 | 533.0 | 561.6 | 234.2 | 828.2 |
| | 15-40 | 303.8 | 1767.1 | 581.2 | 562.5 | 233.6 | 852.0 |
| | 40-70 | 295.3 | 1349.4 | 829.9 | 695.0 | 248.2 | 703.2 |
| CO | 0-15 | 276.6 | 968.6 | 363.1 | 371.7 | 224.2 | 497.8 |
| | 15-40 | 278.7 | 958.8 | 490.0 | 410.4 | 243.0 | 517.4 |
| | 40-70 | 217.7 | 358.4 | 631.9 | 477.3 | 217.0 | 321.0 |

Risulta chiaro come la metodica con DC non sia andata a buon fine, né nei lisimetri, né nei siti di Conegliano e Valdobbiadene. Come già detto l'estrazione in DC è una metodica implementata al fine di estrarre il ferro libero nella sua totalità (tranne quello presente su silicati), in quest'ottica risulta avere valori troppo bassi per rappresentare la totalità degli ossidi di ferro ed alluminio presenti nel suolo. Viene qui riportato come valore assoluto e non in rapporto ai dati di estrazione delle altre metodiche, così da risultare comunque informativo.

Diversamente da quanto visto nei lisimetri di Legnaro, per i siti di Conegliano e Valdobbiadene l'andamento del contenuto di ossidi nella profondità del profilo sono meno percepibili; per esempio, si nota una concentrazione pressoché stabile di Al nell'estrazione con ossalato in tutti i siti ed a tutte le profondità (Figura 15), fatto che si ripete, sebbene con maggiori variazioni come valori assoluti, anche nell'estrazione con DC. Nell'estrazione con pirofosfato si notano invece concentrazioni di ossidi di Al nettamente maggiori nei siti di Conegliano, in cui addirittura risultano essere estratte maggiori in quantità rispetto agli ossidi di ferro. Si può ipotizzare che la sostanza organica abbia complessato maggiori quantità di ossidi di alluminio rispetto al ferro. Il Sito V.N. risulta avere un andamento stabile con maggiori quantità estratte nel livello superficiale rispetto al più profondo e quindi inverso rispetto a quanto riscontrato nei lisimetri, fattore però che si evidenzia sia nelle quantità estratte di ossidi di alluminio che di ferro in maniera piuttosto stabile. Questo andamento non si denota però nelle altre tre piazzole di indagine. La maggiore variabilità riscontrata nei siti di Conegliano e Valdobbiadene rispetto a Legnaro potrebbe essere causata da diversi fenomeni. Tra questi, si può ipotizzare una diversità tra il sito di Legnaro, che prevede la lavorazione del terreno, mentre per Valdobbiadene e Conegliano il suolo viene mantenuto perennemente inerbito, il che potrebbe aver favorito una maggiore stratificazione mineralogica. Da notare come una certa differenziazione sia presente anche in Valdobbiadene, nonostante la natura del suolo (depositi alluvionali recenti del fiume Piave) potrebbe indicare una certa omogeneità lungo il profilo.

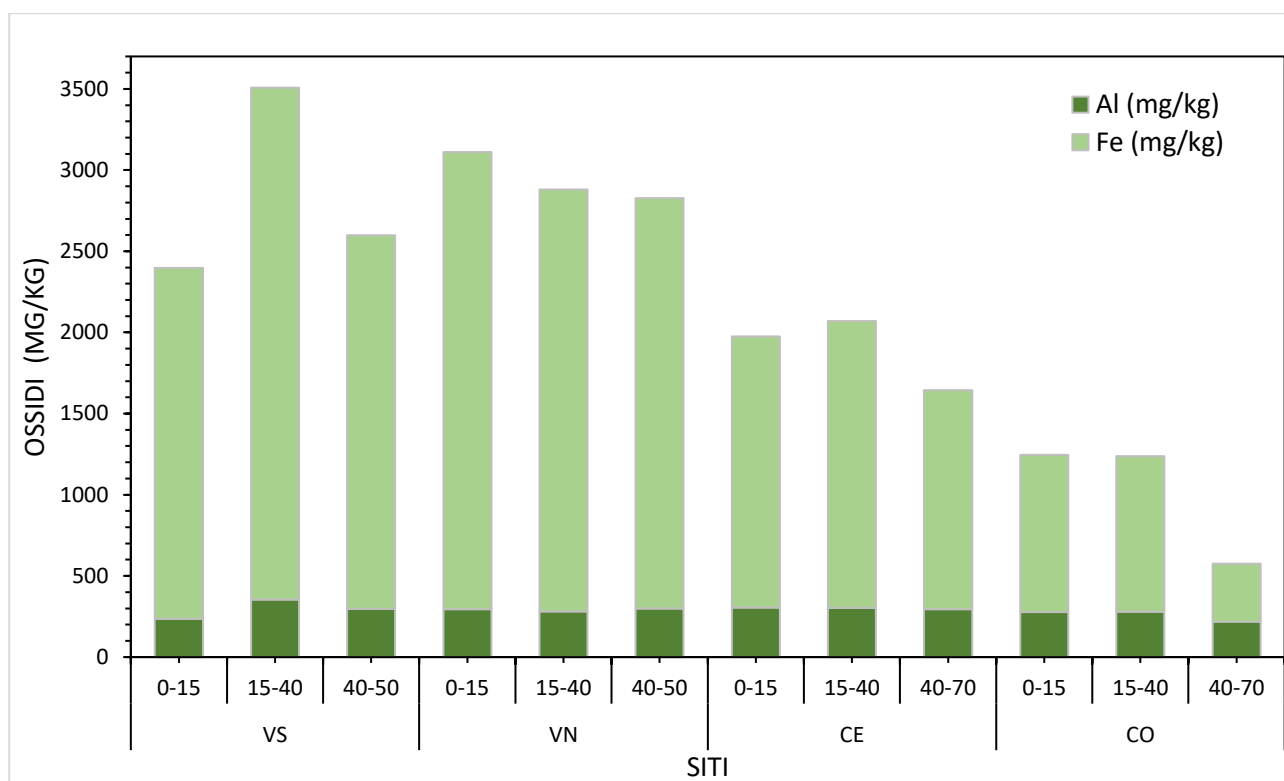


Figura 15. Grafico rappresentante i risultati dell'estrazione in ossalato nei siti di Conegliano e Valdobbiadene, la metodica permette di evidenziare gli ossidi a basso ordine cristallino.

4.1.2 Analisi di adsorbimento di glifosate su suolo

A seguito della metodica di adsorbimento è stato possibile analizzare un solo lisimetro completamente per le quattro profondità – il CV60 1– di cui vengono riportati i dati in Tabella 6 al fine di evidenziare l'andamento della curva di adsorbimento rispetto alla profondità. Relativamente agli altri lisimetri, l'analisi ha riguardato i primi due strati (0-20 e 20-40 cm) (Tabella 7). Nella tabella riportata (6) notiamo come i coefficienti di adsorbimento, K_f , descritti secondo l'isoterma di adsorbimento di Freundlich, crescano con la profondità, da 23.49 per lo strato 0-20 cm a 85.59 nello strato 95-110 cm. Impostando il parametro n come fisso (come media di tutti gli n) notiamo come l'andamento con la profondità persista. Inoltre, si può notare come i valori di K_f^* riscontrati con l'elaborazione con parametro n fisso non si discostino di molto da quelli precedenti.

Tabella 6. Coefficienti di adsorbimento di glifosate alle diverse profondità del lisimetro CV60 1.

| | Depth | K_f | n | R^2 | K_f^* | n fissa | R^2 |
|--------|--------|-------|------|-------|---------|---------|-------|
| CV60 1 | 0-20 | 23.49 | 1.34 | 0.97 | 23.41 | | 1.00 |
| | 20-40 | 40.14 | 1.93 | 0.91 | 39.34 | 1.32 | 0.89 |
| | 55-70 | 53.83 | 1.86 | 0.97 | 55.21 | | 0.95 |
| | 95-110 | 85.59 | 1.66 | 0.95 | 93.17 | 1.00 | |

I dati di adsorbimento riportati in Figura 16 denotano una curva di adsorbimento favorevole all'adsorbimento del glifosate nel suolo avente concavità rivolta verso il basso; possiamo inoltre affermare che l'andamento visibile nel grafico stesso segue quello dell'isoterma di Freundlich per $1/n < 1$. Graficamente si nota quanto descritto precedentemente, ovvero è chiaramente visibile come a profondità crescenti l'equilibrio suolo-acqua si sposti verso il primo, sintomo di una maggiore capacità di adsorbimento della fase solida a parità di concentrazione in acqua.

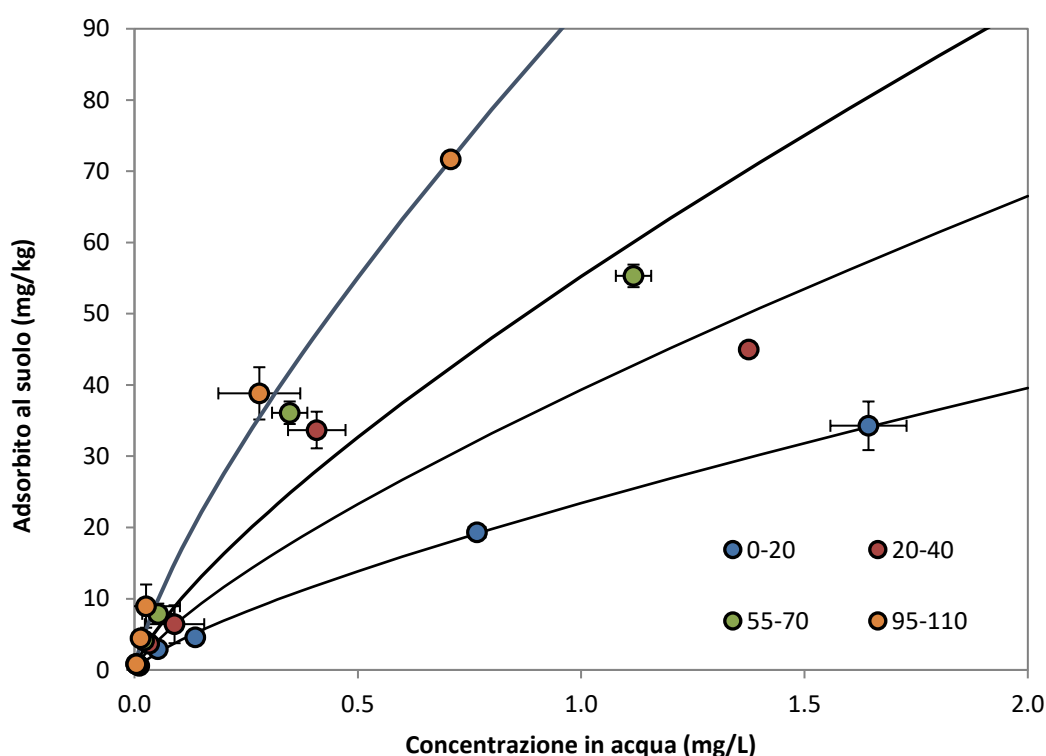


Figura 16. Curve di adsorbimento non-lineare con n fisso per le diverse profondità del lisimetro CV60 1.

Nonostante quanto riportato in Tabella 7 sia riferibile a dati parziali, è comunque possibile notare come l'andamento crescente dei coefficienti di adsorbimento all'aumentare della profondità sia presente in tutti i lisimetri. Si può notare, inoltre, come il parametro n restituisca una certa variabilità

nei diversi lisimetri, con alcuni valori anche inferiori a 1 (CV120 1 e CA120 2) ma che permane anche nello strato 20-40 cm di profondità solo nel caso del lisimetro CA60 2, mentre per gli altri si attesta solo nello strato 0-20 cm. Nonostante nel lisimetro CA60 2 si riscontrino valori di n inferiori a 1, l'andamento crescente del parametro suggerisce che negli strati più profondi questo possa incrementare ulteriormente e raggiungere quindi valori maggiori di 1. La stima dei coefficienti di adsorbimento (K_f^*) effettuata con parametro n fisso (n medio di tutti gli n riscontrati) risulta nella maggior parte dei casi discostarsi solo leggermente dai valori ad n variabile, lo scostamento massimo risulta essere di 3.39 (nei lisimetri CA60 2 e CA120 2). Nonostante questa differenza i valori di R^2 , che nel caso dei coefficienti di adsorbimento calcolati con n variabile aveva il suo minimo a 0.91, con le stime a n fisso risulta abbassarsi soltanto fino a 0.86 dimostrando come il dato risulti in ogni caso di buona attendibilità.

Tabella 7. Coefficienti di adsorbimento di glifosate di tutti i lisimetri alla profondità 0-20 cm e 20-40 cm di profondità.

| Tesi | Profondità | | K_f | n | R^2 | K_f^* | n fisso | R^2 |
|---------|------------|--|-------|------|-------|---------|-----------|-------|
| | cm | | | | | | | |
| CV60 1 | | | 23.49 | 1.34 | 0.97 | 23.41 | | 0.97 |
| CV60 2 | | | 22.70 | 1.40 | 0.98 | 22.41 | | 0.98 |
| CA60 1 | | | 36.00 | 1.59 | 0.99 | 35.54 | | 0.98 |
| CA60 2 | 0 -20 | | 19.38 | 0.77 | 0.96 | 22.77 | 1.32 | 0.92 |
| CV120 1 | | | 20.53 | 0.74 | 0.99 | 24.00 | | 0.95 |
| CV120 2 | | | 35.36 | 1.33 | 0.99 | 35.35 | | 0.99 |
| CA120 1 | | | 34.71 | 1.34 | 0.99 | 34.66 | | 0.99 |
| CA120 2 | | | 25.29 | 0.70 | 0.98 | 28.68 | | 0.93 |
| CV60 1 | | | 40.14 | 1.93 | 0.91 | 39.34 | | 0.86 |
| CV60 2 | | | 43.42 | 1.73 | 0.93 | 43.47 | | 0.92 |
| CA60 1 | | | 54.41 | 1.24 | 1.00 | 53.96 | | 1.00 |
| CA60 2 | 20 - 40 | | 55.02 | 0.86 | 0.99 | 51.70 | 1.32 | 1.00 |
| CV120 1 | | | 43.05 | 1.64 | 0.92 | 43.12 | | 0.91 |
| CV120 2 | | | 52.84 | 1.23 | 0.99 | 52.39 | | 1.00 |
| CA120 1 | | | 54.68 | 1.50 | 0.96 | 55.53 | | 0.95 |
| CV120 2 | | | 52.84 | 1.23 | 0.99 | 52.39 | | 1.00 |

In Tabella 8 sono riportati i coefficienti di adsorbimento per i siti di Conegliano e Valdobbiadene con n variabile e fisso. Per quanto riguarda Valdobbiadene notiamo dei K_f di adsorbimento con andamento coincidente a quanto riscontrato nel lisimetro CA120 1, con coefficienti di valore inferiore negli stati più superficiali e maggiori in profondità e delle stime a parametro n fisso simili ai precedenti tranne in rare occasioni come V.N. 40-50 cm dove notiamo una differenza di 6.72. Per le piazzole di Conegliano, notiamo il persistere dell'andamento crescente con la profondità nella piazzola Est ma non altrettanto nella Ovest. Una volta fissato il parametro n a 1.32 però notiamo differenze sostanziali nel K_f^* rispetto ai precedenti con uno scostamento che arriva a 29.99. Nonostante ciò, si può notare come l'isoterma mantenga la forma tipica di un processo di adsorbimento favorevole che segue l'equazione di Freundlich per $1/n < 1$ (Figura 17 e 18). La pendenza della curva risulta essere nettamente diversa tra i 2 siti con Valdobbiadene avente un minor adsorbimento sulla fase solida a parità di concentrazione in fase liquida.

Tabella 8. Coefficienti di adsorbimento di glifosate alle diverse profondità nei siti di Conegliano e Valdobbiadene.

| Tesi | Profondità (cm) | K_f | n | R^2 | K_f^* | n fisso | R^2 |
|-------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| V.S | 0-15 | 29.01 | 1.26 | 1.00 | 31.83 | 1.32 | 1.00 |
| | 15-40 | 44.12 | 1.19 | 1.00 | 43.36 | | 1.00 |
| | 40-50 | 53.54 | 1.17 | 0.99 | 50.75 | | 1.00 |
| V.N | 0-15 | 18.66 | 1.63 | 0.96 | 21.49 | 1.32 | 0.95 |
| | 15-40 | 40.37 | 1.29 | 0.99 | 37.02 | | 0.99 |
| | 40-50 | 45.86 | 1.22 | 0.99 | 39.14 | | 0.99 |
| C.E | 0-15 | 176.40 | 1.22 | 1.00 | 171.49 | 1.32 | 1.00 |
| | 15-40 | 193.59 | 1.28 | 0.96 | 207.46 | | 0.96 |
| | 40-70 | 229.38 | 1.36 | 0.99 | 229.4 | | 0.99 |
| C.O | 0-15 | 96.26 | 1.18 | 0.98 | 69.05 | 1.32 | 0.98 |
| | 15-40 | 63.82 | 1.71 | 0.97 | 82.00 | | 0.95 |
| | 40-70 | 96.41 | 1.41 | 1.00 | 92.77 | | 1.00 |

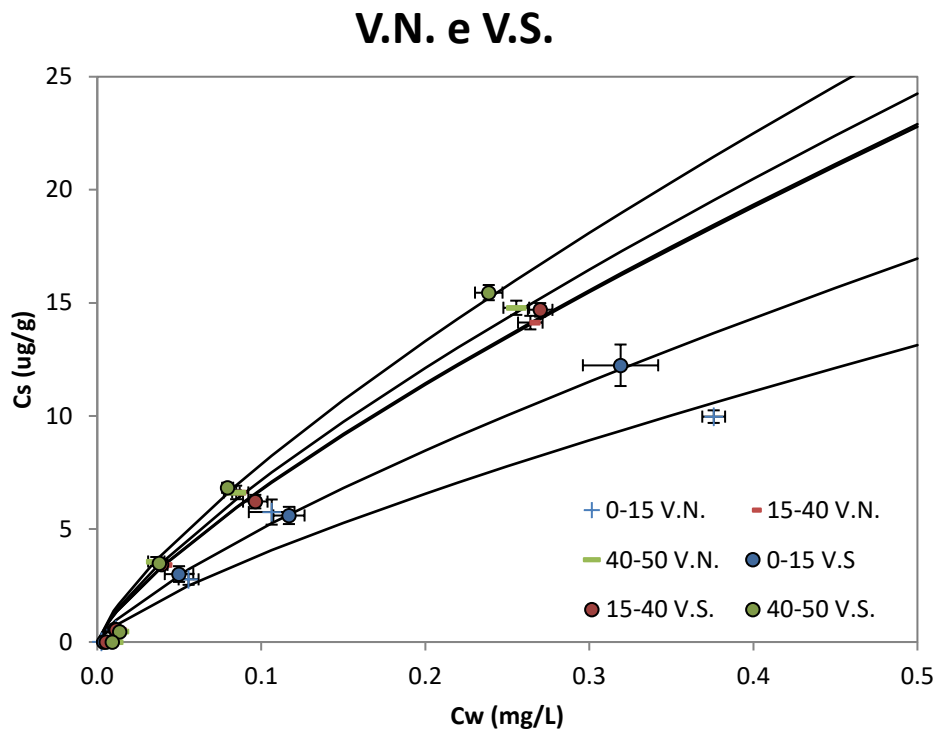


Figura 17. Curve di adsorbimento non-lineare con n fisso per le diverse profondità del sito Valdobbiadene piazzole Nord e Sud.

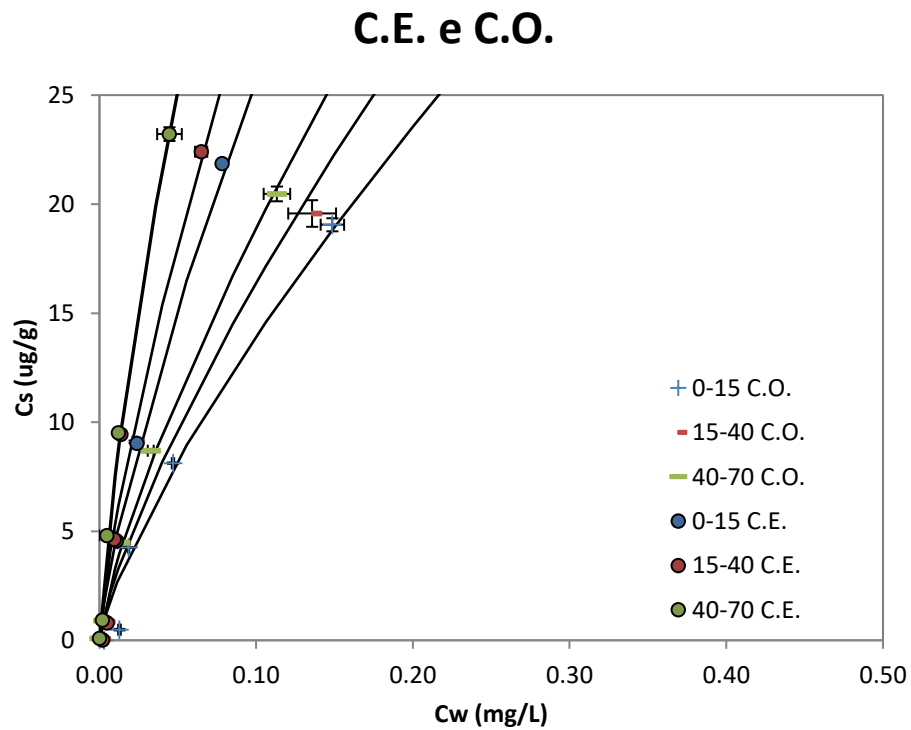


Figura 18. Curve di adsorbimento non-lineare con n fisso per le diverse profondità del sito di Conegliano piazzole Est e Ovest.

