

UNO STRUMENTO PER LA GESTIONE AGROTECNICA INDIRIZZATA ALL'AGRICOLTURA SOSTENIBILE ORODJE ZA AGROTEHNIČNO UPRAVLJANJE ZA SPODBUJANJE TRAJNOSTNEGA KMETIJSTVA

Presenza di fitofarmaci e metal(loid)i nelle acque superficiali del
bacino del Rio Bisinta (Friuli Venezia Giulia)

Prisotnost pesticidov in kovin (polkovin) v površinskih vodah porečja Rio
Bisinta (Friuli Venezia Giulia)

Versione/Verzija: N./ Št. 1 (final)

Autore/Avtor:

- Autorità di Bacino Distrettuale delle Alpi Orientali (AWAA)
- Istituto di Scienze della Vita - Scuola Superiore Sant'Anna di Pisa (SSSA)

Data/Datum: 14/02/2022



PODATKI O DOKUMENTU / INFORMAZIONI SUL DOCUMENTO

Delovni sklop	Work package
W.P.3.3	W.P.3.3
Aktivnost	Attività
Att. 11	Att.11
Dosežek	Risultato
Deliverable 1	Deliverable 1
Odgovorni partner za dosežek	Partner responsabile del risultato
PP8	PP8
Avtorji	Autori
Rudy Rossetto	Rudy Rossetto
Luca Sebastiani	Luca Sebastiani
Alessio Lenzini	Alessio Lenzini
Nico Dalla Libera	Nico Dalla Libera
Sara Pasini	Sara Pasini
Alberto Cisotto	Alberto Cisotto
Matteo Bisaglia	Matteo Bisaglia
Andrea Braidot	Andrea Braidot
Naslov dokumenta	Titolo del documento
Prisotnost pesticidov in kovin (polkovin) v površinskih vodah porečja Rio Bisinta (Friuli Venezia Giulia)	Presenza di fitofarmaci e metal(loid)i nelle acque superficiali del bacino del Rio Bisinta (Friuli Venezia Giulia)
Datum	Data
14/02/2022	14/02/2022
Dokument je sestavljen v slovenskem in italijanskem jeziku. V primeru neskladnosti ali dvomov pri tolmačenju prevlada italijanski jezik.	Il presente documento è redatto in italiano e sloveno. In caso di discordanza o di dubbi interpretativi prevale il testo in lingua Italiana.
Vsebina dokumenta ne odraža nujno uradnega stališča Evropske unije.	Il contenuto del presente documento non rispecchia necessariamente le posizioni ufficiali dell'Unione Europea.

Descrizione del progetto

Obiettivo principale del progetto GREVISLIN (progetto finanziato nell'ambito del Programma Interreg V-A Italia-Slovenia 2014-2020) è sviluppare un'area transfrontaliera coesa, integrata e sostenibile con una chiara strategia a lungo termine nella gestione delle infrastrutture verdi, rafforzare la sensibilità e le misure per uno sviluppo transfrontaliero sostenibile. La sfida è stabilire una pianificazione strategica transfrontaliera a lungo termine per sviluppare e tutelare le infrastrutture verdi, monitorare le acque e la biodiversità degli habitat, implementare attività pilota e investimenti per la creazione di infrastrutture verdi in aree NATURA 2000 e sensibilizzare i gruppi target sulla sostenibilità delle risorse idriche, delle aree protette e dei terreni forestali e agricoli.

BUDGET TOTALE: 2.940.032,53€

CONTRIBUTO FESR: 2.499.027,63€

DURATA: 39 mesi

INIZIO: 15.11.2018 - FINE: 14.02.2022

LEAD PARTNER:

Agenzia di sviluppo regionale del Nord Primorska S.r.l. Nova Gorica

PARTNER DI PROGETTO:

Comune di Ajdovščina; Comune di Nova Gorica; Istituto per l'Acqua Sloveno; Agenzia ambientale slovena (ARSO); Istituto agricolo forestale di Nova Gorica; Comune di Postojna; Autorità di bacino distrettuale delle Alpi Orientali; Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia - Direzione Centrale ambiente ed energia - Servizio gestione risorse idriche; Agenzia Regionale per la Protezione dell'ambiente del Friuli Venezia Giulia; Consorzio di Bonifica della Venezia Giulia; Comune di Staranzano; Regione del Veneto; Agenzia Veneta per l'innovazione nel settore primario - Veneto Agricoltura

www.ita-slo.eu/grevislin

Presenza di fitofarmaci e metal(loid)i nelle acque superficiali del bacino del Rio Bisinta (Friuli Venezia Giulia)

Rossetto R. (a), Sebastiani L. (a), Lenzini A. (a), Dalla Libera N. (b), Pasini S. (b), Cisotto A. (b), Bisaglia M. (b), Braidot A. (b)

(a) *Istituto di Scienze della Vita - Scuola Superiore Sant'Anna, Pisa, Italia.*

(b) *Autorità di bacino distrettuale delle Alpi Orientali (AdB AO), Venezia, Italia.*

1. Introduzione

L'inquinamento delle acque dovuto all'uso di pesticidi in agricoltura è attualmente motivo di preoccupazione a livello mondiale. I pesticidi sono necessari per prevenire e combattere diverse erbe infestanti, parassiti e malattie e migliorare la qualità della produzione agricola (Herrero-Hernandez et al., 2021). La loro applicazione può contaminare le risorse idriche, in particolare quelle situate nelle aree agricole intensive (Filho et al., 2010). Un numero crescente di erbicidi, insetticidi e fungicidi è stato rilevato in diversi corsi d'acqua (Cotton et al., 2016; Rousis et al., 2017), alcuni dei quali destinati al consumo umano, per cui la protezione della qualità dell'acqua è oggi oggetto di una legislazione rigorosa. L'Unione Europea ha introdotto rigide direttive a tutela della qualità dell'acqua, prima fra tutte la Direttiva Quadro Acque (2000/60/CE) che con le sue direttive figlie ha fissato criteri e riferimenti per il controllo della qualità delle acque superficiali. Tra queste, la Direttiva 2008/105/CE, aggiornata dalla più recente 2013/39/UE, sugli standard di qualità ambientale, fornisce un dettaglio delle sostanze chimiche da controllare nell'acqua, individuando un elenco di parametri prioritari per circa la metà costituito da pesticidi e loro metaboliti (CE, 2013). In accordo con le disposizioni comunitarie, l'elenco è ulteriormente integrato dalla normativa nazionale (in Italia, D.Lgs. n.152/2006) che prevede il controllo di altre sostanze per le quali sia accertato uno scarico significativo nelle acque, fissando soglie per i pesticidi sia come singoli composti che come pesticidi totali. Per quanto riguarda la presenza di tali prodotti nell'acqua, la concentrazione media annua ammissibile è di $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ per i singoli pesticidi e di $1 \mu\text{g L}^{-1}$ per la somma della concentrazione di pesticidi (quest'ultima

ridotta a $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ per le risorse idriche destinate ad uso potabile, conformemente alle soglie della Direttiva 98/83/CE sulla qualità delle acque destinate al consumo umano) (CE, 1998).

Secondo il rapporto ISPRA (2020), in Italia, sono diminuite le vendite nazionali di prodotti fitosanitari per unità di superficie agricola utilizzata (SAU), passando dai 5.8 kg/ha del 2009 ai 4.3 kg/ha del 2018 (media nazionale). Le regioni che nel 2018 utilizzano quantità di dette sostanze per ettaro di SAU superiori al valore medio nazionale sono: Veneto, Trento, Campania, Emilia-Romagna, Friuli-Venezia Giulia, Bolzano, Sicilia e Piemonte. Tra le sostanze più vendute nel periodo 2016-2018, oltre ai composti inorganici, ci sono, con quantità in media superiori alle 1000 tonnellate/anno: Glyphosate, 1,3 Dicloropropene, Metam-sodium, Mancozeb e Fosetil-alluminio. Questo rapporto rileva la presenza di fitofarmaci nel 77,3% dei 1980 punti di monitoraggio in concentrazioni molto basse (comunemente frazioni di $\mu\text{g/L}$), a testimonianza del massiccio uso di pesticidi di questi anni. Inoltre, diversi studi effettuati in bacini idrografici coltivati a vigneto hanno dimostrato che la maggior parte del rame applicato agli appezzamenti non è immagazzinato nel suolo, suggerendo la presenza di perdite di massa attraverso il reticolo idrografico (Besnard et al. 2001; Rabiet et al., 2015).