Dai grafici si evince come a Conegliano la piazzola Est (C.E.) restituisca valori di adsorbimento maggiori rispetto alla piazzola Ovest (C.O.), descrivendo una curva maggiormente pendente ed orientata ad una maggiore concentrazione verso la fase solida a parità di concentrazione in acqua. Lo stesso andamento è riscontrabile in Valdobbiadene Sud (V.S.) rispetto a V.N, sebbene con differenze tra le piazzole inferiori rispetto a Conegliano. Notiamo anche come i coefficienti di adsorbimento riscontrati a Valdobbiadene siano rapportabili a quelli del lisimetro CV60 1 mentre ancora una volta i valori di Conegliano risultano essere nettamente superiori. Interessante notare come la diversità osservabile nel coefficiente di adsorbimento tra Legnaro e Conegliano non sia accompagnata da una sostanziale differenza di tessitura e i riscontri in letteratura per suoli a tessitura simile (Hance, 1976 e Glass 1987) restituiscano valori di K_f molto più simili a quelli di Legnaro pur avendo un contenuto percentuale di sostanza organica leggermente più alto (1.76 e 1.64 rispettivamente). Un ulteriore studio (Morillo, et al., 1999) riporta dati di un suolo con i valori percentuali di tessitura pressoché identici e un contenuto percentuale di sostanza organica di 1.86 di poco superiore a quelle dei siti in esame ma, il basso contenuto di ossidi amorfi di ferro e alluminio e l'alto contenuto di fillosilicati, fanno sì che il valore di K_f sia così basso da non poter essere rilevato. Valori di adsorbimento simili a quelli riscontrati a Conegliano, invece, li ritroviamo nello studio di Sidoli et al. (2016) dove la tessitura, sebbene con percentuali diverse, mantiene gli stessi rapporti tra le diverse percentuali ma il contenuto di sostanza organica risulta essere 16 volte maggiore. La particolarità di Valdobbiadene, al contrario, è di avere dei K_f paragonabili a quelli di Legnaro ma una tessitura maggiormente ricca in sabbia e un SOC% in media paragonabile sia a Legnaro che a Valdobbiadene; in letteratura si ottengono dati di K_f rapportabili a quelli di Valdobbiadene nello studio di Bergström et al. (2011) dove osserviamo un K_f di 29 con un contenuto percentuale di sostanza organica ancora una volta rapportabile ma una tessitura nettamente spostata verso la quota di sabbia (95% sabbia e 5% limo), decisamente superiore a quanto osservato a Valdobbiadene.

4.1.2 Influenza delle caratteristiche del suolo sull'adsorbimento di glifosate

Con i dati ottenuti dalle estrazioni degli ossidi (Tabella 4 e 5) e dai test di adsorbimento (Tabella 7 e 8), è stato possibile costruire delle matrici di correlazione con le proprietà dei suoli in esame (tessitura, carbonio organico –SOC, capacità di scambio cationico –CEC, conducibilità elettrica –EC, contenuto di azoto totale – N tot %, pH, contenuto di fosforo Olsen –P Olsen), riportati nelle Tabelle 9 e 11, al fine di poter evidenziare i parametri che influenzano maggiormente la capacità adsorbente di un suolo. Vengono qui di seguito riportate due distinte matrici di correlazione (Tabella 10 e 12), riferibili distintamente per i suoli di Legnaro, tipici della bassa pianura, e di Conegliano e Valdobbiadene,

referibili alle caratteristiche pedologiche dell'alta pianura trevigiana. La significatività delle correlazioni è stata stimata con una soglia di p-value < 0.05.

Tabella 9. Proprietà del suolo dei lisimetri di Legnaro.

| 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 10. Matrice di correlazione riguardante i lisimetri del sito di Legnaro.

| | Sabbia | Limo | Argilla | SOC | N tot | pH | EC | Al _{ox} | Fe _{ox} | Al _{pir} | Fe _{pir} |
|-------------------------|---------------|--------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Sabbia | - | | | | | | | | | | |
| Limo | -0.969 | - | | | | | | | | | |
| Argilla | -0.688 | 0.487 | - | | | | | | | | |
| SOC | -0.001 | 0.209 | -0.612 | - | | | | | | | |
| N tot | 0.051 | 0.152 | -0.623 | 0.976 | - | | | | | | |
| pH | 0.051 | -0.249 | 0.551 | -0.948 | -0.955 | - | | | | | |
| EC | -0.120 | 0.328 | -0.539 | 0.955 | 0.974 | -0.953 | - | | | | |
| Al_{ox} | -0.174 | 0.072 | 0.402 | -0.727 | -0.808 | 0.675 | -0.745 | - | | | |
| Fe_{ox} | -0.116 | 0.138 | 0.002 | -0.308 | -0.435 | 0.326 | -0.369 | 0.853 | - | | |
| Al_{pir} | 0.291 | -0.237 | -0.332 | -0.211 | -0.298 | 0.154 | -0.289 | 0.697 | 0.837 | - | |
| Fe_{pir} | 0.263 | -0.151 | -0.484 | 0.053 | -0.046 | -0.108 | -0.022 | 0.494 | 0.739 | 0.949 | - |
| K_f | -0.199 | -0.023 | 0.770 | -0.912 | -0.899 | 0.817 | -0.871 | 0.681 | 0.253 | 0.086 | -0.154 |

La matrice evidenzia una correlazione positiva tra K_f, contenuto di argilla e pH, mentre la correlazione risulta negativa con il contenuto di carbonio organico (SOC), di azoto e conducibilità elettrica. Si evidenzia, quindi, il ruolo delle particelle fini nell'influenzare l'adsorbimento del glifosate al suolo. Interessante notare come il contenuto di carbonio organico determini un minore adsorbimento,

confermando quanto riportato dalla letteratura relativamente alla repulsione tra cariche negative di glifosate e di sostanza organica del suolo (Vereecken, 2005).

Tabella 11. Proprietà del suolo per i siti di Valdobbadiene (VS e VN) e Conegliano (CE e CO).

| Tesi | Profondità cm | Tessitura % | | | SOC | N tot | pH | EC | mg/kg P Olsen | meq/ 100g | |
|------|------------------|-------------|-------|---------|------|-------|------|--------|---------------------|--------------|----------------|
| | | Sabbia | Limo | Argilla | | | | | | CEC | K _f |
| VS | 0-15 | 46.60 | 41.21 | 12.19 | 1.63 | 0.19 | 8.45 | 214.00 | 21.96 | 14.64 | 31.83 |
| | 15-40 | 48.34 | 36.74 | 14.92 | 0.80 | 0.08 | 8.49 | 146.14 | 18.61 | 10.42 | 43.36 |
| | 40-70 | 51.52 | 33.30 | 15.18 | 0.58 | 0.05 | 8.50 | 137.40 | 2.88 | 9.71 | 50.75 |
| VN | 0-15 | 53.67 | 34.14 | 12.20 | 1.24 | 0.14 | 8.34 | 220.00 | 15.88 | 11.73 | 21.49 |
| | 15-40 | 48.39 | 36.56 | 15.05 | 0.61 | 0.07 | 8.41 | 140.36 | 17.58 | 8.84 | 37.02 |
| | 40-70 | 46.02 | 37.56 | 16.42 | 0.64 | 0.04 | 8.36 | 130.20 | 6.51 | 9.41 | 39.14 |
| CE | 0-15 | 32.19 | 52.23 | 15.57 | 1.64 | 0.21 | 8.51 | 303.00 | 12.52 | 19.91 | 171.49 |
| | 15-40 | 33.23 | 49.53 | 17.24 | 0.95 | 0.13 | 8.38 | 209.40 | 11.69 | 15.74 | 207.46 |
| | 40-70 | 31.92 | 47.29 | 20.79 | 0.72 | 0.09 | 8.24 | 227.00 | 6.82 | 17.68 | 229.38 |
| CO | 0-15 | 37.17 | 47.81 | 15.02 | 1.25 | 0.16 | 8.29 | 236.00 | 10.73 | 15.26 | 69.05 |
| | 15-40 | 38.55 | 44.70 | 16.75 | 0.96 | 0.12 | 8.43 | 206.80 | 6.61 | 15.01 | 82.00 |
| | 40-70 | 43.51 | 38.03 | 18.46 | 0.63 | 0.05 | 8.71 | 164.40 | 2.64 | 11.13 | 92.77 |

Tabella 12. Matrice di correlazione per i siti di Conegliano e Valdobbadiene.

| | Sabbia | Limo | Argilla | SOC | N tot | pH | EC | POlsen | CEC | Al _{ox} | Fe _{ox} | Al _{pir} | Fe _{pir} |
|-------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Sabbia | - | | | | | | | | | | | | |
| Limo | -0.957 | - | | | | | | | | | | | |
| Argilla | -0.631 | 0.380 | - | | | | | | | | | | |
| SOC | -0.243 | 0.489 | -0.535 | - | | | | | | | | | |
| N tot | -0.367 | 0.603 | -0.445 | 0.975 | - | | | | | | | | |
| pH | 0.228 | -0.265 | -0.017 | -0.095 | -0.192 | - | | | | | | | |
| EC | -0.656 | 0.789 | -0.018 | 0.806 | 0.870 | -0.221 | - | | | | | | |
| POlsen | 0.234 | -0.028 | -0.674 | 0.537 | 0.526 | -0.190 | 0.164 | - | | | | | |
| CEC | -0.850 | 0.916 | 0.261 | 0.646 | 0.734 | -0.246 | 0.925 | 0.024 | - | | | | |
| Al_{ox} | -0.190 | 0.030 | -0.019 | -0.124 | -0.083 | -0.362 | -0.050 | 0.182 | -0.010 | - | | | |
| Fe_{ox} | 0.624 | -0.531 | -0.570 | -0.041 | -0.108 | -0.218 | -0.374 | 0.581 | -0.478 | 0.610 | - | | |
| Al_{pir} | -0.832 | 0.692 | 0.805 | -0.016 | 0.104 | -0.005 | 0.507 | -0.442 | 0.687 | -0.173 | -0.753 | - | |
| Fe_{pir} | -0.777 | 0.716 | 0.563 | 0.239 | 0.365 | -0.104 | 0.684 | -0.097 | 0.795 | -0.053 | -0.523 | 0.912 | - |
| K_f | -0.877 | 0.775 | 0.727 | 0.042 | 0.171 | -0.188 | 0.529 | -0.295 | 0.743 | 0.271 | -0.456 | 0.880 | 0.880 |

Per quanto riguarda invece i siti di Conegliano e Valdobbiadene (Tabella 11), si sono utilizzati i dati di estrazione degli ossidi ottenuti nelle metodiche di estrazione e dati relativi al suolo estratti da studi precedenti effettuati nelle stesse piazzole in analisi. Si può notare, principalmente, una forte e significativa correlazione (Tabella 12) diretta tra il K_f e i parametri di tessitura di limo e argilla e una correlazione inversa con il contenuto di sabbia, nonché una correlazione diretta con la capacità di scambio cationico. La matrice di correlazione evidenzia anche una buona relazione inversa della sabbia con l'alluminio e il ferro estratto in pirofosfato. Per quanto riguarda il limo e l'argilla, invece, si evidenzia una correlazione diretta con gli ossidi chelati alla sostanza organica, i quali influenzano positivamente anche la capacità di scambio cationico. Interessante inoltre notare come siano differenti le correlazioni riportate per i suoli di alta pianura, relativamente al ruolo della sostanza organica nel non influenzare l'adsorbimento, rispetto a quanto osservato per Legnaro. Si enfatizza, quindi, la natura sito-specifica ed estremamente complessa delle interazioni tra suolo e molecola adsorbita.

4.2 Le proprietà idrauliche

4.2.1 La conducibilità idrica satura

La variabilità dell'andamento dei risultati (Tabella 13) dimostra la forte connotazione sito-specifica del movimento di acqua nel suolo, che è in alcuni casi frutto di condizioni estremamente peculiari e non scalabili. In K_s variava, infatti, di due ordini di grandezza tra un minimo di 4 e un massimo di 1252 cm/giorno, rispettivamente misurati per il sito di Legnaro in CV60 e CA120, entrambi riferibili alle massime profondità di campionamento. Nonostante questo grado di incertezza, purtroppo è stata notata una certa tendenza a maggiori conducibilità idriche sature in superficie rispetto agli strati più profondi. Ciò enfatizza il ruolo delle pratiche colturali che possono aver determinato una maggiore macroporosità con le lavorazioni in CV, così come un mantenimento della macroporosità è spesso associabile, nei sistemi conservativi, al ruolo delle radici che creano canali verticali che possono accrescere il flusso idrico verso gli strati più profondi. Interessante infine notare come la diversa profondità di falda e la diversa pratica colturale non sembri influenzare significativamente la conducibilità satura del terreno.

Tabella 13. Conducibilità idraulica nel saturo dei lisimetri a diverse profondità.

| | | Profondità | | | | Profondità | |
|------|---------|------------|-----------------|-------|---------|------------|-----------------|
| Tesi | Replica | cm | Ks cm/giorno | Tesi | Replica | cm | Ks cm/giorno |
| CV60 | 1 | 15-21 | 237.9 | CV120 | 1 | 15-21 | 121.3 |
| CV60 | 1 | 27-33 | 63.4 | CV120 | 1 | 27-33 | 123.0 |
| CV60 | 1 | 57-63 | 91.4 | CV120 | 1 | 57-63 | 112.4 |
| CV60 | 1 | 95-101 | 29.6 | CV120 | 1 | 95-101 | 282.8 |
| CV60 | 2 | 15-21 | 443.8 | CV120 | 2 | 15-21 | 103.8 |
| CV60 | 2 | 27-33 | 71.4 | CV120 | 2 | 27-33 | 64.8 |
| CV60 | 2 | 57-63 | 108.9 | CV120 | 2 | 57-63 | 51.8 |
| CV60 | 2 | 95-101 | 4.2 | CV120 | 2 | 95-101 | 7.8 |
| CA60 | 1 | 15-21 | 264.8 | CA120 | 1 | 15-21 | 565.7 |
| CA60 | 1 | 27-33 | 156.1 | CA120 | 1 | 27-33 | 286.0 |
| CA60 | 1 | 57-63 | 115.7 | CA120 | 1 | 57-63 | 216.0 |
| CA60 | 1 | 95-101 | 26.4 | CA120 | 1 | 95-101 | 209.9 |
| CA60 | 2 | 15-21 | 294.6 | CA120 | 2 | 15-21 | 1252.5 |
| CA60 | 2 | 27-33 | 131.0 | CA120 | 2 | 27-33 | 357.2 |
| CA60 | 2 | 57-63 | 38.0 | CA120 | 2 | 57-63 | 19.7 |
| CA60 | 2 | 95-101 | 272.0 | CA120 | 2 | 95-101 | 112.7 |

Osservando i dati in Tabella 13 notiamo come gli strati 15-21 cm abbiano in media un K_s di 410.55 cm/giorno con valore massimo (1252.54 cm/giorno) per il lisimetro CA120 2 e minore (103.80 cm/giorno) in CV120 2; per quanto riguarda invece lo strato 27-33 riscontriamo una media di 156.59 cm/giorno con un massimo di 357.23 cm/giorno in CA120 2 e minimo 63.43 cm/giorno in CV60 1. Nello strato 57-63 cm troviamo un K_s in media pari a 94.24 cm/giorno con un massimo di 216.00 cm/giorno in CA120 1 e un minimo di 19.73 cm /giorno in CA120 2; per quanto riguarda invece lo strato di profondità 95-110 cm troviamo una media di 118.16 cm/giorno con un valore massimo di 282.77 cm/giorno in CV120 1 ed un valore minimo di 4.15 cm/giorno in CV60 2. Una così ampia variabilità di valori sostiene ulteriormente l'importanza di valutazioni sito-specifiche relativamente alla parametrizzazione delle proprietà del suolo, così fortemente influenzati dalla gestione (es. pratiche agricole), presenza di scheletro, approfondimento radicale, e dalla naturale differenza di distribuzione della porosità che è frutto del processo pedogenetico.

4.2.2 Curve di ritenzione idrica

Per quanto riguarda i lisimetri CA60, ovvero gestiti secondo i criteri dell'agricoltura conservativa e caratterizzati da una falda ipodermica a -60 cm, si riscontra un contenuto idrico tendenzialmente più basso rispetto agli altri suoli. Il parametro α , il cui termine inverso indica il potenziale d'entrata dell'aria, in ogni lisimetro aveva un andamento decrescente con la profondità determinando un aumento del potenziale d'entrata dell'aria; al contrario il parametro n , rappresentativo della distribuzione dei pori (più n è elevato e maggiore è la variabilità della classe dimensionale dei pori) ha valori maggiori negli strati più profondi. Dai dati riportati in tabella si nota che il parametro n aveva un valore superiore ad 1, in media pari a 1.22 con un valore minimo di 1.19 e massimo di 1.25, per quanto riguarda invece il parametro α riscontriamo un valore medio di 0.029 cm^{-1} nell'intervallo minimo-massimo corrispondente a $0.006-0.063 \text{ cm}^{-1}$. Altro aspetto interessante risulta essere il K_s simulato tramite RETC e quello misurato sperimentalmente tramite permeametro (Tabella 14), si nota come nei lisimetri con pratica colturale conservativa i dati stimati dal software siano più alti rispetto a quelli ottenuti in laboratorio, mentre per i lisimetri caratterizzati da pratica colturale convenzionale i valori risultano molto più simili alle misure sperimentali. L'andamento rispetto alla profondità, inoltre, risulta stabile solo in CA120 2 in cui la conducibilità satura è maggiore negli strati più superficiali. L'interpolazione dimostra di essere sufficientemente descrittiva dei parametri sperimentali, supportata dagli elevati valori di R^2 : tale valore risultava essere minimo (0.95) per il lisimetro CV60 1 alla profondità 57-63 cm. Ulteriore conferma dell'accuratezza dei dati stimati è visibile dai grafici (Figure 18, 20, 21 e 22) rappresentanti la curva di ritenzione idrica simulata alle diverse profondità (si riportano in appendice i grafici dei restanti lisimetri).

Tabella 14. Parametri delle curve di ritenzione dei lisimetri per le quattro profondità.

| tesi | profondità | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|----------|------|-------|
| | (cm) | θ_r | θ_s | α | n | R^2 |
| CV60 1 | 15-21 | 0.0830 | 0.456 | 0.05 | 1.25 | 1.00 |
| | 27-33 | 0.0552 | 0.448 | 0.03 | 1.18 | 0.98 |
| | 57-63 | 0.0576 | 0.440 | 0.02 | 1.20 | 0.95 |
| | 97-103 | 0.0552 | 0.411 | 0.01 | 1.27 | 0.98 |
| CV60 2 | 15-21 | 0.0400 | 0.493 | 0.06 | 1.25 | 0.99 |
| | 27-33 | 0.0543 | 0.440 | 0.02 | 1.23 | 0.97 |
| | 57-63 | 0.0552 | 0.455 | 0.02 | 1.18 | 0.97 |
| | 97-103 | 0.0546 | 0.420 | 0.01 | 1.23 | 0.98 |
| CA60 1 | 15-21 | 0.0569 | 0.454 | 0.03 | 1.21 | 0.99 |
| | 27-33 | 0.0550 | 0.432 | 0.04 | 1.16 | 1.00 |
| | 57-63 | 0.0574 | 0.460 | 0.02 | 1.24 | 0.99 |
| | 97-103 | 0.0551 | 0.421 | 0.00 | 1.31 | 0.97 |
| CA60 2 | 15-21 | 0.0006 | 0.448 | 0.03 | 1.22 | 0.99 |
| | 27-33 | 0.0003 | 0.416 | 0.01 | 1.24 | 0.98 |
| | 57-63 | 0.0574 | 0.455 | 0.02 | 1.24 | 1.00 |
| | 97-103 | 0.0003 | 0.442 | 0.01 | 1.24 | 0.99 |
| CV120 1 | 15-21 | 0.0593 | 0.497 | 0.05 | 1.23 | 0.99 |
| | 27-33 | 0.0581 | 0.465 | 0.06 | 1.20 | 0.98 |
| | 57-63 | 0.0579 | 0.443 | 0.02 | 1.20 | 0.97 |
| | 97-103 | 0.0381 | 0.447 | 0.03 | 1.24 | 1.00 |
| CV120 2 | 15-21 | 0.0606 | 0.452 | 0.07 | 1.18 | 0.98 |
| | 27-33 | 0.0561 | 0.425 | 0.03 | 1.19 | 0.98 |
| | 57-63 | 0.0566 | 0.452 | 0.02 | 1.21 | 0.99 |
| | 97-103 | 0.0532 | 0.422 | 0.01 | 1.25 | 0.97 |
| CA120 1 | 15-21 | 0.0609 | 0.455 | 0.07 | 1.20 | 0.98 |
| | 27-33 | 0.0584 | 0.456 | 0.02 | 1.26 | 0.99 |
| | 57-63 | 0.0558 | 0.428 | 0.01 | 1.23 | 0.99 |
| | 97-103 | 0.0543 | 0.408 | 0.01 | 1.27 | 0.97 |
| CA120 2 | 15-21 | 0.0580 | 0.462 | 0.06 | 1.18 | 0.99 |
| | 27-33 | 0.0228 | 0.445 | 0.08 | 1.23 | 0.97 |
| | 57-63 | 0.0552 | 0.442 | 0.01 | 1.19 | 0.97 |
| | 97-103 | 0.0538 | 0.405 | 0.01 | 1.28 | 0.98 |

Dai grafici delle curve di ritenzione, di cui vengono di seguito riportati in maniera esemplificativa solo il lisimetro CV120 1 alle diverse profondità, si può notare come la curva simulata segua correttamente l'andamento dei dati sperimentali a riprova della bontà degli stessi. Solo in alcuni casi (es. Figura 21), sembra esserci qualche discrepanza tra dati sperimentali e modellati. In questo specifico caso, sembra esserci una certa bi-modalità nella curva di ritenzione sperimentale, osservabile da un doppio livello di pendenza tra i valori di 10-100 cm, e oltre i 100 cm di potenziale matriciale. Ciononostante, tali differenze sembrano minime e tali da non giustificare l'adozione di un modello più complesso di interpolazione, come quello proposto da Durner (1994).

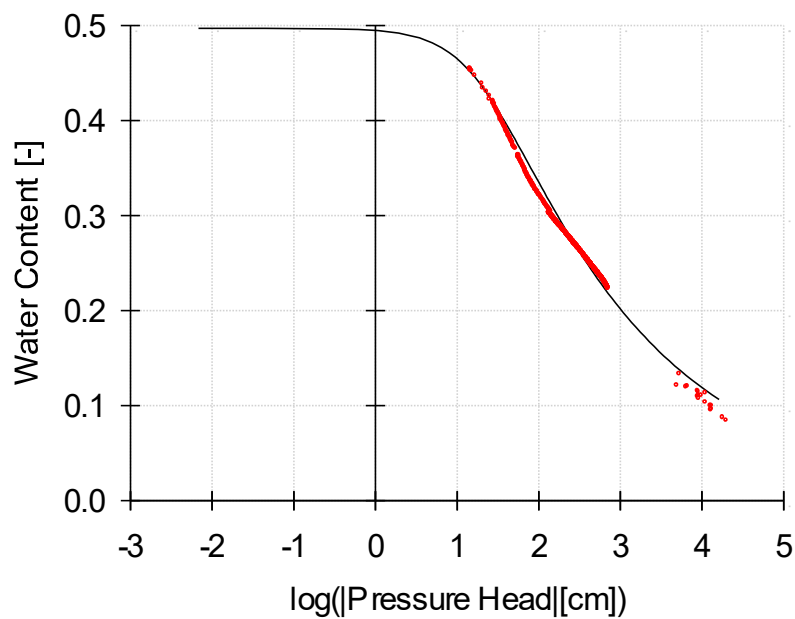


Figura 19: Curva di ritenzione del lisimetro CV120 1 alla profondità 15-21 cm.