In questo contesto, il progetto GREVISLIN INTERREG Italia-Slovenia trova ampia collocazione. Tra le sue principali finalità, infatti, esso contempla lo sviluppo e l'adozione di buone pratiche di gestione ambientale condivise, tra cui quelle orientate ad una migliore gestione dei territori agricoli e alla riduzione del loro impatto sui comparti ambientali. Nel panorama dei diversi work packages (WP) di cui è costituito il progetto GREVISLIN, il presente studio si inquadra all'interno delle attività previste dal WP 3.3. Tali attività prevedono lo sviluppo di un sistema di analisi degli impatti dell'agricoltura, sulla base dei dati ambientali e di uso dei pesticidi, valutando il potenziale effetto delle pratiche agricole sulle acque fluviali e le aree protette connesse.

La Regione del Collio (Friuli Venezia Giulia, Italia Settentrionale) è una regione ad attività agricola estensiva, con aree dedicate principalmente a vigneti e cereali. Il Friuli Venezia Giulia è tra le prime cinque regioni italiane per investimenti per ettaro in agrofarmaci, con un consumo di pesticidi di circa 7 kg ha^{-1} . I vigneti sono l'attività principale in una vasta area del Collio classificata come Denominazione di Origine Controllata (DOC, DM 30/11/2011). In questa zona viticola viene utilizzato un numero

consistente di pesticidi (erbicidi, fungicidi e insetticidi) in quantità diverse a seconda dell'andamento meteo-climatico.

Nel rapporto ISPRA (2020), in Friuli Venezia Giulia la presenza di fitofarmaci nelle acque si evidenzia maggiormente rispetto ad altre regioni. Ciò è messo in relazione proprio alla maggiore capacità analitica e di valutazione sviluppata dall'Arpa del Friuli Venezia Giulia, in particolare attraverso le modalità di realizzazione del piano di monitoraggio. Tale piano ha portato all'intensificazione dei prelievi nei punti più critici, e ad una elevatissima sensibilità della strumentazione e delle metodiche analitiche in uso, tra le migliori in Italia. Le sostanze più comunemente ritrovate sono il Glyphosate (erbicida) ed il suo metabolita AMPA. Nelle aree vitivinicole vi è, comunque, una chiara mancanza di dati di dettaglio sulla presenza e sulla variabilità spazio-temporale di questi composti, sia nelle acque superficiali che in quelle sotterranee. In particolare, non sono disponibili, a conoscenza degli scriventi, studi di dettaglio sulla presenza e distribuzione dei pesticidi in aree vitivinicole del Friuli.

Lo scopo di questo lavoro è stato, quindi, quello di valutare nelle acque superficiali dell'area vitivinicola del Collio (Comune di Cormons) la presenza di fitofarmaci e alcuni metall(oid)i comunemente usati in viticoltura. Ciò ha comportato 9 campagne di monitoraggio durante le quali sono stati monitorati 13 punti di campionamento delle acque superficiali. La qualità delle acque è stata valutata secondo i livelli consentiti dalla normativa UE e nazionale per i composti singoli ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) o totali ($1 \mu\text{g L}^{-1}$), tenendo conto, nel caso di eventuali composti prioritari, degli specifici standard. Tali soglie sono valori medi annui stabiliti, dalle Direttive comunitarie, per i corsi d'acqua identificati come "corpi idrici" in quanto caratterizzati da un bacino idrografico di almeno 10 km^2 o da particolare rilevanza paesaggistico-naturalistica, ma possono comunque essere prese come utile riferimento per indagare la qualità della rete idrografica minore, che di fatto alimenta i corsi d'acqua maggiori. I risultati di questa indagine possono essere utili ad approfondire i meccanismi di generazione e trasporto dei contaminanti nei bacini idrografici e contribuire al miglioramento ed all'introduzione di nuove misure strategiche per garantire la sostenibilità ambientale del settore vitivinicolo.

In quest'ottica, oltre al monitoraggio ambientale, si è scelto di integrare lo studio con una parte di modellazione idrologico-ambientale in grado di valutare sia l'impatto delle attuali pratiche agronomiche che la potenziale efficacia mitigativa di specifiche operazioni di gestione del vigneto (i.e.: terrazzamenti e vegetative filter strips). Lo scopo primario di questa specifica attività è quello di portare dati e

conoscenze a supporto di un utilizzo sempre maggiore ed integrato di tecniche agronomiche che possano migliorare la gestione del vigneto e la loro sostenibilità rispetto alle diverse matrici ambientali.