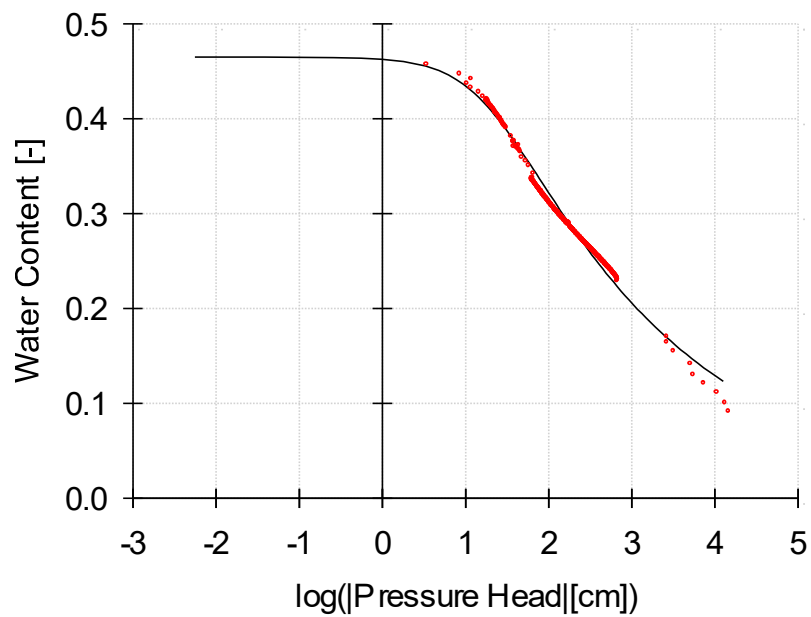


Figura 20. Curva di ritenzione del lisimetro CV120 1 alla profondità 27-33 cm.

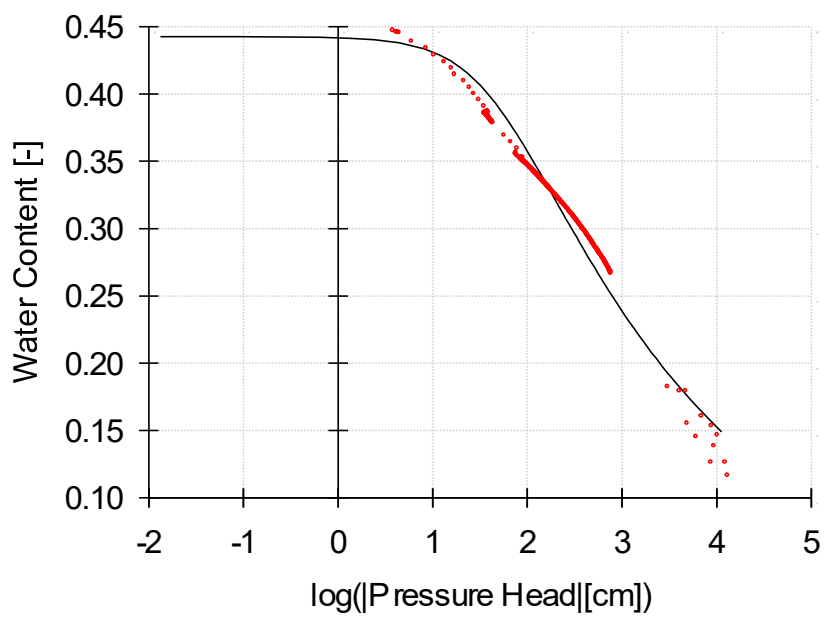


Figura 21. Curva di ritenzione del lisimetro CV120 1 alla profondità 57-63 cm.

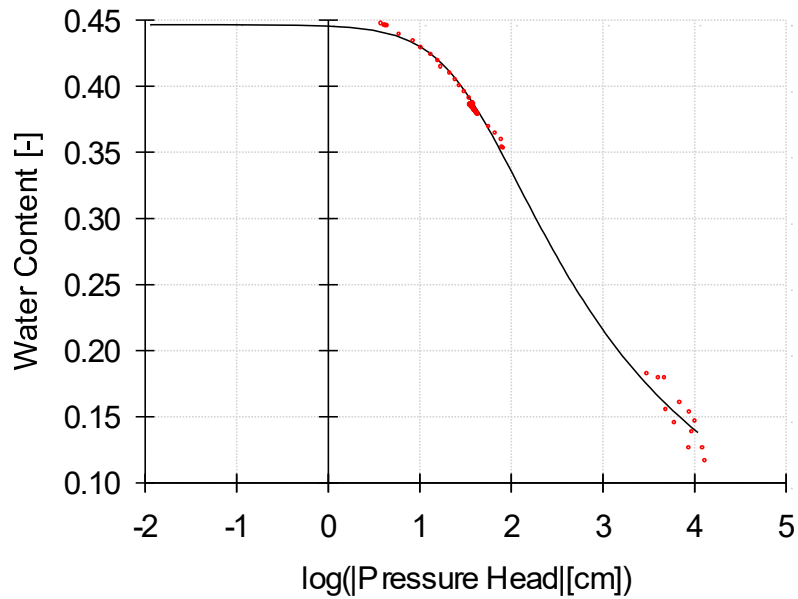


Figura 22. Curva di ritenzione del lisimetro CV120 1 alla profondità 97-103 cm.

4.3 Previsioni sul destino di glifosate in suoli differenti

Relativamente alle simulazioni implementate con il modello HYDRUS 1-D, sul sito di Legnaro è stata registrata, e simulata, (Figura 27 A) una piovosità media annua di 6.8 mm, variando da un minimo di 6.5 mm annui per l'anno 2020 e un massimo di 7.0 mm registrato nell'anno 2019. In alcuni periodi dell'anno si sono concentrate le piogge cumulate maggiori –tendenzialmente il quadrimestre centrale dell'anno– con picchi giornalieri anche oltre i 50 mm. Per l'anno 2019 la piovosità si è concentrata maggiormente nell'ultimo quadrimestre, corrispondente a una cumulata di 368.8 mm. L'evapotraspirazione (ET_c) cresceva gradualmente raggiungendo il picco massimo cumulativo di 546.3 mm nei mesi estivi dell'anno 2018. Dal confronto tra i risultati delle simulazioni effettuate su lisimetri con diverso livello di falda, si sono osservati scenari nettamente diversi: infatti, con falda ipodermica (-60 cm), le tre applicazioni di glifosate nei tre diversi anni hanno determinato picchi di concentrazione ai 10 cm, fino a massimi pari a 1.4–1.6 mg/L che si riducono fortemente a pochi giorni dall'intervento per raggiungere le profondità di 30 e 70 cm, ove le concentrazioni raggiungevano circa gli 0.3 e < 0.1 mg/L, rispettivamente. Diversamente da quanto sopra descritto, per i lisimetri con falda intermedia (-120 cm), il picco iniziale di concentrazione ai 10 cm calava più lentamente, risultando ben inferiore alle profondità di 30 e 70 cm, raggiungendo un massimo di $7.68 \cdot 10^{-7}$ mg/L alla massima profondità. Osservazione ancora più interessante risulta dal confronto sui dati relativi la quantità di glifosate che si riscontra al fondo del profilo e che quindi risulta essere in uscita dal sistema

preso in considerazione; nella simulazione a falda superficiale a 60 cm di profondità riscontriamo la presenza di 0.001 mg/cm^2 di sostanza (cumulata nei tre anni) che corrisponde al 2.7% del quantitativo annuo immesso con il trattamento, al contrario nella simulazione a falda 120 cm di profondità il parametro rimane nullo. Questo suggerisce che l'influenza della profondità di falda risulti essere un fattore di primaria importanza nella valutazione di vulnerabilità delle falde idriche all'inquinamento da glifosate. Infatti, la falda superficiale presente a Legnaro determina condizioni di umidità tendenzialmente più elevate lungo tutto il profilo (Figura 23, 24, 25 e 26), determinando conducibilità idriche (sature e insature) maggiori che determinano maggiori movimenti di acqua e soluti lungo il profilo del suolo, ed evidenziando l'effettivo rischio di possibile contaminazione di acque di falda (Vereecken 2005. Kjær et al. 2003). Interessante notare come le condizioni di umidità nelle due simulazioni di Legnaro siano molto simili nonostante le diverse profondità di falda, nei periodi estivi dove maggiormente si vede l'azione dell'apparato radicale riscontriamo un'umidità a 10 cm di profondità di $0.15 \text{ m}^3/\text{m}^3$ con falda a -60 cm e $0.18 \text{ m}^3/\text{m}^3$ con falda a -120cm.

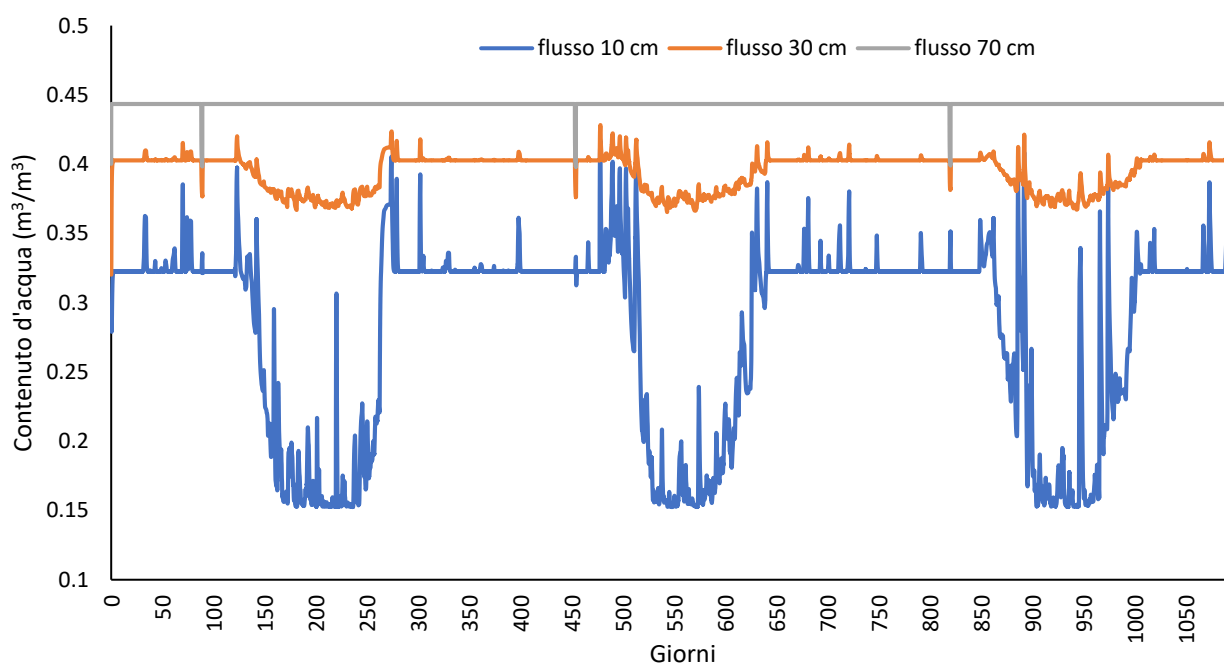


Figura 23. Grafico rappresentante il contenuto idrico alle tre profondità di osservazione presenti nel sito di Legnaro falda -60 cm.

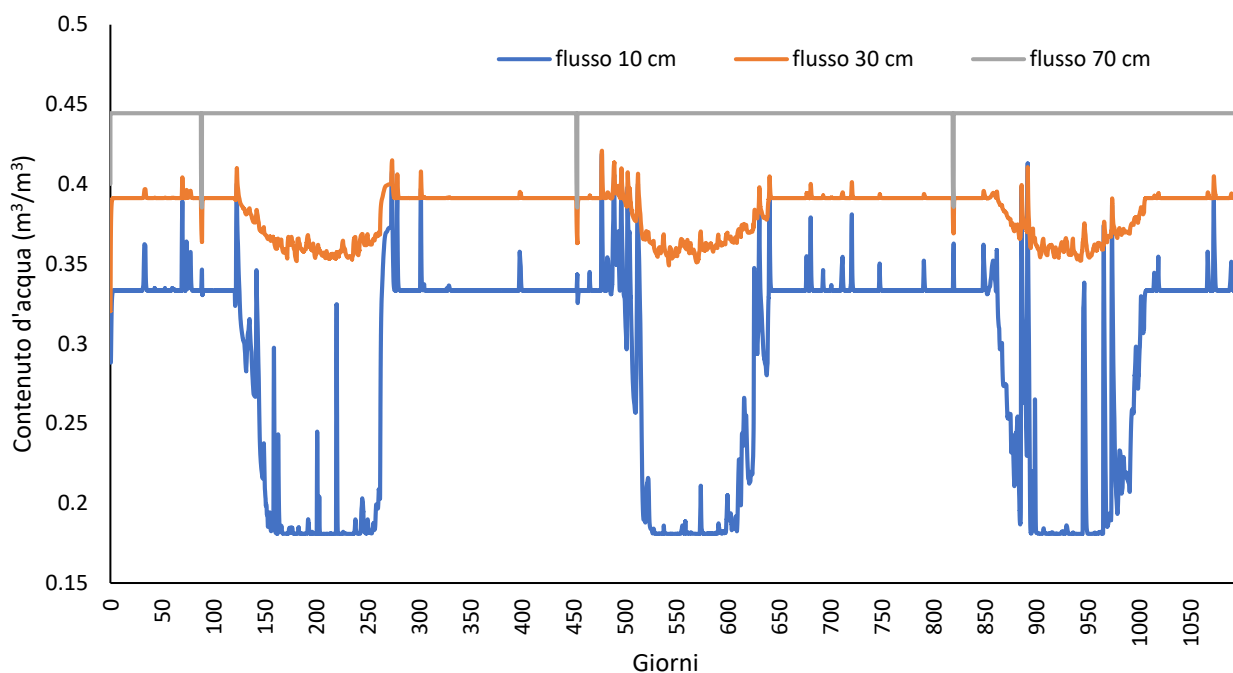


Figura 24. Grafico rappresentante il contenuto idrico alle tre profondità di osservazione presenti nel sito di Legnaro falda -120 cm.

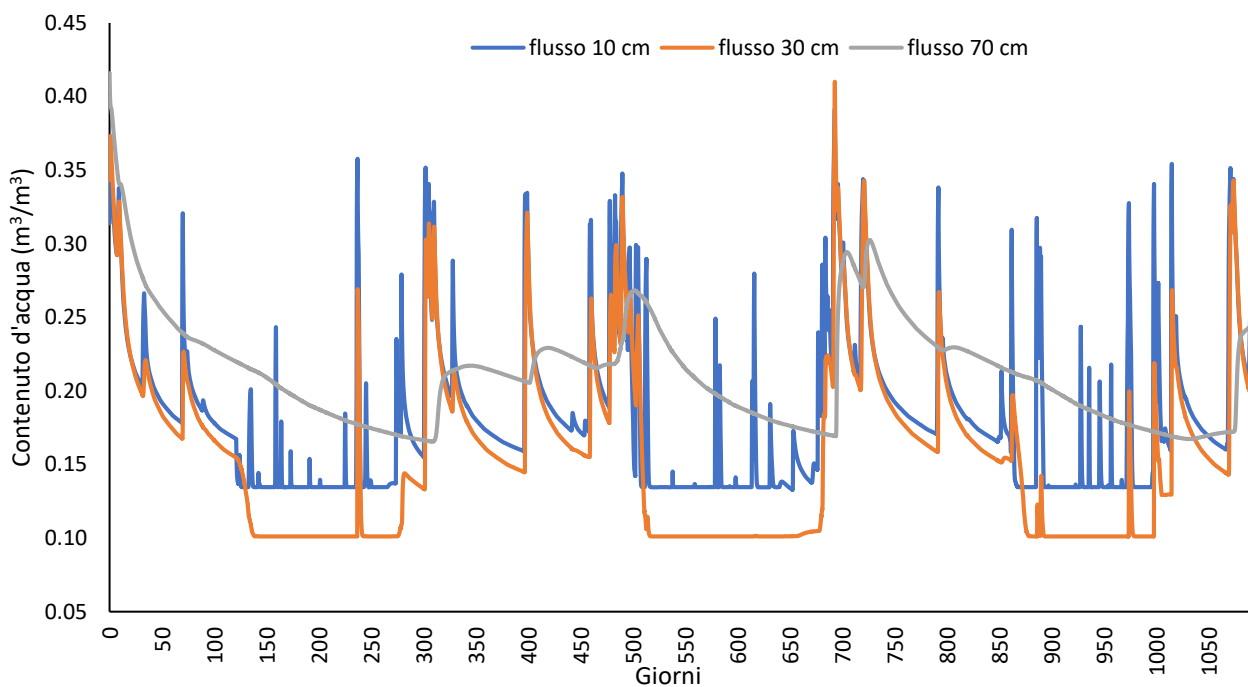


Figura 25. Grafico rappresentante il contenuto idrico alle tre profondità di osservazione presenti nel sito di Conegliano.

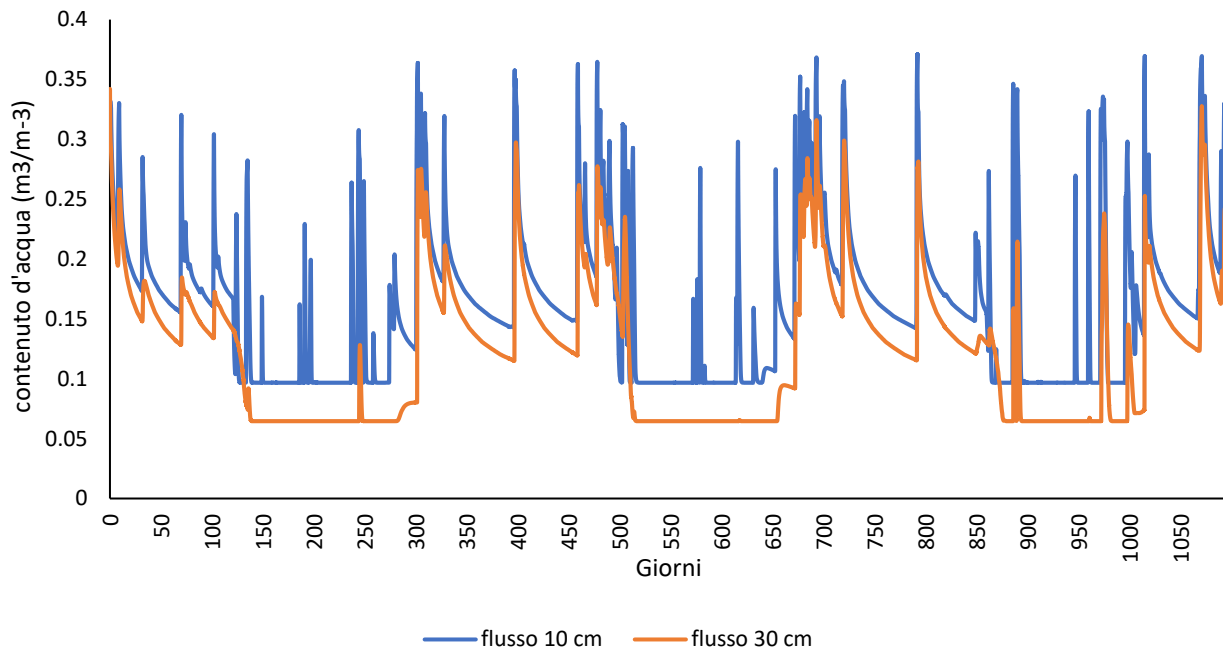


Figura 26. Grafico rappresentante il contenuto idrico alle due profondità di osservazione presenti nel sito di Valdobbadiene.

Nei grafici riportati in Figura 27D e 28B, infine, si nota l'assenza di fenomeni di ruscellamento superficiale in entrambe le simulazioni, supportate anche dall'assenza di eventi piovosi eccezionali in concomitanza del trattamento. È importante sottolineare che il modello idrologico utilizzato non prevede una quantificazione dell'erosione idrica la quale, invece, potrebbe essere utile determinare soprattutto nel caso della stima di perdite di molecole organiche, come il glifosate, particolarmente affini alla fase solida, come dimostrato anche dai dati sperimentali sopra riportati. In questo contesto, va comunque ricordato come l'erosione idrica sia tendenzialmente bassa per aree di pianura, come per esempio riportato in recenti lavori modellistici effettuati in Regione Veneto (Longo et al., 2021). Infine, nonostante le diverse condizioni relative al livello di falda, il parametro di degradazione non restituisce differenze in quanto non è sensibile, dal punto di vista modellistico, al diverso contenuto idrico del suolo o alla differente temperatura.

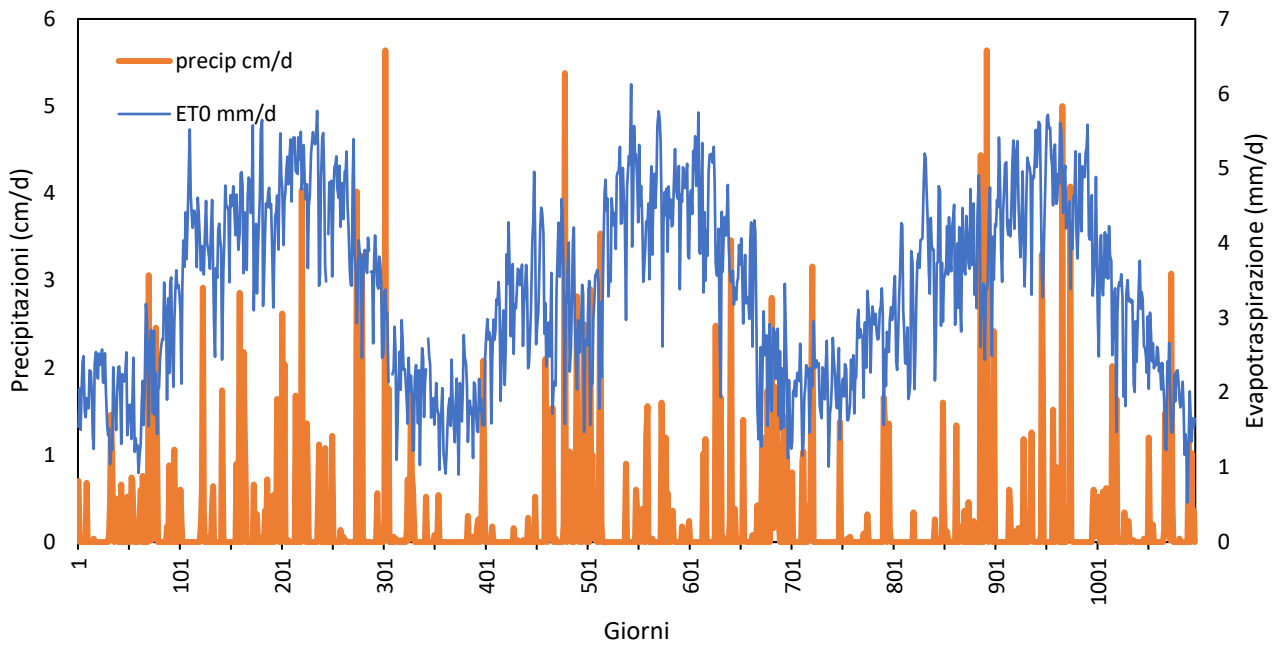


Figura 27 A. Andamento di ET e precipitazione nei tre anni di simulazione nel sito di Legnaro.

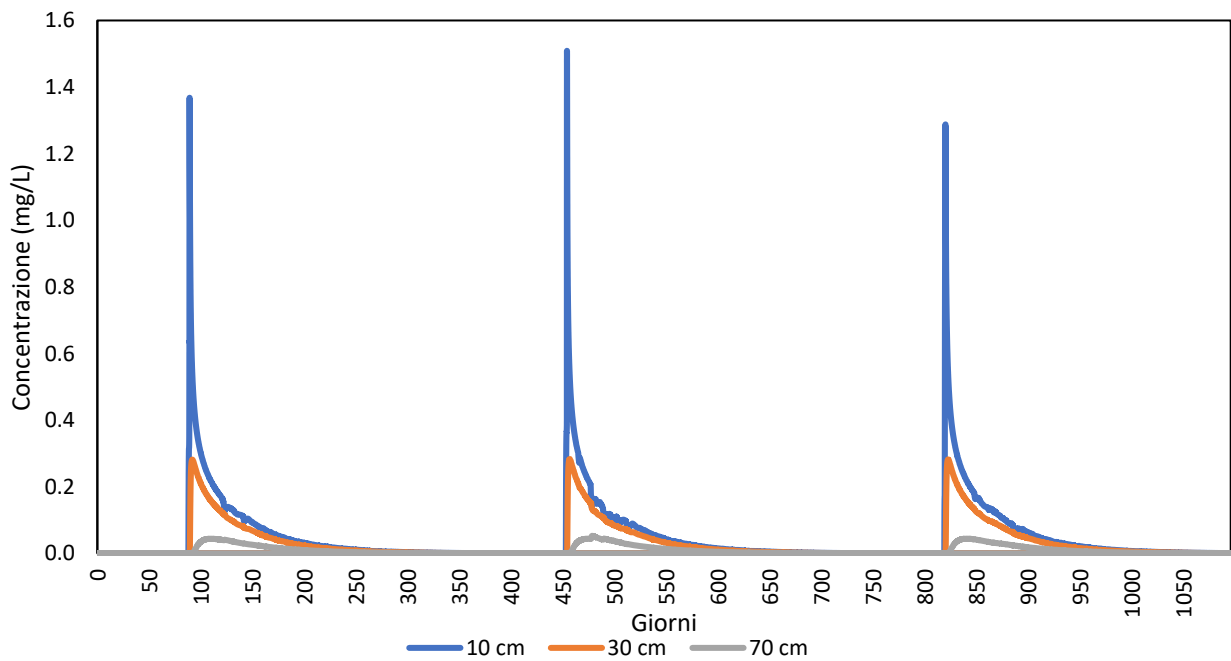


Figura 27 B. Andamento della concentrazione di glifosate nel suolo alle profondità di 10, 30, e 70 cm di osservazione. Simulazione effettuata per il sito di Legnaro a profondità di falda -60 cm.

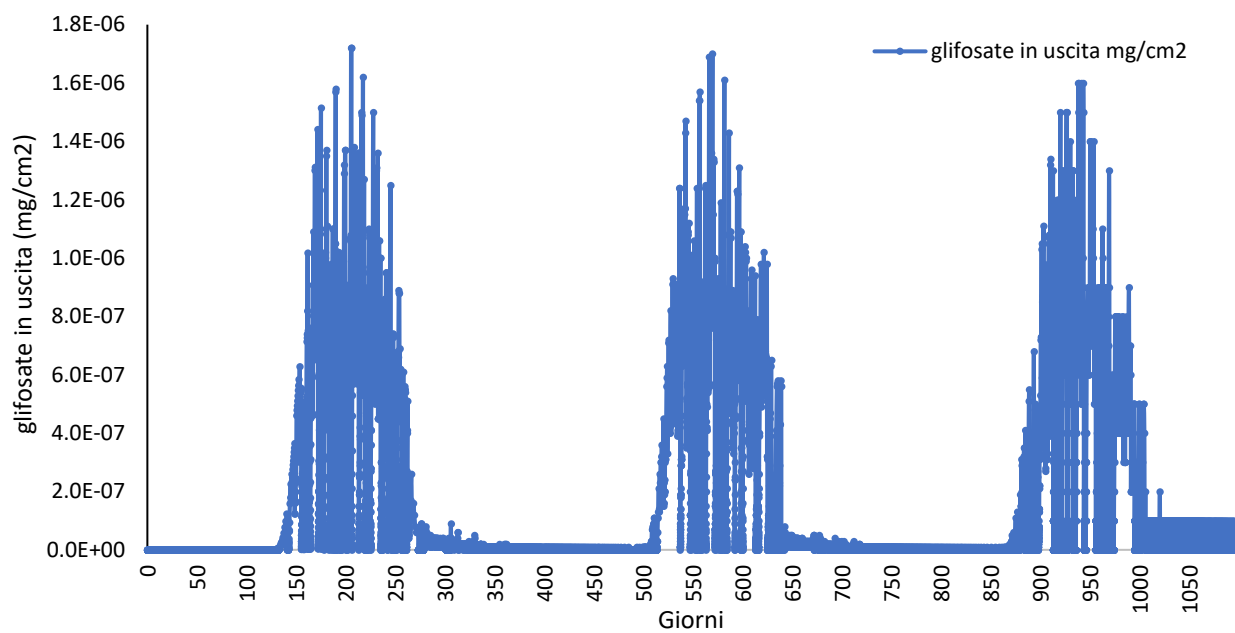


Figura 27 C. Andamento della concentrazione in uscita al fondo del profilo. Simulazione Legnaro falda a -60 cm.

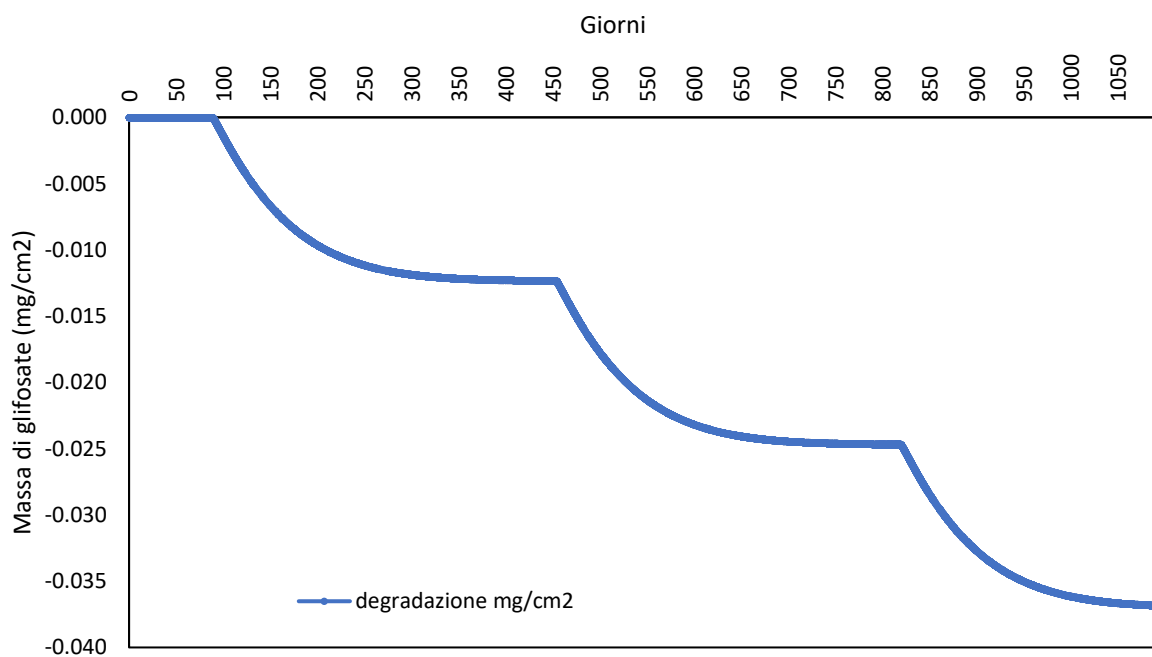


Figura 27 D. Andamento della degradazione del fitofarmaco nel tempo. Simulazione Legnaro falda a -60 cm

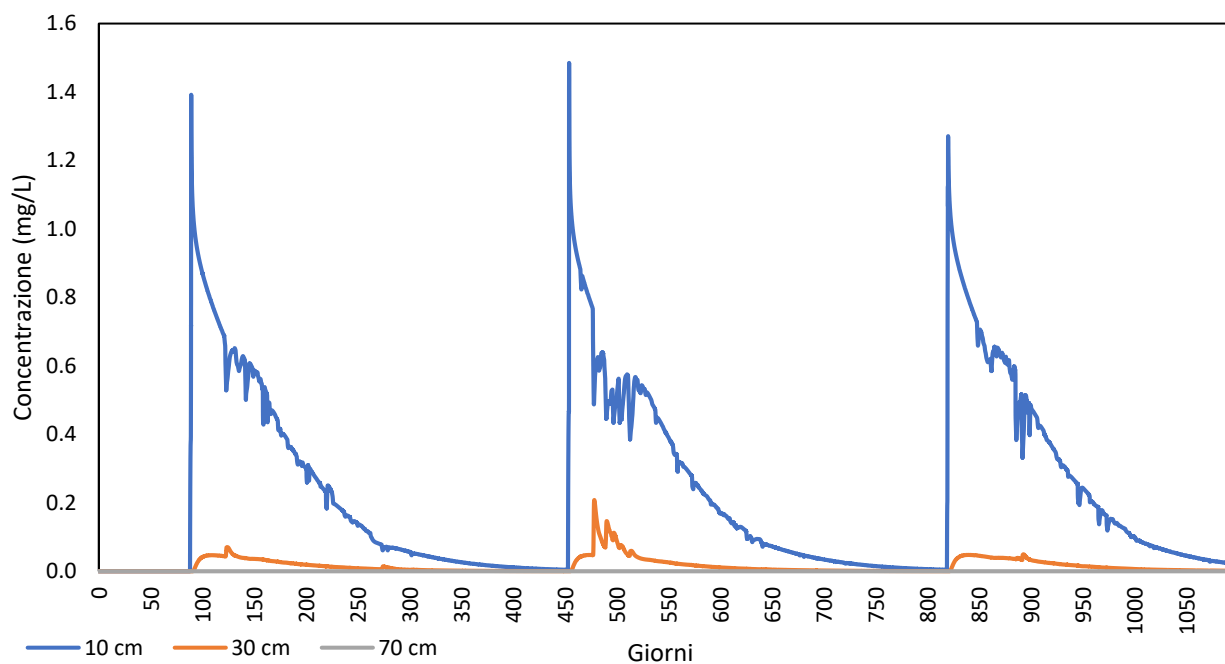


Figura 28 A. Andamento della concentrazione di glifosate alle tre profondità di osservazione, simulazione Legnaro a profondità di falda -120 cm.

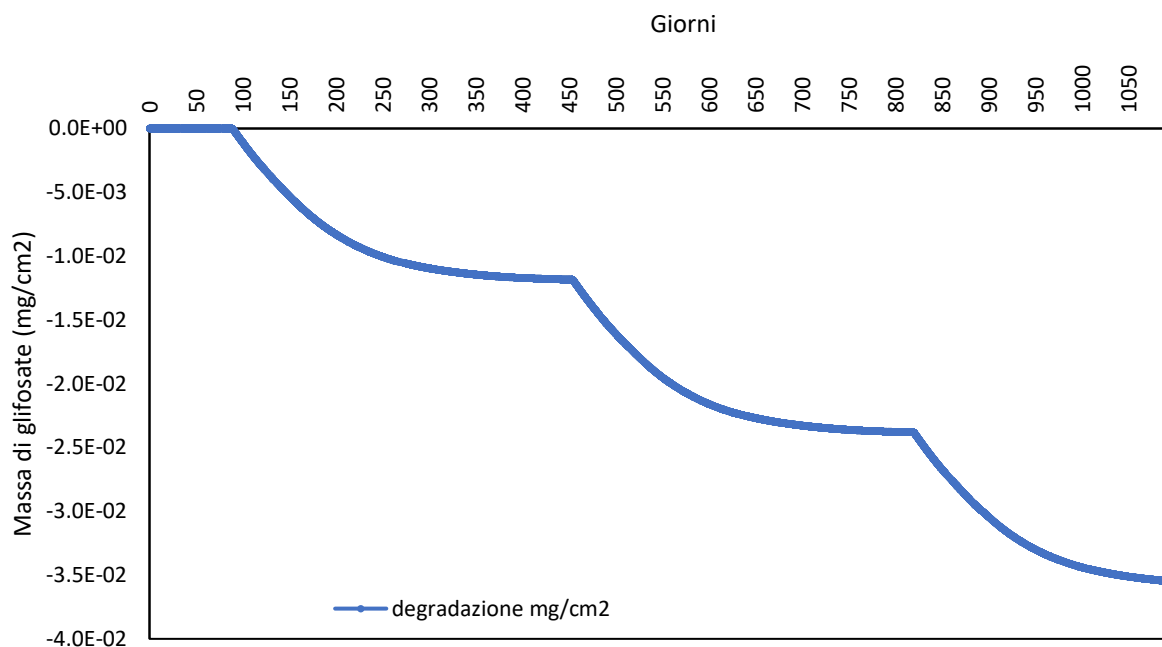


Figura 28 B. Andamento della degradazione del fitofarmaco. Simulazione Legnaro con falda a -120 cm.

Differentemente, mettendo a confronto le due simulazioni relative ai siti di Valdobbadiene e Conegliano, si nota l'assenza del punto d'osservazione a 70 cm di profondità per Valdobbadiene dovuto al profilo superficiale del suolo. Ulteriore fattore di significativa differenziazione rispetto a Legnaro è l'assenza di falda ipodermica, determinando assenza di fenomeni di risalita capillare, scenari caratterizzati da drenaggio libero, e quindi minor vulnerabilità sotto-superficiale della falda a fenomeni di contaminazione. Notiamo infatti dai dati idraulici utilizzati nelle simulazioni (Tabella 15) come, rispetto ai dati registrati a Legnaro, il contenuto idrico residuo sia in generale più basso con picchi a Valdobbadiene (V.N.) di 4.59E-06 quando contrariamente a Legnaro notiamo il valore più basso nel lisimetro CA60 2 con valore 6.4E-04. Per quanto riguarda invece il K_s è significativo il confronto con i dati relativi a Legnaro in cui si poteva notare una certa costanza nell'andamento con la profondità in cui gli strati superficiali dimostravano una maggiore conducibilità idraulica al saturo, caratteristica che vediamo in tabella (15) manifestarsi soltanto nel sito C.O.; interessante notare come entrambe le piazzole di Valdobbadiene risultino avere un andamento esattamente contrario, sebbene sia necessario ricordare che i dati si riferiscono soltanto ai primi 50 cm di profilo.

Tabella 15. Parametri idraulici dei Siti di Valdobbadiene e Conegliano. Fonte: Maschio, 2019.

| tesi | profondità | θ_r | θ_s | α (1/cm) | n | K_s (cm/d) |
|-------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------|--------------------------------|
| V.S. | 0-15 | 1.10E-02 | 0.49 | 0.02 | 1.35 | 438 |
| | 15-50 | 4.14E-02 | 0.44 | 0.01 | 1.59 | 597 |
| V.N. | 0-15 | 6.69E-02 | 0.44 | 0.01 | 1.57 | 2 |
| | 15-50 | 4.59E-06 | 0.45 | 0.03 | 1.33 | 54 |
| C.E. | 0-15 | 3.35E-06 | 0.46 | 0.02 | 1.22 | 194 |
| | 15-40 | 6.94E-03 | 0.46 | 0.01 | 1.31 | 1000 |
| | 40-80 | 4.82E-03 | 0.48 | 0.02 | 1.21 | 22 |
| C.O. | 0-15 | 6.47E-05 | 0.46 | 0.05 | 1.22 | 860 |
| | 15-40 | 3.94E-05 | 0.49 | 0.05 | 1.28 | 386 |
| | 40-80 | 4.46E-03 | 0.46 | 0.03 | 1.33 | 48 |

Per quanto riguarda le condizioni meteorologiche dei tre anni di simulazione considerati, Conegliano ha mostrato mediamente maggiori precipitazioni nel periodo primaverile-estivo. Per la simulazione di Valdobbadiene, invece, maggiori precipitazioni si sono concentrate nel secondo quadrimestre dell'anno tranne il 2019, quando il periodo più piovoso è risultato essere l'ultimo periodo dell'anno. Notiamo inoltre come a Conegliano, in concomitanza con i giorni (periodo dal 27 Marzo al 31 Marzo di ciascun anno) di trattamento con glifosate, nell'anno 2018 riscontriamo una media di 3.2 mm, mentre per quanto riguarda il 2019 non rileviamo precipitazioni e per 2020 una media di 0.2 mm di pioggia nei 5 giorni totalmente concentrata nel giorno 30 Marzo con una quantità di 0.8 mm.

Differentemente per Valdobbadiene negli stessi archi temporali registriamo una precipitazione media di 4.4 mm per l'anno 2018, per l'anno 2019 ancora una volta non riscontriamo precipitazioni nei giorni tra il 27 Marzo e 31 Marzo mentre per il 2020 una media di 1.2 mm di pioggia. L'evapotraspirazione (ET_c) raggiunge il picco massimo cumulativo di 579.7 mm nei mesi estivi dell'anno 2018.

Per quanto riguarda i grafici relativi alle concentrazioni di glifosate (Figura 29 B e 30 B) si può notare come a Conegliano la simulazione non porti a scenari nei quali il soluto raggiunga la massima profondità di indagine (70 cm); anche a 30 cm di profondità le concentrazioni sono risultate tendenzialmente molto basse, con un massimo a 30 cm di $1.35 \cdot 10^{-10}$ mg/L. Da sottolineare come il limite normativo massimo tollerabile in termini di concentrazione rintracciabile in acque superficiali e profonde sia di 0.1 μ g/L. Per quanto riguarda Valdobbadiene, la concentrazione massima ritrovabile a 30 cm di profondità è maggiore rispetto a Conegliano, ma comunque sempre inferiore a 0.5 mg/L. Si nota, inoltre, che il trattamento del primo anno di simulazione a Conegliano, alla profondità di 10 cm, presenta concentrazioni basse (massimo picco 0.12 mg/L nel giorno 15 giugno dell'anno 2018) rispetto a quelle del secondo anno (picco massimo di 0.42 mg/L il 5 Aprile 2019) che tornano nuovamente ad abbassarsi nel terzo anno (massimo registrato di 0.2 mg/L il giorno 6 Giugno 2020) sebbene non al livello del primo. In riferimento al grafico relativo al quantitativo di glifosate in uscita dal profilo riscontriamo un'uscita nulla nel sito di Conegliano ed un valore cumulativo sui tre anni di $1.41 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² a Valdobbadiene corrispondente al 3.9% del quantitativo di diserbante immesso in un anno. Tale valore, differentemente da quanto riscontrabile nella simulazione di Legnaro a falda ipodermica, va letto considerando le condizioni di profilo superficiale del suolo. Ricordiamo, infatti, che a Valdobbadiene si è considerato un profilo di 50 cm di profondità, la cui fuoriuscita dalla zona attiva radicale risulta quindi anticipata rispetto a suoli profondi. Da un lato, questo potrebbe determinare un maggiore rischio di contaminazione della falda, tenuto conto anche della presenza di un substrato ghiaioso sotto-superficiale. D'altro canto, il territorio dell'alta pianura oggetto di studio è caratterizzato da una falda profonda mediamente tra i 4 e i 5 metri, implicando un ridotto rischio di contaminazione; quindi, differentemente da quanto visto a Legnaro nella simulazione a con falda a -60 cm, in questo caso la concentrazione riscontrata in uscita al fondo del profilo, avrà ancora possibilità di essere adsorbita al suolo, e si ipotizza una possibile contaminazione solo nel caso di eventi meteorici estremi. Il quantitativo di glifosate in uscita al fondo del profilo non risulta essere causato dalla conducibilità del terreno, considerato che i valori di K_s sono in linea con quelli medi di Legnaro ed in ogni caso inferiori rispetto a quelli di Conegliano. I dati di dispersività inseriti nelle simulazioni evidenziano come Valdobbadiene registri valori maggiori rispetto a Conegliano (Tabella 17), vediamo infatti un valore di 5.6 cm nella piazzola Nord alla profondità 0-15 cm e un valore di 21.8 cm nello strato più profondo della piazzola Sud. Nonostante questo, osserviamo come,

soprattutto nello strato superficiale, la dispersività di Legnaro risulti essere nettamente superiore con massimo di 211.5 cm come media dei lisimetri a falda superficiale (Tabella 16).

Tabella 16. Dispersività media dei lisimetri di Legnaro. Fonte: Mencaroni, 2021.

| tesi | profondità | dispersività (cm) |
|-------|------------|-------------------|
| WT60 | 0-20 | 211.53 |
| | 20-45 | 3.72 |
| | 45-130 | 24.16 |
| WT120 | 0-20 | 152.34 |
| | 20-45 | 48.53 |
| | 45-130 | 28.60 |

Tabella 17. Dispersività dei siti di Valdobbiadene e Conegliano. Fonte: Maschio, 2019.

| tesi | profondità | dispersività (cm) |
|------|------------|-------------------|
| V.S. | 0-15 | 1.612 |
| | 15-50 | 21.813 |
| V.N. | 0-15 | 5.577 |
| | 15-50 | 0.002 |
| C.E. | 0-15 | 2.203 |
| | 15-40 | 3.398 |
| | 40-80 | 17.031 |
| C.O. | 0-15 | 0.810 |
| | 15-40 | 0.007 |
| | 40-80 | 7.198 |

Relativamente a quanto riportato in Figura 29 C e 30 D, si nota l'assenza di ruscellamento superficiale per i siti di Conegliano e Valdobbiadene. L'andamento della degradazione, invece, risulta seguire lo stesso destino dei grafici relativi a Legnaro con uno scarto minimo: -0.03 mg/cm^2 per Valdobbiadene e -0.03 mg/cm^2 per Conegliano mentre si attestava a -0.04 mg/cm^2 nei lisimetri a falda ipodermica e -0.04 mg/cm^2 nei lisimetri a falda superficiale.