2. Materiali e metodi

2.1 Area di studio

Le attività di ricerca sono state svolte nel bacino imbrifero del rio Bisinta (Figura 1). Tale area ricade interamente nel Comune di Cormons (circa 7400 abitanti; fonte: Comune di Cormons) ed è compresa nella zona a Denominazione Protetta del Collio Goriziano. Il bacino del rio Bisinta, situato ai piedi del monte Quarin (274 m), dista circa 3 chilometri dal confine con la Slovenia. Il Rio Bisinta fa parte del bacino occidentale dell'Isonzo ed è un affluente del torrente Versa, che ha origine nel distretto del Collio. Il sistema ecologico presenta un clima relativamente mite e suoli con un'elevata capacità di ritenzione idrica, rendendolo favorevole alla crescita di boschi di querce e carpini (Del Favero et al., 1998).

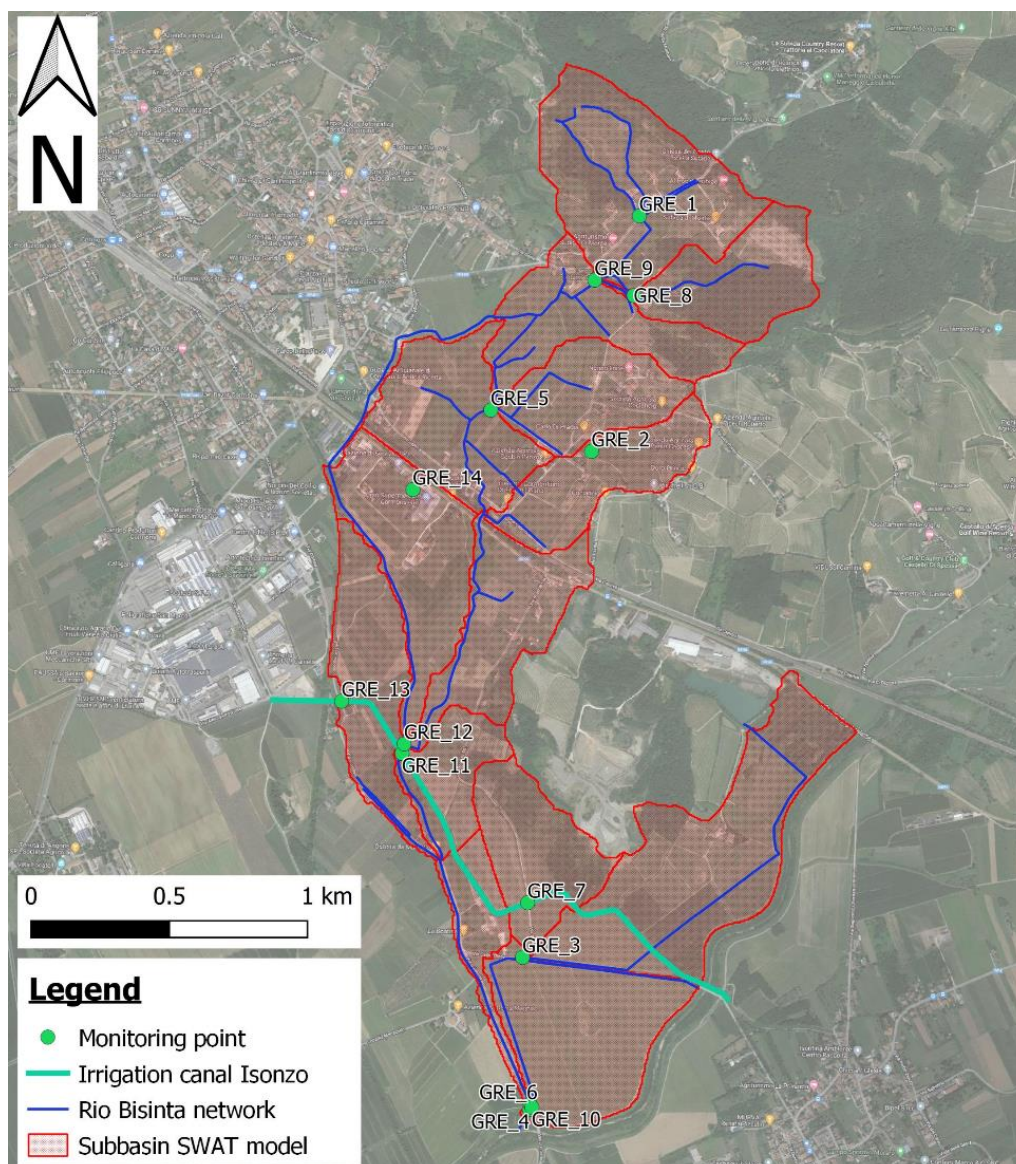


Figura 1 - Inquadramento geografico ed idrografico del dominio di studio. Nella figura sono riportati anche i sottobacini utilizzati per l'attività di modellazione (poligoni rossi trasparenti).