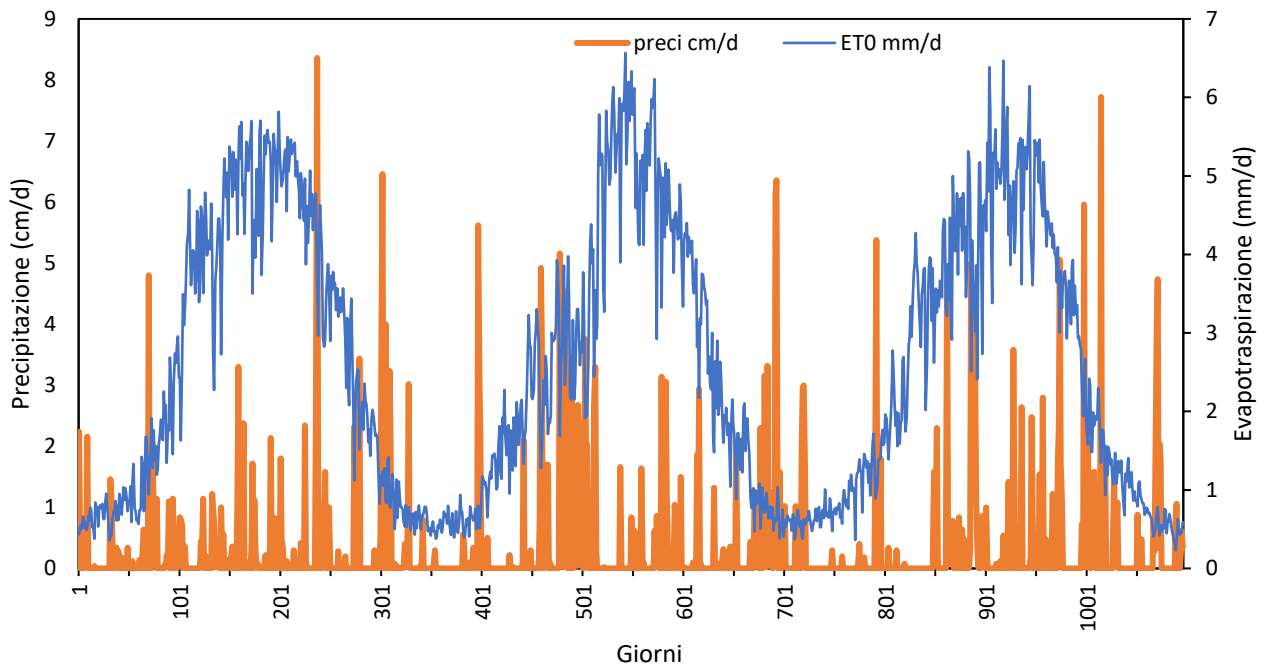


Figura 29 A. Andamento di ET e precipitazione nei tre anni di simulazione nel sito di Conegliano.

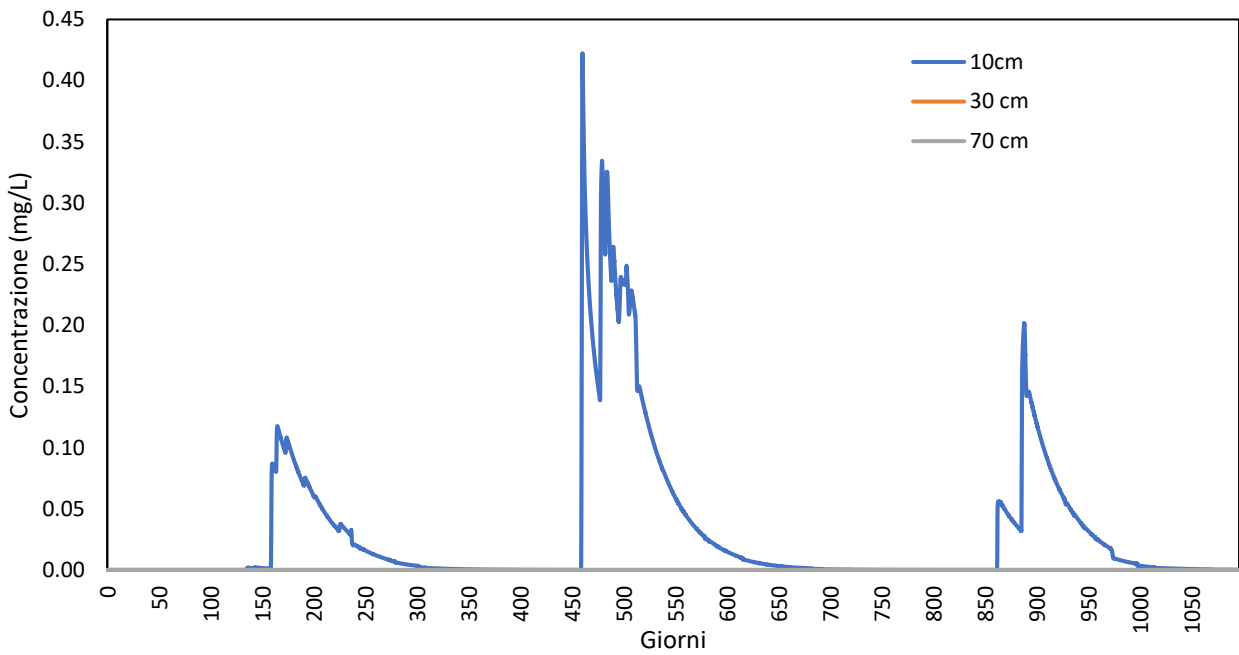


Figura 29 B. Andamento della concentrazione di glifosate alle tre profondità di osservazione, simulazione Conegliano.

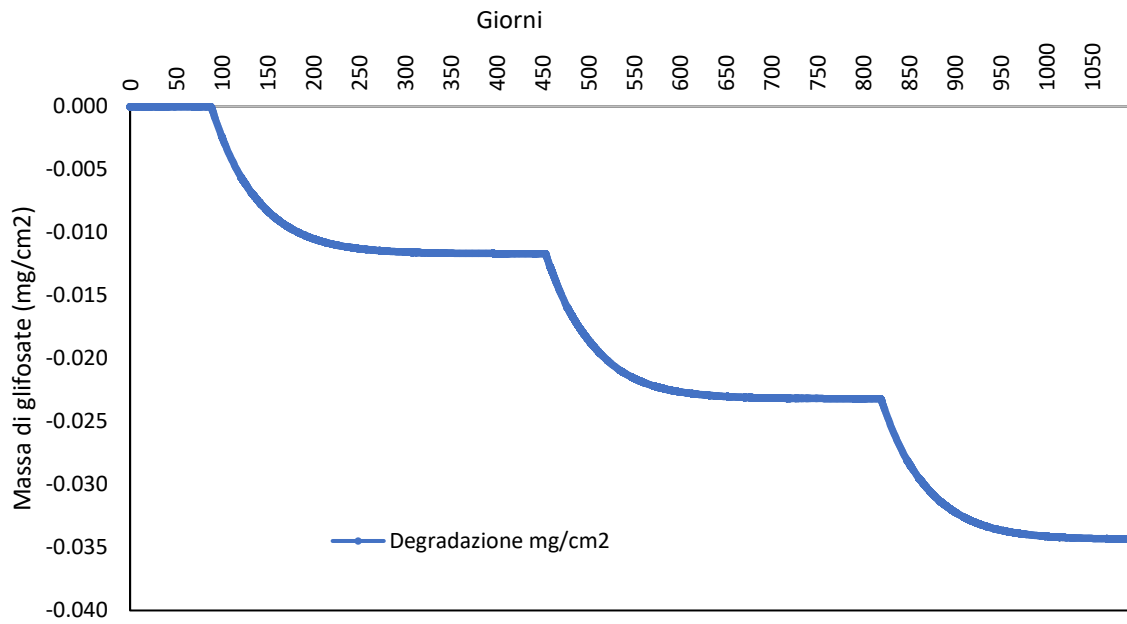


Figura 29 C. andamento della degradazione del fitofarmaco. Simulazione di Conegliano

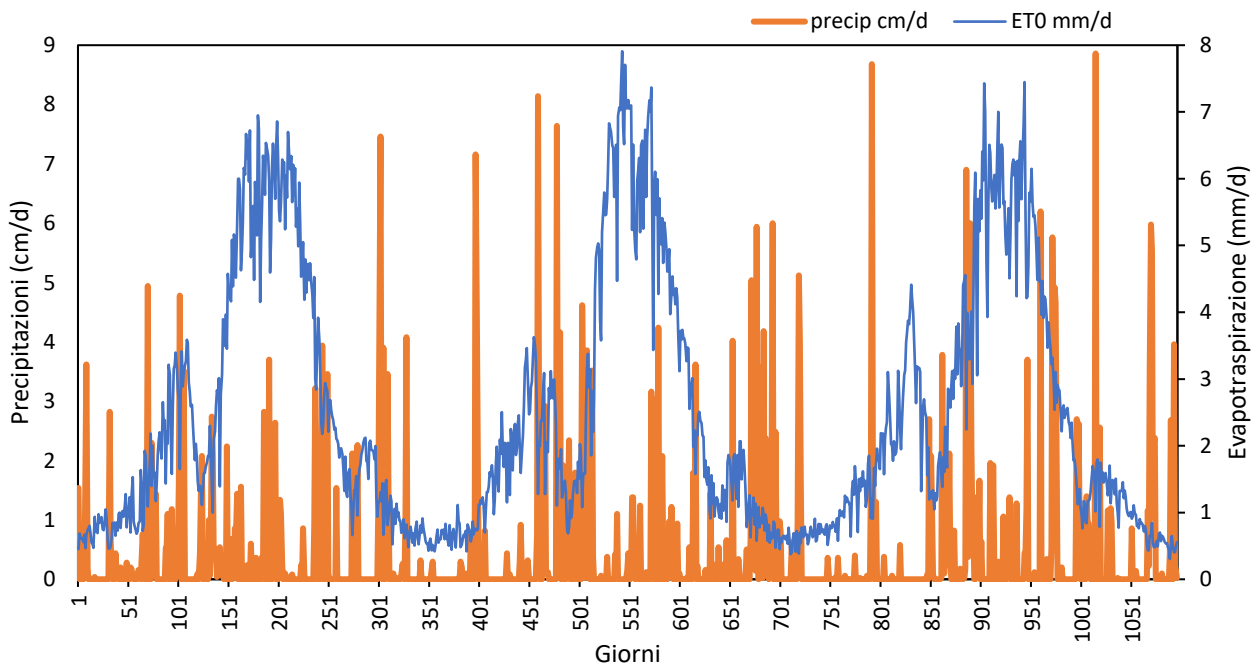


Figura 30 A. Andamento di ET e precipitazione nei tre anni di simulazione nel sito di Valdobbiadene.

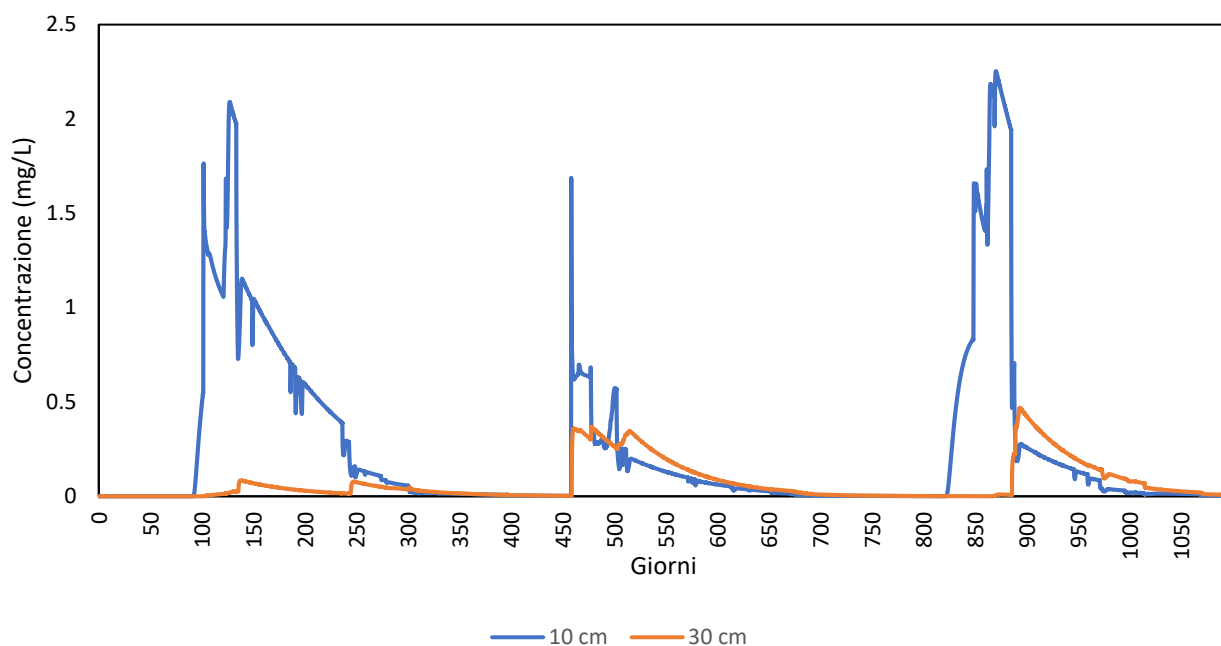


Figura 30 B. Andamento della concentrazione di glifosate alle tre profondità di osservazione, simulazione Valdobbiadene.

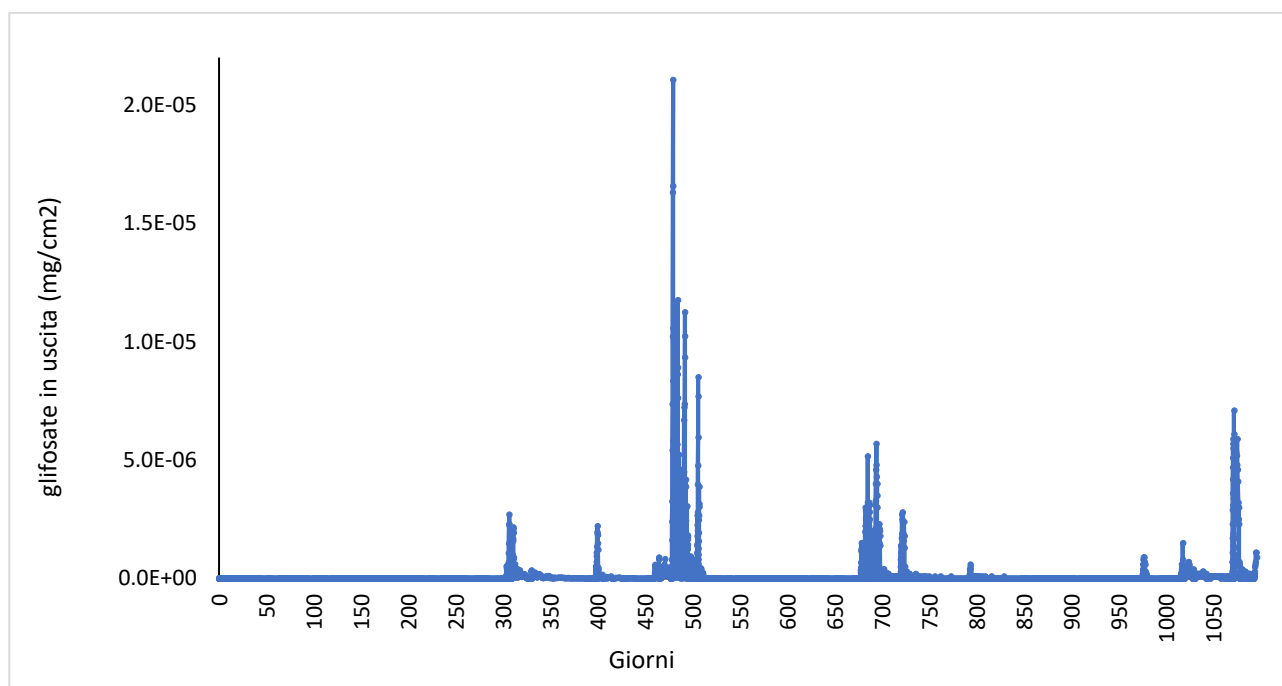


Figura 30 C. Andamento della concentrazione di glifosate in uscita al fondo del profilo nel sito di Valdobbiadene.

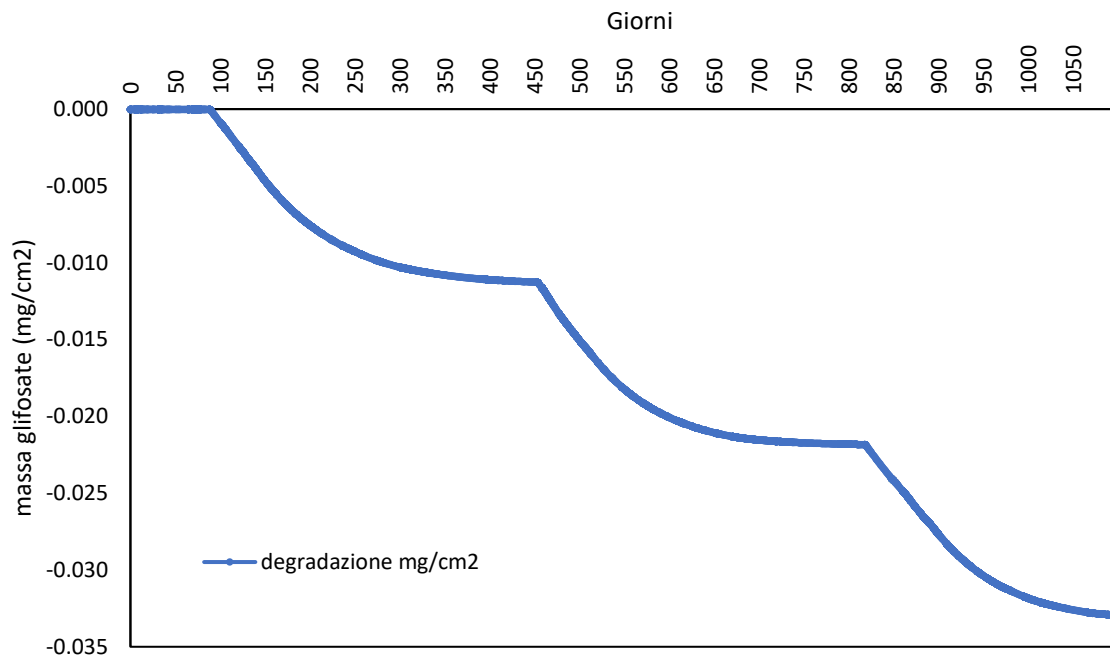


Figura 30 D. andamento della degradazione del fitofarmaco. Simulazione di Valdobbiadene.

5. CONCLUSIONI

Con questo lavoro di tesi si sono caratterizzati dal punto di vista chimico e fisico tre suoli riferibili a contesti territoriali differenti al fine di poterne evidenziare i parametri che possono determinare una maggiore o minore suscettibilità di movimento e degradazione di glifosate. I risultati ottenuti dalle analisi effettuate mettono in luce come la diversa tessitura del suolo e il diverso contenuto di sostanza organica siano dei parametri di primaria importanza al fine di determinare la vulnerabilità di un sito. La maggiore presenza di sabbia presso i suoli di Valdobbiadene, ad esempio, influisce negativamente sulla capacità di adsorbimento del suolo, al contrario le matrici di correlazione evidenziano come la presenza di argilla favorisca l'adsorbimento di glifosate in ciascuno dei siti. Per quanto riguarda la sostanza organica i risultati sembrano rispecchiare quanto emerso in letteratura rispetto la caratteristica estremamente sito-specifica di questo parametro; nei siti di Conegliano e Valdobbiadene non si osservano infatti relazioni tra la presenza di sostanza organica e la capacità di adsorbimento, relazione che invece a Legnaro risulta essere di tipo inverso. È altrettanto evidente come anche gli ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio risultino avere un'importanza rilevante nel processo di individuazione di aree maggiormente vulnerabili per quanto sia un parametro molto sito-specifico. Osserviamo infatti come sebbene non emergano differenze sostanziali nelle quantità di ossidi nella forma amorfa presenti nei siti in esame, la loro correlazione con il coefficiente di adsorbimento è diverso; nei siti presi in esame, invece, si evidenziano relazioni significative tra ossidi chelati alla sostanza organica con l'adsorbimento. Si coglie quindi come la presenza di ossidi chelati alla sostanza organica possa effettivamente mitigare l'azione di repulsione elettrostatica che tendenzialmente può avere nei confronti della molecola di glifosate alle condizioni di pH locali. Dai dati relativi alle isoterme di adsorbimento, è evidente come Legnaro e Valdobbiadene siano caratterizzati da parametri simili e rapportabili, mentre il suolo di Conegliano risulta avere una maggiore predisposizione per l'adsorbimento di glifosate. A questo aspetto si accostano dei dati di conducibilità idraulica al saturo estremamente variabili e sito-specifici sebbene Valdobbiadene abbia un suolo dal profilo indifferenziato con tessitura grossolana e una struttura incoerente che ne potrebbe favorire l'attraversamento da parte dell'acqua e dei soluti; nonostante questo, il sito non restituisce una maggiore conducibilità. In ultima analisi i risultati delle simulazioni mettono in evidenza come un maggiore contenuto idrico nel profilo di suolo e una maggiore dispersività, segnale della presenza di possibili vie preferenziali, presente nei siti di Legnaro vada fortemente ad influenzare la suscettibilità del sito soprattutto in presenza di falda superficiale. È tuttavia necessario tenere in considerazione la possibile vulnerabilità del sito di Valdobbiadene, il quale si caratterizza per suoli poco profondi e con contenuto elevato di scheletro sotto i primi 50 cm, che rendono possibile eventi di rapido movimento verticale di acqua e soluti a seguito di eventi piovosi di grosse entità. In conclusione, i risultati fanno

emergere come sia la combinazione tra peculiarità chimico-fisiche del suolo, e climatiche e di uso del suolo, a determinare la suscettibilità del territorio a possibili fenomeni di contaminazione e l'identificazione di aree di tutela e protezione.

BIBLIOGRAFIA

- Albers, C. N., Banta, G. T., Hansen, P. E., & Jacobsen, O. S. (2009). The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil - Comparing different soils and humic substances. *Environmental Pollution*, 157(10), 2865–2870.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.004>
- Animali, A., & Naturali, R. (2019). *Caratterizzazione fisica e idraulica del suolo e influenza sulle dinamiche di trasporto del glifosate nell'alta pianura trevigiana. Characterization of soil physical and hydraulic properties and their influence on glyphosate transport dynamics.*
- 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>
- APPA Trentino, 2018. *Presenza e degradazione delle sostanze attive del suolo*. Seminario 29 Novembre 2018. La tutela delle acque da prodotti fitosanitari: azioni, sperimentazioni e innovazione.
- ARPAV. *La carta dei suoli della Provincia di Treviso 1:50 000*. (2008)
- ARPAV. *La carta dei suoli della Provincia di Padova 1:50 000*. (2013)
- ARPAV STAZIONI METEO, Bollettini Storici Provincia Treviso:
https://www.arpa.veneto.it/bollettini/storico/Mappa_2017_PREC.htm?t=TV
- ARPAV STAZIONI METEO, Bollettini Storici Provincia Padova:
https://www.arpa.veneto.it/bollettini/storico/Mappa_2017_PREC.htm?t=TV
- Bascomb C.L., 1968. Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon. *Journal of Soil Science* 19: 251-268.
- Bergström, L., Börjesson, E., & Stenström, J. (2011). Laboratory and Lysimeter Studies of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in a Sand and a Clay Soil. *Journal of Environmental Quality*, 40(1), 98–108. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0179>

- Bento, Commelin, Baartman, Yang, Peters, Mol, Ritsema, Geissen (2017). Spatial glyphosate and AMPA redistribution on the soil surface driven by sediment transport processes: A flume experiment. *Journal of Environmental Quality*, 234 (2018) 1011e1020
- Borggaard O.K., 1988. Phase identification by phase dissolution techniques. In: Stucki J.W., Goodman B.A., Schwertmann U. (Eds) *Iron in soils and clay minerals*. Reidel, Dordrecht, The Netherlands. Pp. 83-98.
- Borggaard, O. K. (1990). *Dissolution and adsorption properties of soil iron oxides*. Royal Veterinary and Agricultural University.
<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19921969851>
- Borggaard, O. K., & Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, 64(4), 441–456.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Bouma, J. (2014). Soil science contributions towards sustainable development goals and their implementation: linking soil functions with ecosystem services. *Journal of plant nutrition and soil science*, 177(2), 111-120.
- Brandford, P. R., Jackson, M., & Rhodes, J. (2018). *Identification of pesticides with a low risk of leaching to groundwater*. August, 268.
- Catizone, Zanin, Ferrero, Vidotto, Costa (2001). *Storia della lotta alle malerbe*. Società italiana per la ricerca sulla flora infestante.
- Consiglio, D. D. E. L. (1991). *europa, in particolare l'articolo 130 S.*, 40–52.
- Consiglio, D. D. E. L. (1991). *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*. 5, 1–8.
- Cordola, 2018. *Matrici nanoporose per il rilascio di glifosato*. Tesi di Laurea. Politecnico di Torino.
- De Gerónimo, E., Aparicio, V. C., & Costa, J. L. (2018). Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. *Geoderma*, 322(February), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.037>

- de Jonge, H., Jacobsen, O. H., de Jonge, L. W., & Moldrup, P. (1998). Colloid-facilitated transport of pesticide in undisturbed soil columns. *Physics and Chemistry of the Earth*, 23(2), 187–191. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-1946\(98\)00011-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-1946(98)00011-1)
- de Jonge, H., & Wollesen de Jonge, L. (1999). Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, 39(5), 753–763. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00011-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00011-9)
- De Jonge, H., De Jonge, L. W., Jacobsen, O. H., Yamaguchi, T., & Moldrup, P. (2001). Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. *Soil Science*, 166(4), 230-238.
- DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale. (2013).
- Di, T., In, L., & Tecnologie, S. E. (2012). *Dipartimento di Agronomia Ambientale e Produzioni Vegetali*.
- Dion, H. M., Harsh, J. B., & Hill Jr, H. . (2001). Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(2), 385–390. <https://doi.org/10.1023/A:1013222704311>
- Durner, W. (1994). Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure. *Water resources research*, 30(2), 211-223.
- E., M., C., M., M., B., L., M., & T., U. (1994). Cu(II)-Glyphosate system: A study by anodic stripping voltammetry and the influence on Cu adsorption by montmorillonite. *Chemosphere*, 28(12), 2185–2196. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90186-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90186-4)
- EFSA, European Food Safety Authority (2015), Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. *EFSA Journal* 2015;13(11):4302, 107 pp.
- Franz, J. E., Mao, M. K., & Sikorski, J. A. (1997). *Glyphosate: a unique global herbicide*. American Chemical Society.
- Flüh, M. (2015). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. *EFSA Journal*, 13(October). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4302>
- Genuchten V M. 1980. “A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils.” *Soil Science Society of America Journal* 44 (5): 892–98.

- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 0, 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>
- Gimsing, A. L., & Borggaard, O. K. (2002). Effect of phosphate on the adsorption of glyphosate on soils, clay minerals and oxides. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82(8–9), 545–552. <https://doi.org/10.1080/0306731021000062964>
- Gimsing, A. L., Borggaard, O. K., & Bang, M. (2004). Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. *European Journal of Soil Science*, 55(1), 183–191. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00585.x>
- Glass, R. L. (1987). Adsorption of Glyphosate by Soils and Clay Minerals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35(4), 497–500. <https://doi.org/10.1021/jf00076a013>
- Grassi (2010). *Rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue mediante adsorbimento*. Tesi di dottorato di ricerca in ingegneria civile per l'ambiente ed il territorio. Università degli studi di Salerno.
- Guijarro, K. H., Aparicio, V., De Gerónimo, E., Castellote, M., Figuerola, E. L., Costa, J. L., & Erijman, L. (2018). Soil microbial communities and glyphosate decay in soils with different herbicide application history. *Science of the Total Environment*, 634, 974–982. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.393>
- Hance, R. J. (1976). Adsorption of glyphosate by soils. *Pesticide Science*, 7(4), 363–366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ps.2780070407>
- Hill, H. (2001). Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(2), 385–390. Retrieved Jun 18, 2021, from <https://akjournals.com/view/journals/10967/249/2/article-p385.xml>
- Holmgren, G. G. S. (1967). A Rapid Citrate-Dithionite Extractable Iron Procedure. *Soil Science Society of America Journal*, 31(2), 210–211. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1967.03615995003100020020x>

- Hossner, L. R., & McConnell, J. S. (1985). pH-Dependent Adsorption Isotherms of Glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33(6), 1075–1078.
<https://doi.org/10.1021/jf00066a014>
- ISPRA, LE FUNZIONI DEL SUOLO:
<http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/pubblicazionidipregio/suolo>
- IUPAC glifosate: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/373.htm>
- Jeanroy E., Guillet B., 1981. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma* 26:95-105.
- Kjær, Jeanne, Marlene Ullum, Preben Olsen, Pia Sjelborg, Arne Helweg, Betty Bügel Mogensen, Ruth Grant, Inge S Fomsgaard, and Walter Brüsck. 2002. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme Monitoring Results May 1999 – June 2002 Third Report.
- Kjær, Jeanne, Preben Olsen, Marlene Ullum, and Ruth Grant. 2003. “Vadose Zone Processes and Chemical Transport Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites,” 608–20.
- Kjær, J., Ernstsén, V., Jacobsen, O. H., Hansen, N., Wollesen, L., Jonge, D., & Olsen, P. (2011). *Chemosphere Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils*. 84, 471–479.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.029>
- Kjær, J., Olsen, P., Ullum, M., & Grant, R. (2005). Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites. *Journal of Environmental Quality*, 34(2), 608–620. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2005.0608>
- La Cecilia, Maggio (2018). Analysis of glyphosate degradation in a soil microcosm. *Journal of Environmental Management*, 233 (2018) 201e207
- Laitinen, P., Rämö, S., Nikunen, U., Jauhiainen, L., Siimes, K., & Turtola, E. (2009). Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. *Plant and Soil*, 323(1), 267–283.
<https://doi.org/10.1007/s11104-009-9935-y>

- Laitinen, P., Rämö, S., & Siimes, K. (2007). Glyphosate translocation from plants to soil - Does this constitute a significant proportion of residues in soil? *Plant and Soil*, 300(1–2), 51–60.
<https://doi.org/10.1007/s11104-007-9387-1>
- Longo, M., Dal Ferro, N., Lazzaro, B., & Morari, F. (2021). Trade-offs among ecosystem services advance the case for improved spatial targeting of agri-environmental measures. *Journal of Environmental Management*, 285, 112131.
- Maggi, F., Conoley, C., la Cecilia, D., Vervoort, R. W., Coleman, N. V., & Tang, F. H. M. (2018). Glyphosate dispersion, degradation, and aquifer contamination in vineyards and wheat fields in the Po Valley, Italy. *Water Research*, 146, 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.008>
- Malone, R. W., Shipitalo, M. J., Wauchope, R. D., & Sumner, H. (2004). Residual and Contact Herbicide Transport through Field Lysimeters via Preferential Flow. *Journal of Environmental Quality*, 33(6), 2141–2148. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2004.2141>
- Maschio A., 2019. Caratterizzazione fisica e idraulica del suolo e influenza sulle dinamiche di trasporto del glifosate nell’alta pianura trevigiana. Tesi di laurea magistrale in Scienze e Tecnologie per l’Ambiente e il Territorio.
- McKeague J.A., 1967. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionate in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in Podzols and some other soil. *Canadian Journal of Soil Science* 47: 95-99.
- Mehra O.P., Jackson M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: *Clays and Clay Minerals 7th National Congress*. Pergamon, London
- Merlin E, 2019. Tesi di Laurea “Dinamica di degradazione e movimento lungo il profilo di suolo di glifosate e AMPA in due aree di studio dell’alto trevigiano”
- Mencaroni, M., Dal Ferro, N., Cardinali, A., Carretta, L., Costa, L., Mazzega Ciamp, S., ... & Zanin, G. (2020, May). Fate of glyphosate and AMPA in the vadose zone: dissipation, transport, and adsorption. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (p. 13165).

- Mencaroni M., Dal Ferro N., Redcliffe D.A, 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*.
- E., Morillo, C., M., M., B., L., M., & T., U. (1994). Cu(II)-Glyphosate system: A study by anodic stripping voltammetry and the influence on Cu adsorption by montmorillonite. *Chemosphere*, 28(12), 2185–2196. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90186-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90186-4)
- E. Morillo*, T. Undabeytia, C. Maqueda, A. Ramos (1999). Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiologõa (CSIC),
- Neumann, G., Kohls, S., Landsberg, E., Stock-Oliveira Souza, K., Yamada, T., & Römheld, V. (2006). Relevance of glyphosate transfer to non-target plants via the rhizosphere. *Journal of Plant Diseases and Proctectio, Supplement*, 969(20), 963–969.
- Newton, M., Horner, L. M., Cowell, J. E., White, D. E., & Cole, E. C. (1994). *Dissipation of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in North American Forests*. 1795–1802.
- O Duke, S., B Powles, S., Tuller, M., Or, D., Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A., Duke, S. O., Parlamento, I. L., Il, E. E., Dell, C., Regionale, A., Ambientale, P., Studi, D., Padova, D. I., 青柳いずみこ, Paesaggio, S. D. I. S. D. I., Padova, P., ... Jacobsen, O. S. H. (2018). No Title. *Journal of Environmental Quality*, 39(2), 608–620.
- O Duke, S., & B Powles, S. (2008). Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Management Science*, 63(11), 1100–1106. <https://doi.org/10.1002/ps>
- Irmay, S. (1954) On the hydraulic conductivity of unsaturated soils. (1954). *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 35(3), 463–467. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/TR035i003p00463>
- Pesticides Properties DataBase, AMPA: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/842.htm>
- Piccolo, A., G. Celano, and G. Pietramellara. 1992. “Adsorption of the Herbicide Glyphosate on a Metal-Humic Acid Complex.” *Science of the Total Environment*, The 123–124 (C): 77–82. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90134-E](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90134-E).

- Piccolo, A., Celano, G., & Conte, P. (1996). Adsorption of Glyphosate by Humic Substances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(8), 2442–2446.
<https://doi.org/10.1021/jf950620x>
- Piccolo, A., & Mbagwu, J. S. C. (1994). Humic Substances and Surfactants Effects on the Stability of Two Tropical Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 58(3), 950–955.
<https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800030044x>
- Piccolo A., 1996. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems, Chapter 5 - Humus and Soil Conservation, Elsevier Science B.V., 225-264.ISBN 9780444815163,
- Rabot, E., Wiesmeier, M., Schlüter, S., & Vogel, H. J. (2018). Soil structure as an indicator of soil functions: A review. *Geoderma*, 314, 122-137.
- Radice, L. A., & Vita, D. (n.d.). *Una scarsa dotazione di sostanza organica riduce la fertilità fisica, chimica e biologica impedendo che il suolo svolga correttamente le sue funzioni* 49.
- Rampazzo N., Todorovic G., Mentler A., Blum, W.E.H., (2012). Adsorption of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils, *International Agrophysics*, 203-209
- Rancan (2012). CURVE DI ADSORBIMENTO IN FOSFORO DI SUOLI SOGGETTI A DIVERSE FERTILIZZAZIONI NEL LUNGO PERIODO. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Padova.
- Repubblica, P. (2006). *Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale (Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96)*.
- RICHARDS, L. A. (1954). Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. *Soil Science*, 78(2).
https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1954/08000/Diagnosis_and_Improvement_of_Saline_and_Alkali.12.aspx
- Ryan, J. N., & Gschwend, P. M. (1991). Extraction of Iron Oxides from Sediments Using Reductive Dissolution by Titanium(III). *Clays and Clay Minerals*, 39(5), 509–518.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1991.0390506>

- Schulte, R. P., Bampa, F., Bardy, M., Coyle, C., Creamer, R. E., Fealy, R., ... & Vrebos, D. (2015). Making the most of our land: managing soil functions from local to continental scale. *Frontiers in Environmental Science*, 3, 81.
- Sidoli, P., Baran, N., & Angulo-jaramillo, R. (2016). *Glyphosate and AMPA adsorption in soils : laboratory experiments and pedotransfer rules*. 5733–5742. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5796-5>
- Silva, V., Mol, H. G. J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment*, 653, 1532–1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
- Silva, V., Montanarella, L., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Mol, H. G. J., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2018). Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. *Science of the Total Environment*, 621, 1352–1359. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.093>
- Székács A., Darvas B.,(2018). Re-registration Challenges of Glyphosate in the European Union, *Frontiers in Environmental Science*, 6, 1-35.
- Tamm O., 1922. Eine methode zur bestimnung der anorganischenkomponente des gelkomplexes in boden. *Meddenlanden från Statens Skogsförsöksanstalt* 19: 387-404
- Tarazona, J. V, Court, D., Manuela, M., Hermine, T., Pfeil, R., Istace, F., & Crivellente, F. (2017). Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. *Archives of Toxicology*, 91(8), 2723–2743. <https://doi.org/10.1007/s00204-017-1962-5>
- Tuller, M., & Or, D. (2005). Retention of Water in Soil and the Soil Water Characteristic Curve. In *Encyclopedia of Soils in the Environment*.
- Veiga, F., Zapata, J. M., Fernandez Marcos, M. L., & Alvarez, E. (2001). Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. *Science of The Total Environment*, 271(1), 135–144. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00839-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00839-1)
- Van Genuchten, M. T., Leij, F. J., & Yates, S. R. (1991). The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils. *Environmental Protection Agency*, 65(December),

1–83. Retrieved from

http://afsrweb.usda.gov/SP2UserFiles/Place/53102000/pdf_pubs/P1228.pdf

Veneto Agricoltura (2015), Impatto ambientale dei prodotti fitosanitari, Guida per il corretto impiego dei prodotti fitosanitari

<http://www.venetoagricoltura.org/wpcontent/uploads/2018/02/Cap4-Scheda4-6.pdf>, ultimo accesso 17/09/19

Veneto, Regione. 2015. “Le Province Di Suoli Della Pianura.”

Vereecken, H. (2005). Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science*, 61(12), 1139–1151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ps.1122>

World Soil Resources Reports No. 106, FAO, Rome, 2014.

MATERIALI SUPPLEMENTARI.

Vengono qui di seguito riportati i grafici delle curve di ritenzione relative alle profondità 15-21 cm, 27-33 cm, 57-63 cm, e 97-103 cm dei lisimetri CV60 1 (Figura 31, 32, 33 e 34) e 2 (Figura 35, 36, 37 e 38), CA60 1 (Figura 39, 40, 41 e 42) e 2 (Figura 43, 44, 45 e 46), CV120 2 (Figura 47, 48, 49 e 50) e CA120 1 (Figura 51, 52, 53 e 54) e 2 (Figura 55, 56, 57 e 58).

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

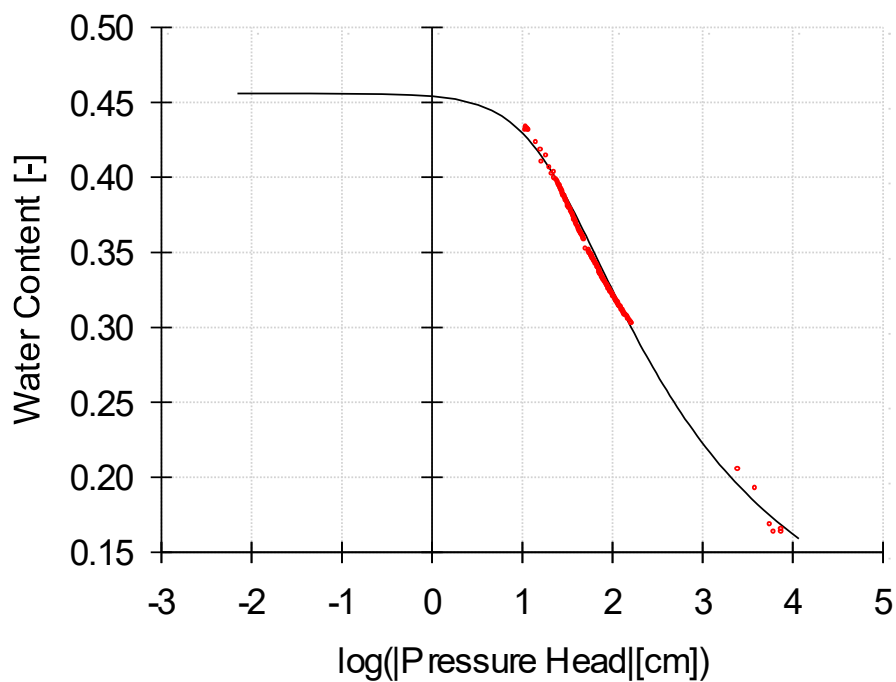


Figura 31. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 1 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

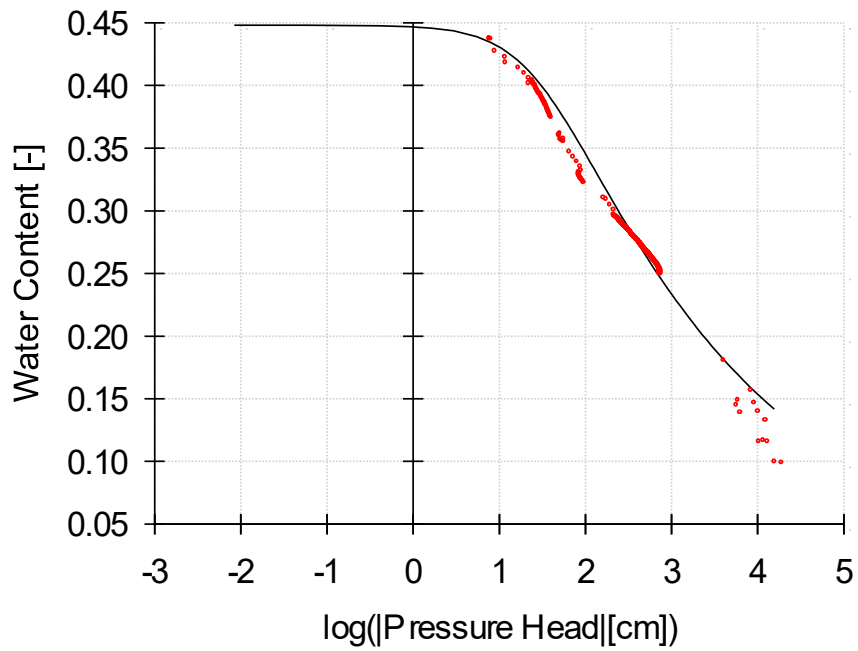


Figura 32. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 I profondità 27-33 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

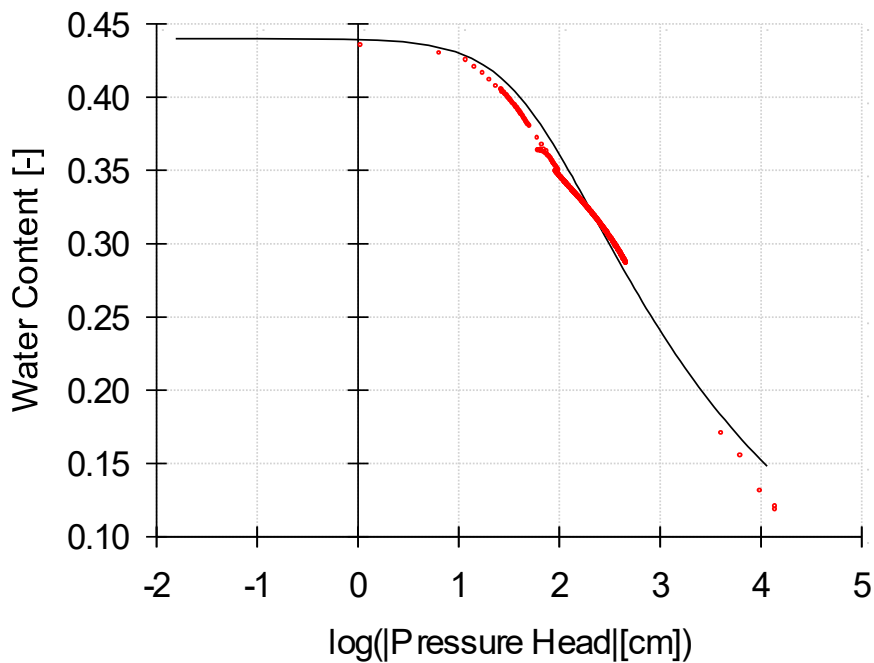


Figura 33. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 I profondità 57-63 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

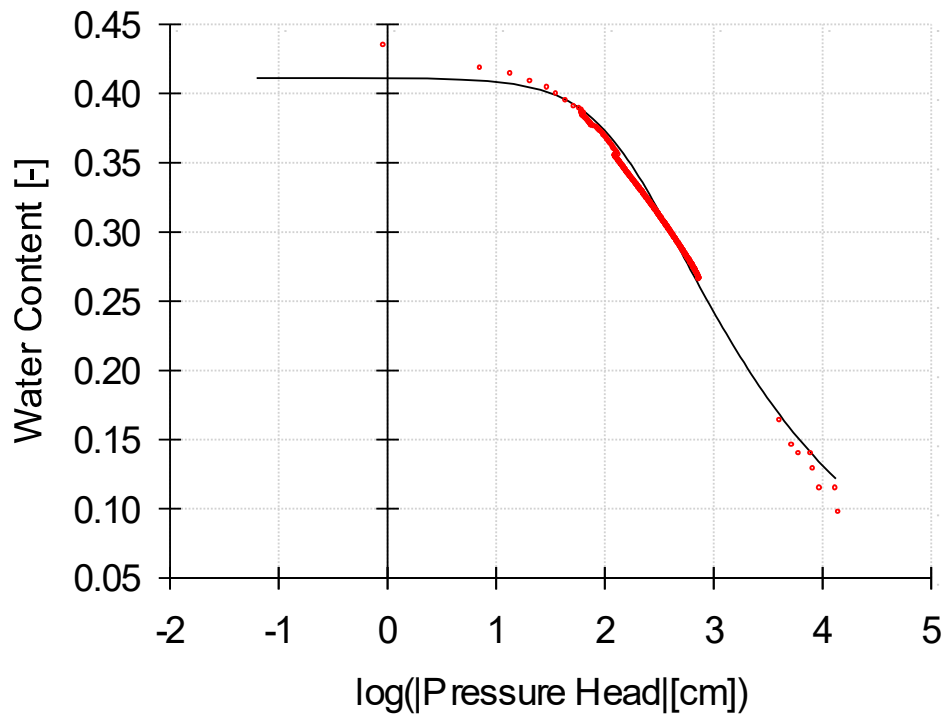


Figura 34. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 1 profondità 97-103 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