Il comprensorio del Collio è vocato all'agricoltura ed in particolar modo alla viticoltura (Tabella 1). L'area investigata ha un prevalente uso del suolo dedicato alla viticoltura (circa 360 ha), pari a circa il 57% dell'area studio. Le restanti aree sono coperte da boschi di latifoglie e aree urbanizzate (Tabella 1).



Tabella 1 - Uso del suolo nella porzione investigata del bacino del Rio Bisinta.

Uso del suolo	Area del bacino coperta [ha]	Area del bacino coperta [%]
Vigneti	361	57
Sistemi colturali complessi	7	1
Aree urbane/industriali/commerciali	80	13
Foraggiere	55	9
Boschi di latifoglie	120	19
Aree estrattive	15	2

Nel Collio livelli di arenarie si alternano alle marne costituendo un terreno detto “flysch di Cormons”. A elevata vocazione vitivinicola, detto terreno è particolarmente soggetto a fenomeni di erosione. Sui versanti del monte Quarin, dove prevalgono le arenarie, le rocce affiorano o sono coperte solo da uno scarso strato di suolo. L’area è destinata generalmente al bosco. Procedendo dal piede dei rilievi verso la pianura, la quale si estende nel triangolo compreso tra la confluenza dei torrenti Judrio e Versa, i sedimenti argillosi si combinano progressivamente a depositi ghiaiosi.

Il rio Bisinta è inserito in un paesaggio agrario caratterizzato da vigneti che raggiungono le sue sponde. La copertura arborea naturale è estremamente limitata e la vegetazione ripariale è poco sviluppata e in alcuni punti assente. Alcuni tratti del rio corrono lungo la sede stradale. Poiché la vegetazione tampone è limitata, sostanze inquinanti hanno la possibilità di fluire nel rio durante intensi eventi di precipitazione. La vegetazione dell’alveo è caratterizzata da poche macrofite radicate, per lo più canneti (*Phragmites australis*) e tifa (*Typha latifolia*). Il corso d’acqua ha un regime variabile, con portate che variano da pochi L/s (~ 5 L/s) a qualche m³/s (~ 7 m³/s) in piena ordinaria, e portata stimata con tempo di ritorno 50 anni pari a 19.8 m³/s (Studio Causero, 2009). L’alveo del rio Bisinta è costituito prevalentemente da sabbie e ciottoli di dimensioni centimetriche.

Una sintetica descrizione del rio Bisinta si trova all’interno della relazione idraulica prodotta dallo Studio Causero (2009), testo da cui sono estratte le seguenti informazioni. Il rio Bisinta di Cormons si immette nel torrente Versa immediatamente a valle della strada intercomunale di collegamento con l’abitato di Corona, all’altezza della zona agricola denominata Boatina. Il suo bacino, che si estende per complessivi 3.6 km² circa, raccoglie le acque che defluiscono dai due rami di destra e di sinistra, per una lunghezza complessiva dell’asta classificata di 4.2 km circa. Il

ramo di destra raccoglie le acque che si riversano dalle pendici delle colline della località Pradis, dalle propaggini orientali del monte Quarin in località Subida ed in località Croce Alta, nonché dai campi posti immediatamente a lato di viale Roma. Il tratto iniziale scorre a lato della strada sterrata che, alle spalle della Fontana del Faet, si sviluppa nel territorio collinare verso la località Subida. Raggiunta la pianura, all'altezza della Strada Statale di Plessiva, raccoglie le acque del bacino urbano posto alle pendici orientali del monte Quarin per mezzo di un vecchio collettore posto lungo il tratto terminale di via Dante. Centocinquanta metri più a valle, in prossimità di alcune serre, il corso ritorna a cielo aperto, dapprima con una sezione rettangolare rivestita in calcestruzzo e, successivamente all'altezza del rilevato ferroviario della linea Cormons - Redipuglia, con una sezione trapezoidale in terra. Poco prima del sifone realizzato al di sotto del canale di irrigazione del Consorzio di Bonifica della Venezia Giulia, avviene l'immissione artificiale ad angolo retto del ramo orientale.

Il ramo orientale del Rio Bisinta raccoglie le acque provenienti dalla località Pradis, essendo situato in territorio prevalentemente pianeggiante costituito da terreni argillosi. Attraversata la Strada Statale n. 56 scorre nei terreni argillosi della località Bosc di Sot, ove il territorio presenta una leggera pendenza verso l'asta principale che lo attraversa in direzione nord - sud e risulta dotato di una rete idrografica sufficientemente sviluppata. A valle della confluenza tra i due rami il rio prosegue parallelamente alla strada intercomunale diretta a Corona fino a raggiungere il torrente Versa dove si immette, raccolte le acque del canale di bonifica della località Boatina.

Nel periodo oggetto del monitoraggio si sono registrate precipitazioni scarse nei mesi da giugno ad ottobre (Figura 2). L'assenza di dette precipitazioni ha portato ad una estrema riduzione del deflusso superficiale nel reticolo idrografico, fino alla sua scomparsa su alcuni tratti del reticolo (si veda per esempio in Figura 3 le condizioni del letto del Torrente Versa in data 24 Novembre 2021).

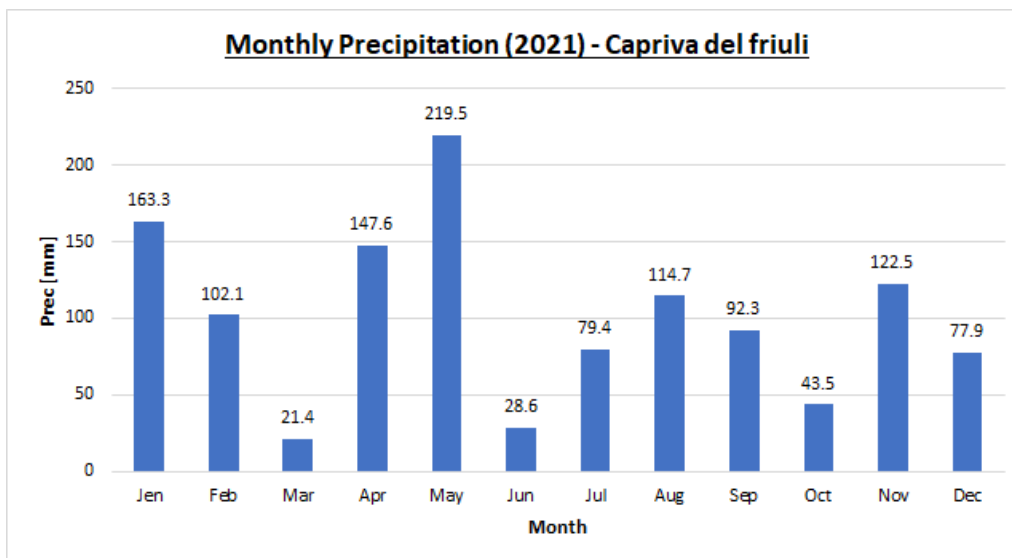


Figura 2 - Andamento mensile delle precipitazioni nell'anno 2021 (dati della stazione meteo Siap/MICROS di Capriva del Friuli, gestita dall'osservatorio meteorologico OSMER, <https://www.osmer.fvg.it/archivio.php?ln=&p=dati>).



Figura 3 - Torrente Versa alla confluenza con il Rio Bisinta in data 24 Novembre 2021.

2.2 Monitoraggio idrologico/idrochimico e procedure di campionamento

Per raggiungere gli obiettivi del presente studio, sono state svolte attività di monitoraggio idrologico ed idrochimico, in particolare:

- osservazioni sul reticolo idrografico;
- misure correntometriche e osservazioni sulle portate fluenti;
- acquisizione di parametri chimico fisici;
- campionamento acque per analisi chimiche (53 campioni di acqua superficiale e 2 campioni di acqua sotterranea);
- analisi chimico fisiche su principi attivi fitofarmaceutici e metall(oi)di.

Dette attività sono dettagliate nei paragrafi successivi.