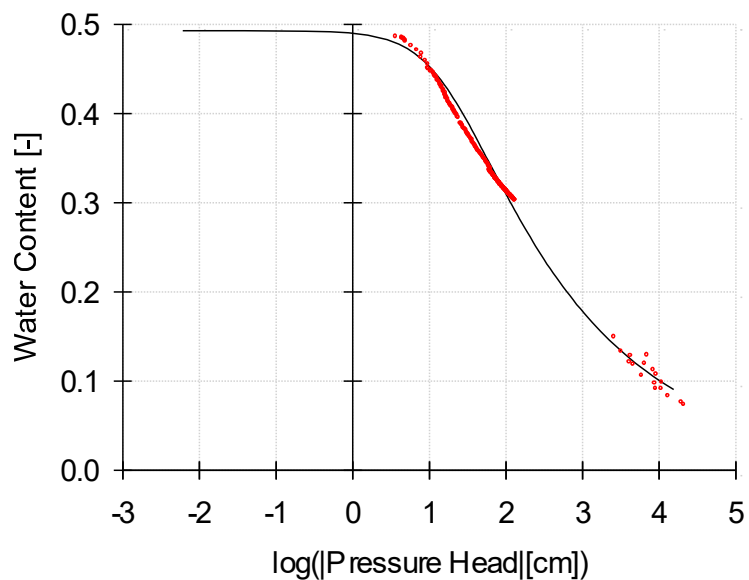


Figura 35. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 2 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

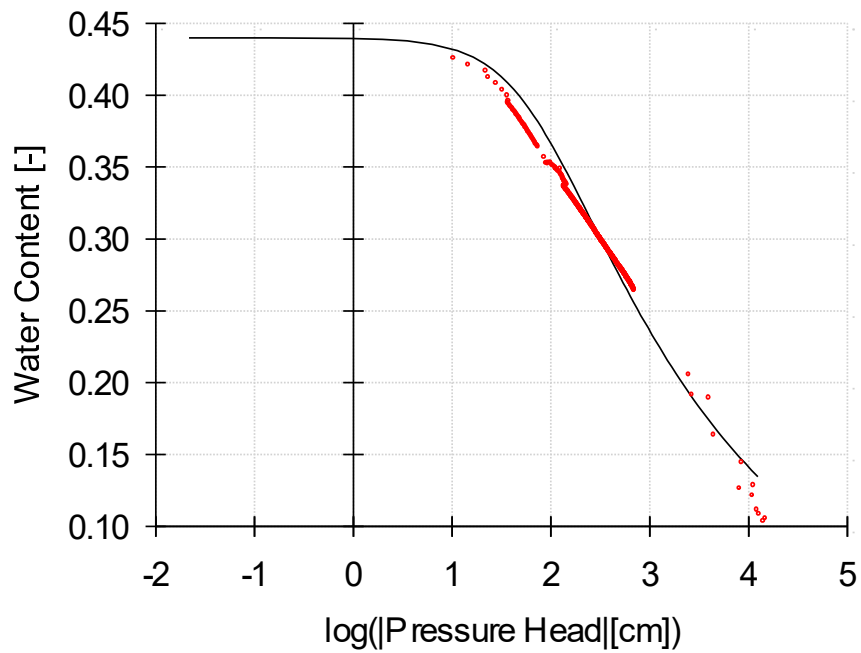


Figura 36. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 2 profondità 27-33 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

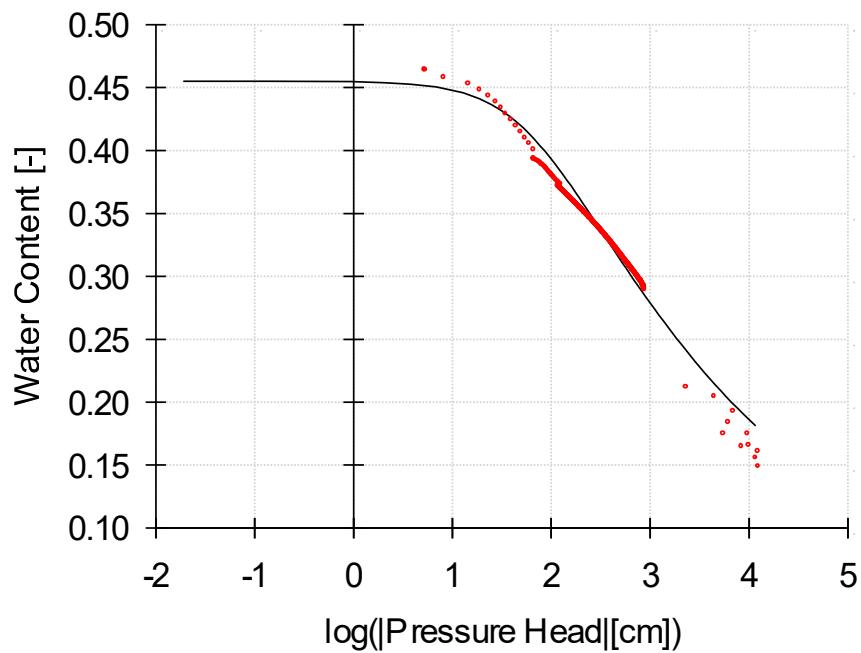


Figura 37. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 2 profondità 57-63 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

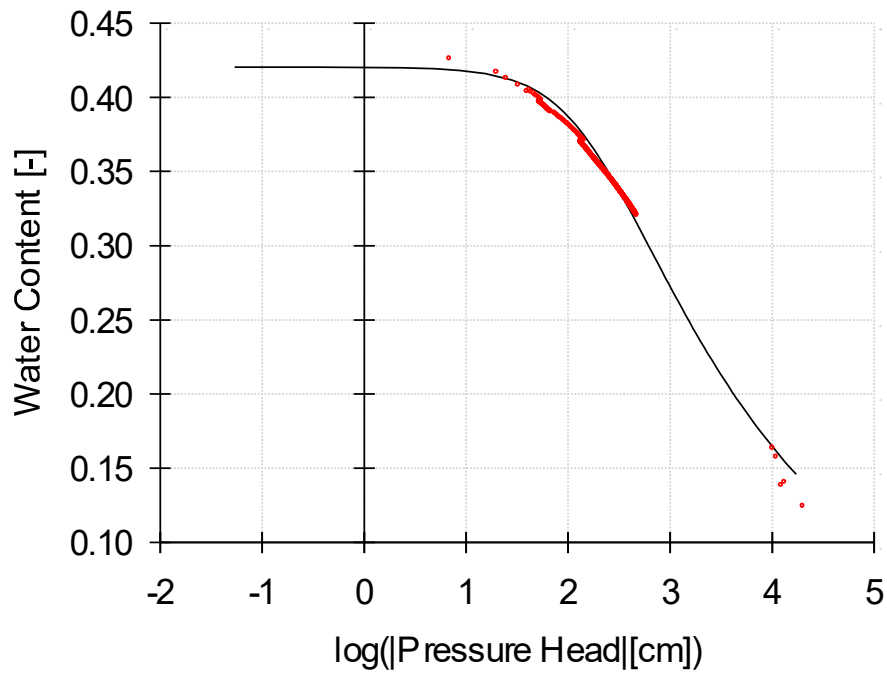


Figura 38. Curva di ritenzione del lisimetri CV60 2 profondità 97-103 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

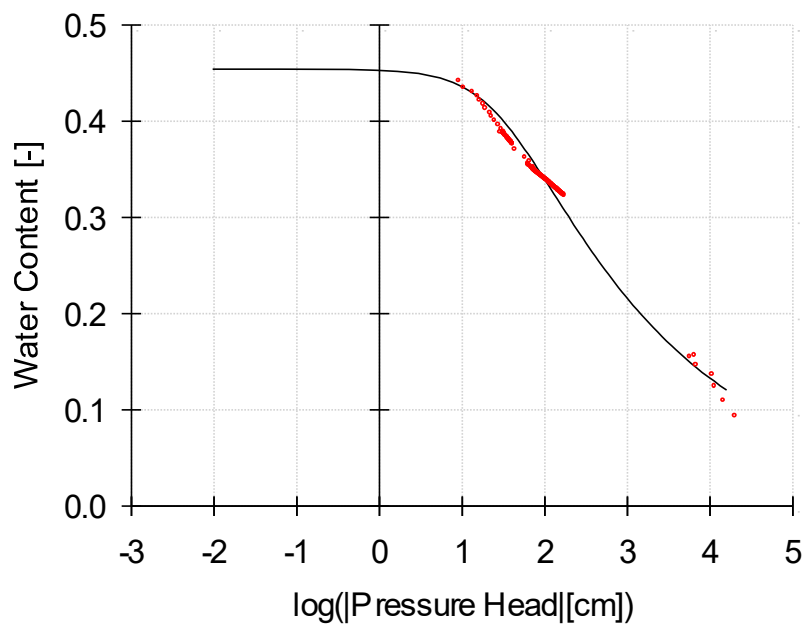


Figura 39. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 1 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

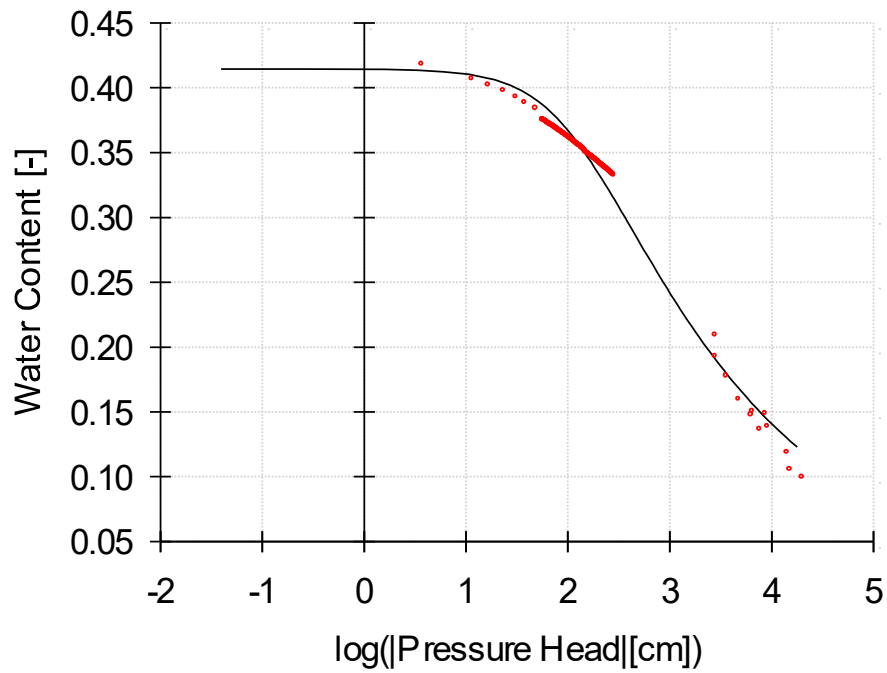


Figura 40. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 I profondità 27-33cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

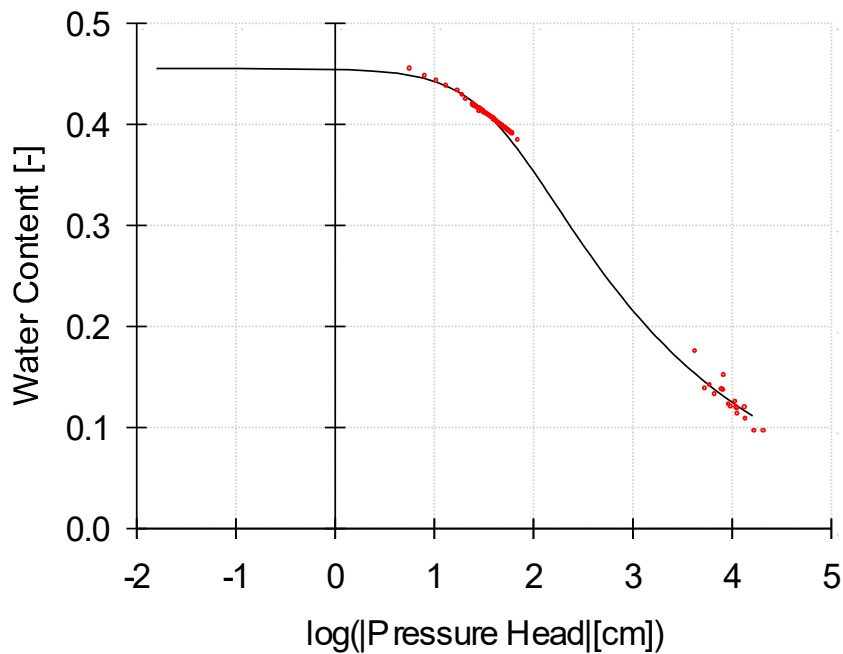


Figura 41. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 I profondità 57-63cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

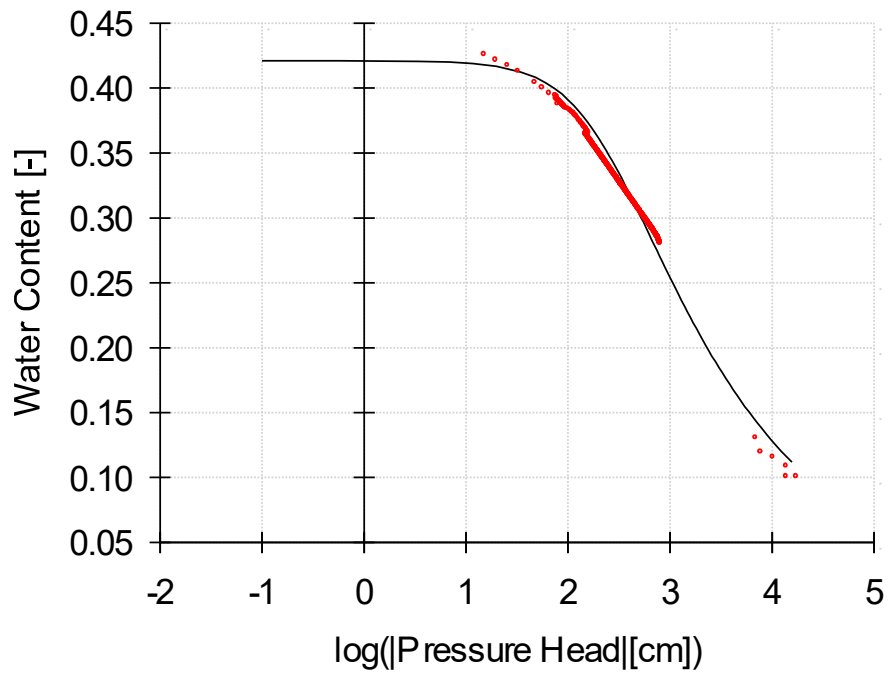


Figura 42. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 1 profondità 97-103 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

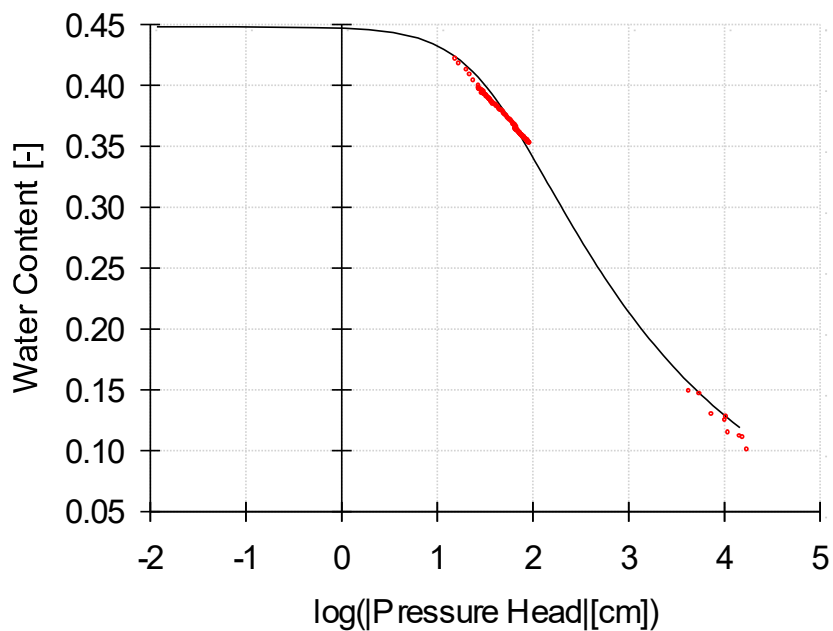


Figura 43. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 2 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

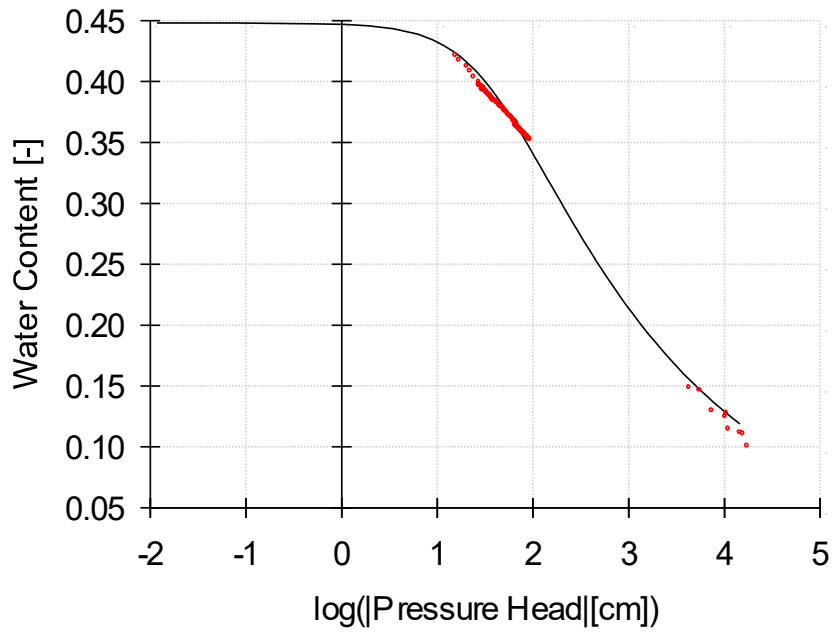


Figura 44. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 2 profondità 27-33cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

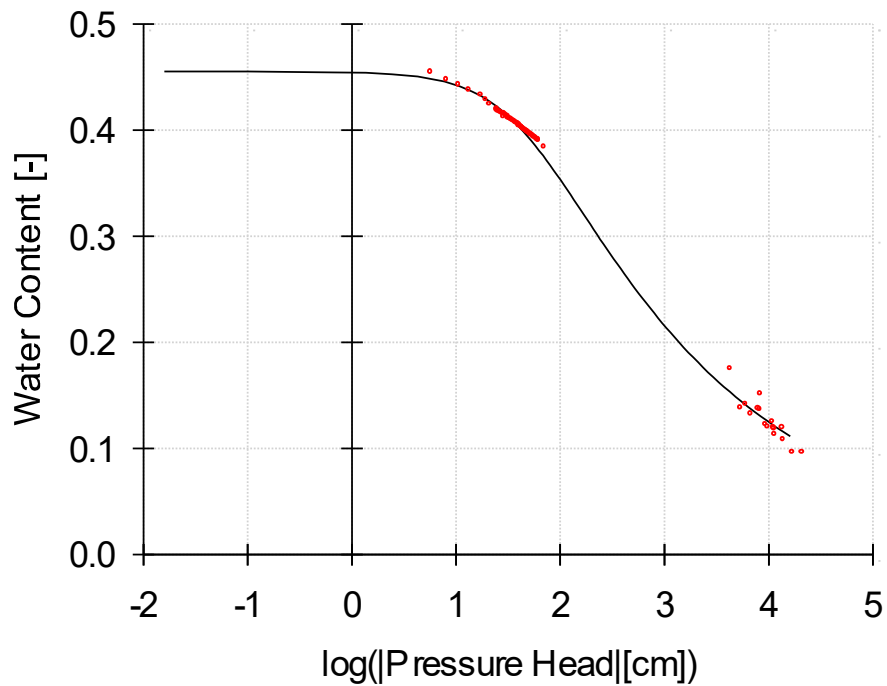


Figura 45. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 2 profondità 57-63cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

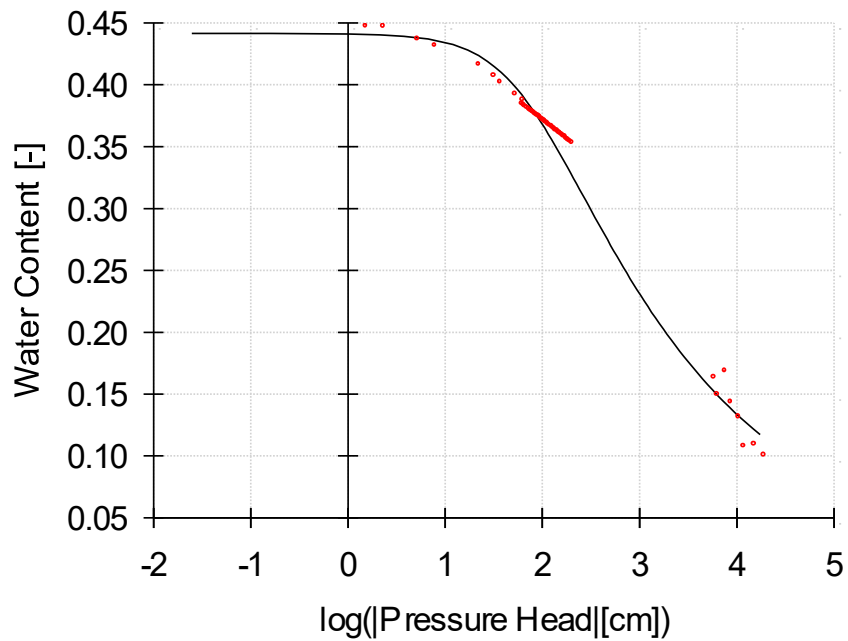


Figura 46. Curva di ritenzione del lisimetri CA60 2 profondità 97-103cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