Nel periodo della ricerca sono state svolte 9 campagne di monitoraggio (nel periodo compreso tra marzo e dicembre 2021) e sono stati raccolti 53 campioni di acqua. Per quanto riguarda le analisi dei fitofarmaci (multiresiduo), poiché due campioni sono stati raccolti in doppio, sono stati analizzati unicamente un totale di 51 campioni. Per quanto riguarda metalli e metalloidi e pesticidi polari anionici sono stati analizzati 53 campioni unici. Di questi campioni 48 sono stati raccolti nel reticolo idraulico del bacino del rio Bisinta, 3 campioni dal canale irriguo della pianura isontina e 2 campioni di acque sotterranee. Durante ogni campagna sono state eseguite osservazioni su un minimo di 4 punti. La Tabella 2 riporta le date di monitoraggio ed i punti ai quali sono stati prelevati campioni per l'effettuazione di analisi in laboratorio.

Tabella 2 - Punti ai quali sono stati effettuati monitoraggi e prelievi di campioni. X: punto campionato; 0: punto non campionato.

Date/Id Sample	GRE_1	GRE_2	GRE_3	GRE_4	GRE_5	GRE_6	GRE_13	GRE_14	GRE_20
17/03/2021	x	x	x	x	0	0	0	0	0
11/05/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0
25/05/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0
11/06/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0
22/06/2021	x	0	x	x	x	x	x	0	0
17/09/2021	x	x	x	x	x	0	0	0	0
21-22/10/2021	x	x	x	x	x	0	x	x	0
23/11/2021	x	x	x	x	x	0	0	x	x
07/12/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0

I punti di monitoraggio sono stati selezionati al fine di ottenere informazioni sul carico di inquinanti provenienti da diverse porzioni del bacino del rio Bisinta. La Tabella 3 presenta una descrizione sintetica dei punti di campionamento. Sono state, inoltre, effettuate osservazioni su un numero ulteriore di punti (si veda la Figura 1) al fine di ottenere informazioni sulla presenza di sorgenti di acqua esterne al bacino (es. canale irriguo, Figura 4) da considerare in miscela con le acque del rio Bisinta.



Figura 4 - Canale irriguo del Consorzio di Bonifica della Venezia Giulia che attraversa il bacino del rio Bisinta. Il canale trasporta l'acqua dall'asta del vicino Isonzo alle zone agricole nei dintorni di Cormons.

Per ogni punto di campionamento sono stati monitorati in alveo con sonda multiparametrica (Figura 5a) i seguenti parametri chimico-fisici: Temperatura, Conducibilità Elettrica, pH, Ossigeno disciolto e Potenziale Redox. Inoltre, si sono effettuate delle osservazioni dirette sui deflussi o sono state determinate le portate in alveo attraverso misure di velocità di deflusso dell'acqua con correntometro ADC (Figura 5b).



Figura 5 - A) monitoraggio dei parametri chimico fisici nel ramo principale del rio Bisinta (punto GRE_5). B) Esecuzione di misura di portata in un ramo affluente del rio Bisinta (punto GRE_3). C) Campionamento dell'acqua per la valutazione dei fitosanitari (punto GRE_3).

Per la scelta dei principi attivi da ricercare si è proceduto a:

- effettuare una revisione di letteratura circa gli studi sulla valutazione della presenza di pesticidi nelle aree vitivinicole in Italia ed in Europa meridionale (i.e. Zambito et al. 2020; Herrero-Hernández et al. 2017; Rabiet et al. 2017);
- consultare tecnici agronomi con esperienza lavorativa nel settore vitivinicolo nel dominio di studio;
- consultare tecnici di ARPAFVG, i quali hanno offerto una analisi ragionata dei dati in loro possesso, tenendo in considerazione anche le norme tecniche

attuative del Disciplinare di gestione integrata dei vigneti dell'area del Collio friulano (ERSA 2020);

- d) svolgere in occasione del primo campionamento (17/03/2021) un monitoraggio ad ampio spettro dedicato alla ricerca di più di 439 principi attivi fitofarmaceutici.

Tabella 3 - Punti ai quali sono stati effettuati monitoraggi e prelievi di campioni.