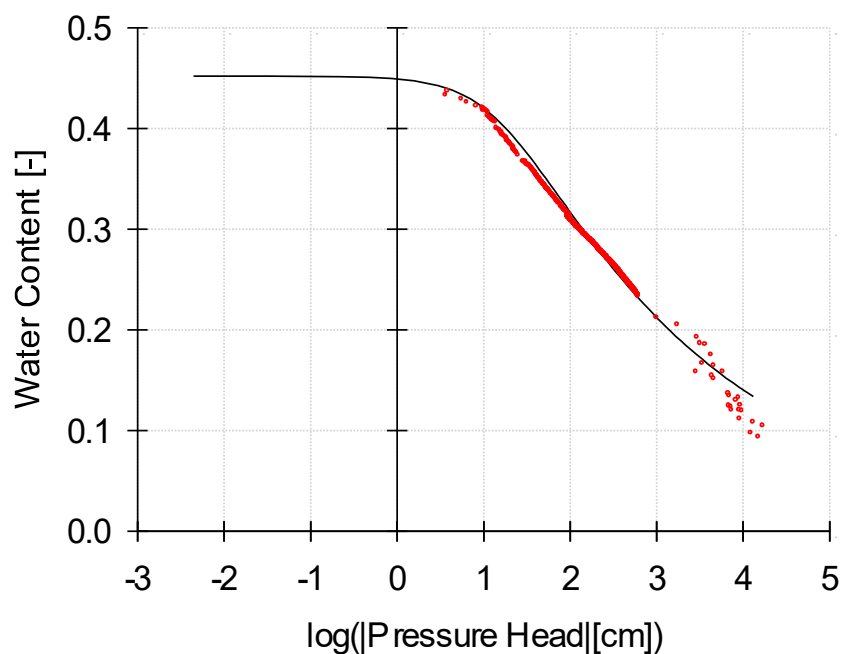


Figura 47. Curva di ritenzione del lisimetri CV120 2 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

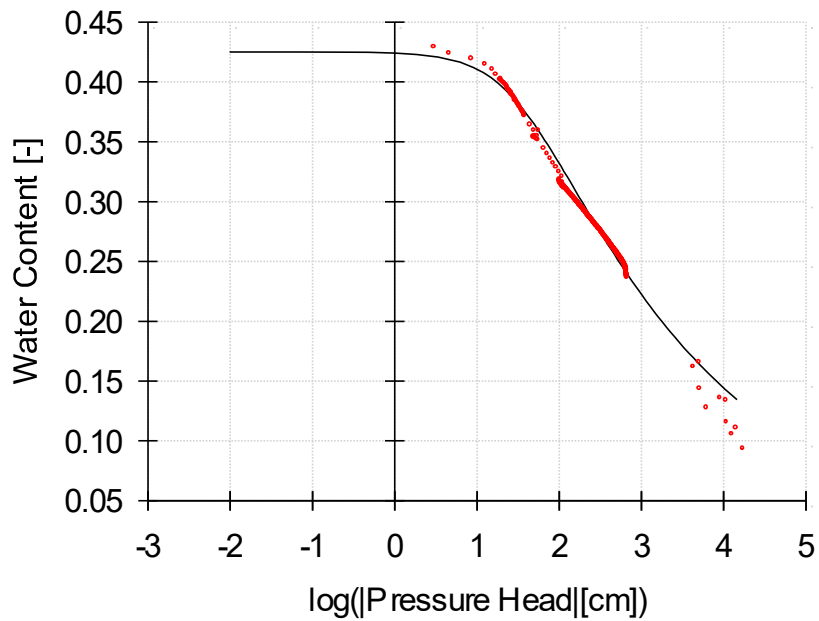


Figura 48. Curva di ritenzione del lisimetri CV120 2 profondità 27-33 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

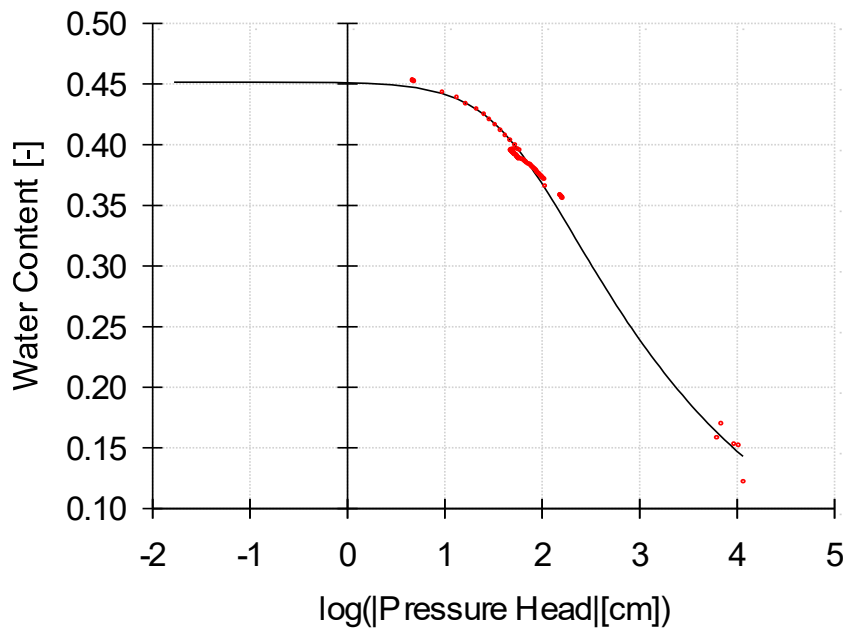


Figura 49. Curva di ritenzione del lisimetri CV120 2 profondità 57-63 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

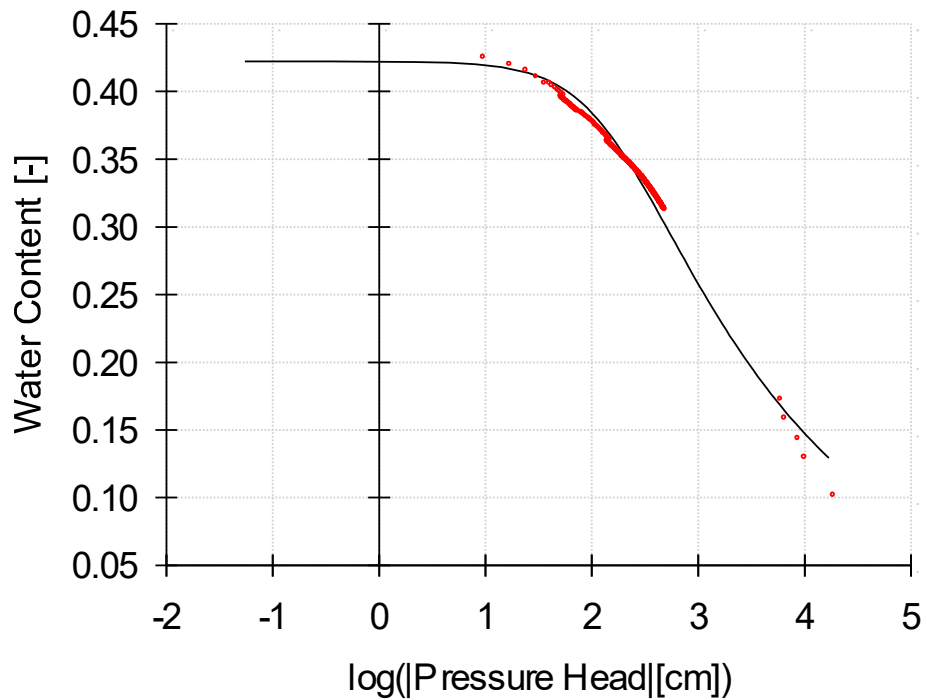


Figura 50. Curva di ritenzione del lisimetri CV120 2 profondità 97-103 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

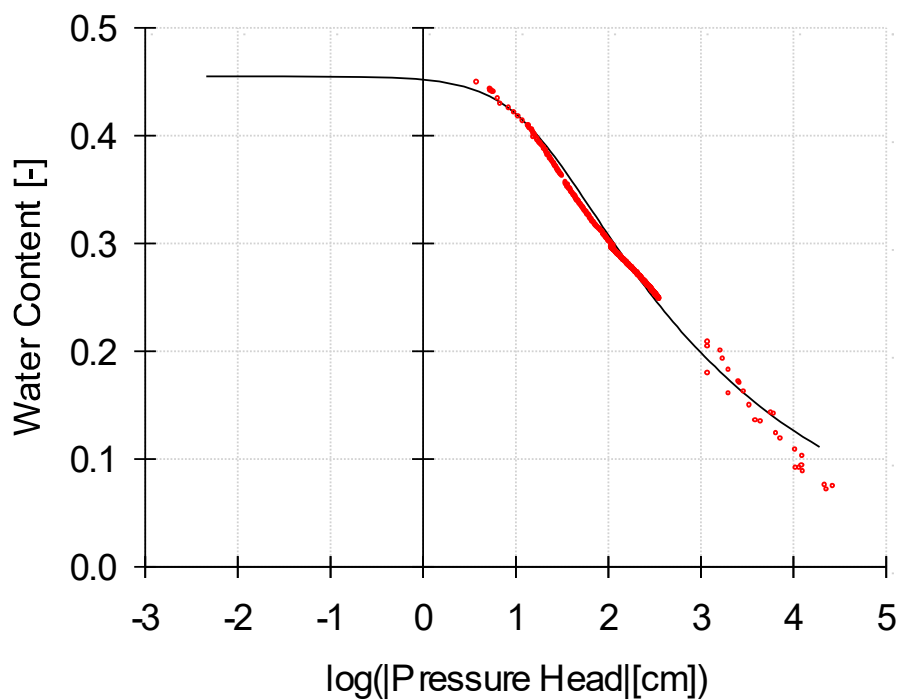


Figura 51. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 1 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

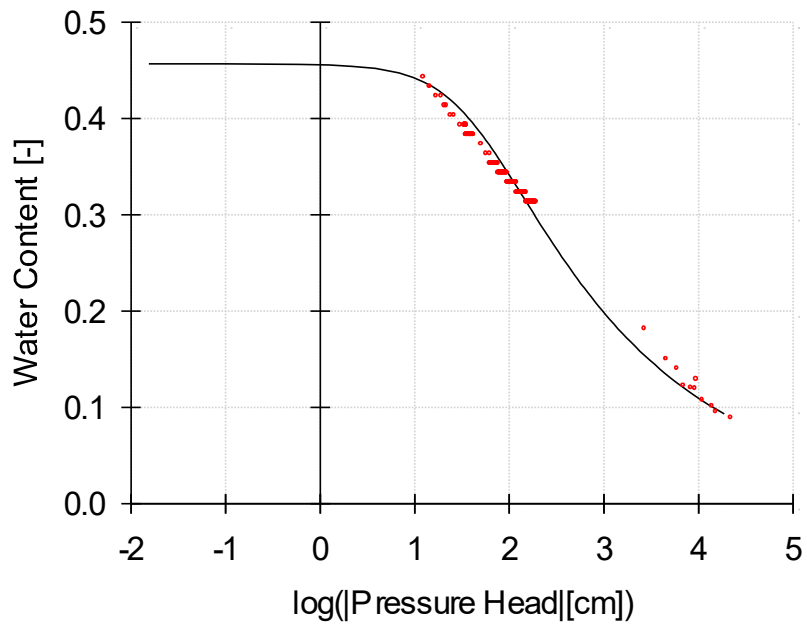


Figura 52. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 1 profondità 27-33 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

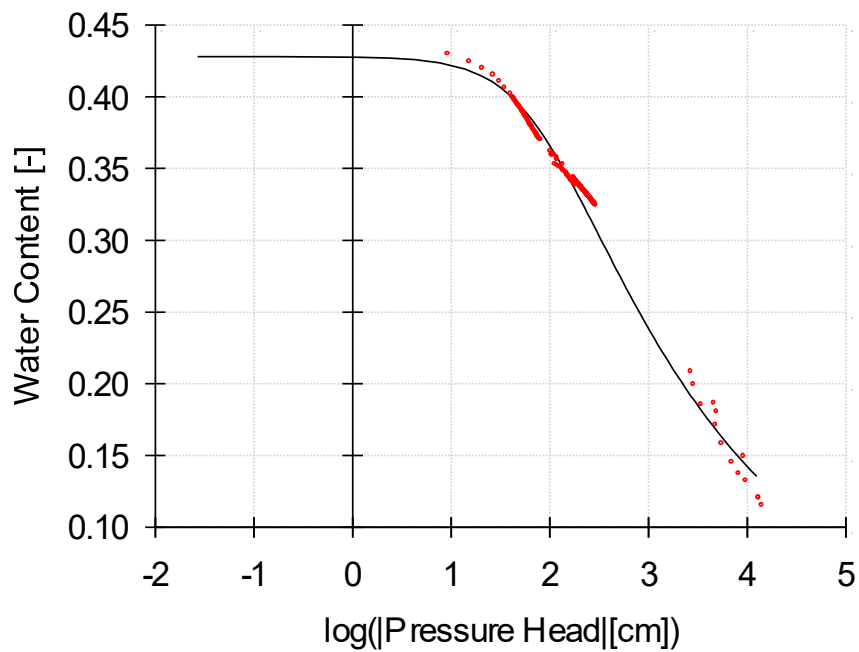


Figura 53. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 1 profondità 57-63 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

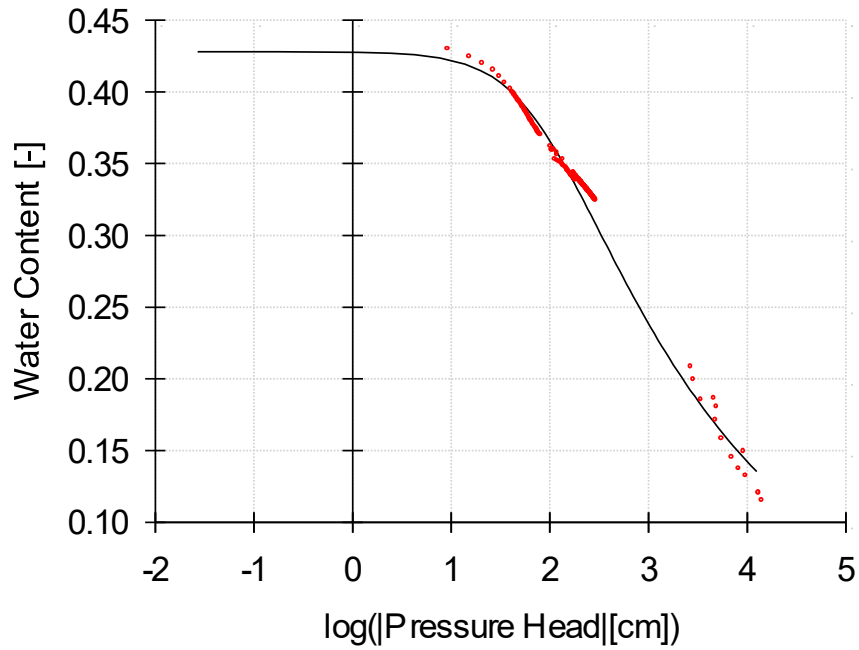


Figura 54. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 1 profondità 97-103 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

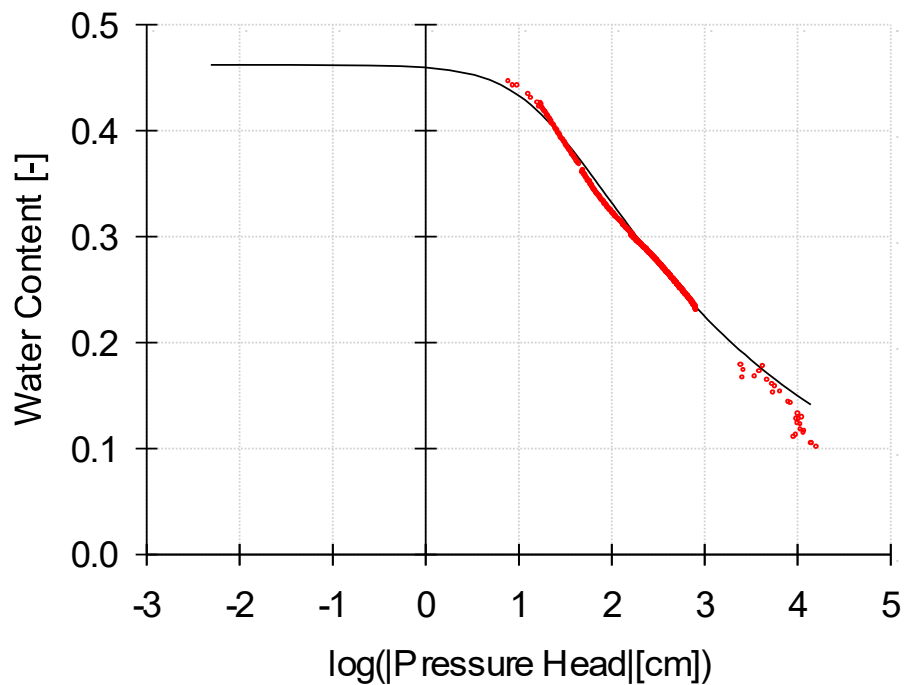


Figura 55. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 2 profondità 15-21 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

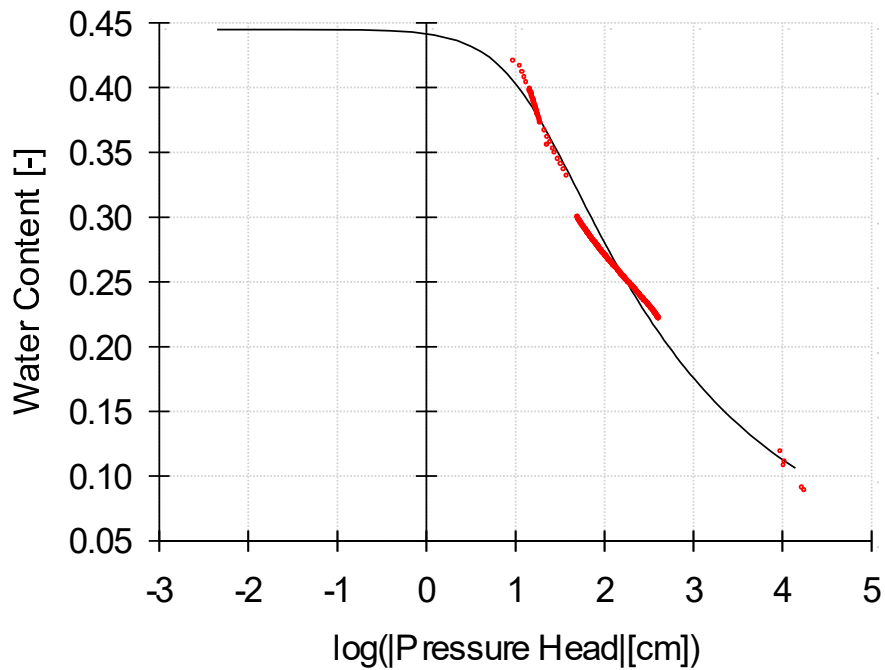


Figura 56. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 2 profondità 27-33 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

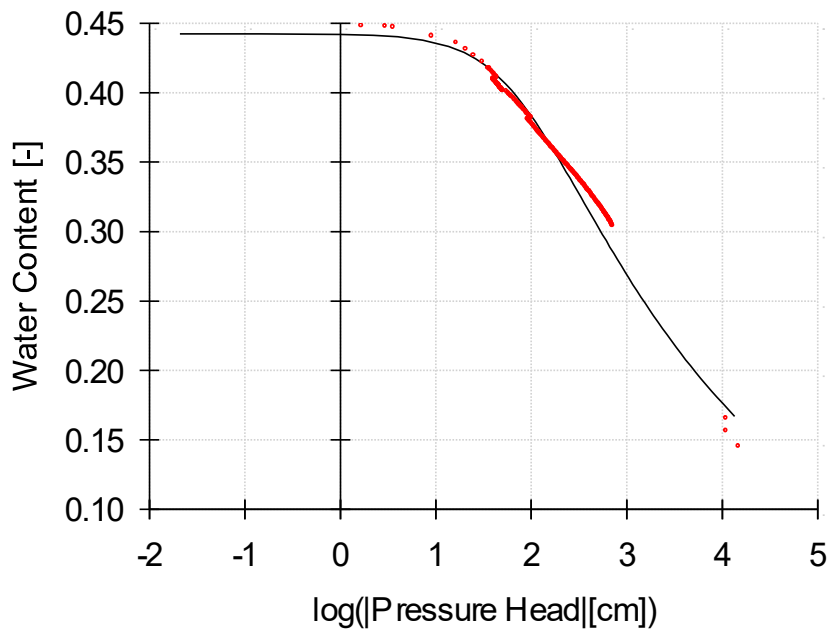


Figura 57. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 2 profondità 57-63 cm.

Hydraulic Properties: Theta vs. log h

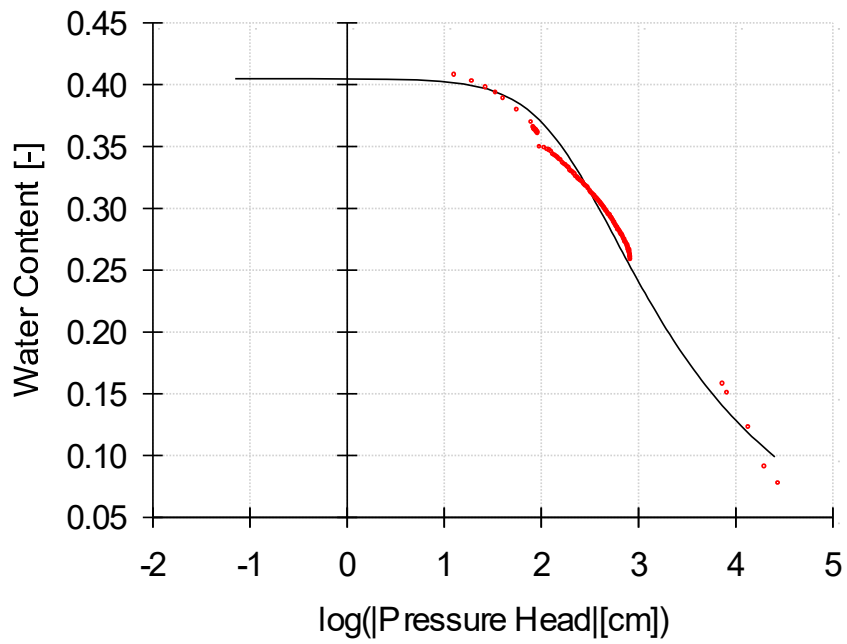


Figura 58. Curva di ritenzione del lisimetri CA120 2 profondità 97-103 cm.