ID punto	Descrizione	N. campioni totali
GRE_1	Punto nella parte apicale del bacino, in piccolo Rio - drenante aziende a conduzione biologica	10
GRE_2	Punto nella parte apicale del bacino, in piccolo Rio - drenante aziende a conduzione integrata/convenzionale	8
GRE_3	Punto nella parte terminale del bacino, in piccolo Rio - drenante aziende a conduzione quasi-biologica e una seconda area del bacino	9
GRE_4	Punto sul Rio Bisinta alla confluenza tra Rio Bisinta e Fiume Versa	10
GRE_5	Punto sul Rio Bisinta nella parte centrale agricola del bacino	8
GRE_6	Punto sul Rio Bisinta precedente alla confluenza con il ramo proveniente dal canale del punto GRE_3	5
GRE_13	Punto di prelievo sul canale irriguo	2
GRE_14	Acqua sotterranea	2
GRE_20	Punto di prelievo sul canale irriguo presso sifone al punto di incontro con Rio Bisinta	1

I campioni di acqua sono stati raccolti in 10 giornate nelle nove campagne di monitoraggio. Generalmente, si è raccolto un campione composito ad ogni punto, costituito da due aliquote approssimativamente di 0.5 L cadauna, con un intervallo tra il prelievo di un'aliquota e l'altra di circa due ore. Nei casi di minimo deflusso o di deflusso influenzato da eventi di pioggia si è raccolto un litro di acqua in un singolo momento. I campioni sono stati raccolti e conservati in:

- bottiglie di vetro scuro da 1 L per l'analisi dei fitofarmaci (campione tal quale);
- flaconi di polipropilene (PP) da 1 L per i pesticidi polari anionici (glyphosate e AMPA, glufosinate ammonio e MPP; campione tal quale);
- flaconi in polietilene da 100 ml per metalli e metalloidi (campione acidificato con 1% HNO₃).

Le analisi del multiresiduo sono state eseguite in laboratorio esterno, mentre presso i laboratori dell'Istituto di Scienze della Vita della Scuola Superiore Sant'Anna sono state eseguite le analisi su glyphosate, AMPA, glufosinate ammonio e MPP e ferro,

manganese e rame. Alla fine di ogni giornata di campionamento i campioni sono stati portati in laboratorio (refrigerati a 4°C) per essere analizzati nel tempo massimo di dieci giorni, oppure conservati in frigorifero a 4°C (campioni acidificati) o in cella a -18°C (campioni per analisi di pesticidi polari anionici) in attesa delle analisi.

2.3 Analisi chimiche

2.3.1 Analisi del Ferro, Manganese e Rame

Le concentrazioni di ferro (Fe), manganese (Mn) e rame (Cu) sono state determinate su campioni nella matrice liquida. Per le analisi si è utilizzato uno spettrometro a emissione di plasma atomico a microonde (*Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer*, 4210 MP-AES, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Sono stati preparati standard di calibrazione multi-elemento per determinazioni di Ferro (Fe), Manganese (Mn) e Rame (Cu). Tutti gli standard sono stati preparati in HNO₃ al 1% (v/v) mezzo e diluito con Milli-Q H₂O.

2.3.2 Analisi prodotti fitosanitari

Per l'analisi dei prodotti fitosanitari (ad esclusione dei pesticidi polari anionici) è stato utilizzato il metodo APAT CNR IRSA 5060 Man 29 2003 in acque destinate al consumo umano, minerali, sotterranee, superficiali. Il metodo è applicabile ad acque destinate al consumo umano, minerali, sotterranee, superficiali con un contenuto dei singoli analiti superiore al limite di quantificazione (LOQ), pari a 0.01µg/l. Il reporting limit (RL) dei singoli è uguale al limite di quantificazione ed è pari a 0.01 µg/L. Il metodo prevede una fase preliminare di estrazione per la quale viene utilizzata la tecnica di estrazione liquido/liquido. L'estratto ottenuto viene ridotto a piccolo volume e sottoposto alla successiva analisi strumentale. Durante e dopo la fase di estrazione vengono aggiunti al campione surrogati e standard interni, che permetteranno di valutare l'efficienza di estrazione ed eventuali interferenze di matrice. Per la determinazione analitica vengono utilizzate due diverse tecniche, a seconda delle caratteristiche chimico-fisiche del principio attivo. Nel dettaglio vengono utilizzati Gascromatografi accoppiati ad uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo (GC-MS/MS) e/o Cromatografi liquidi ad alta prestazione accoppiato ad uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo (HPLCMS/MS) con interfaccia elettrospray (ESI). Nel caso dell'analisi gascromatografica per la quantificazione dei singoli analiti si utilizza la tecnica dello standard interno.

2.3.3 Analisi di glyphosate, AMPA, glufosinate ammonio e MPP

Per la determinazione del contenuto di glyphosate, AMPA, glufosinate ammonio e MPP è stata utilizzata la metodologia descritta nel seguente paragrafo. Nella matrice liquida sono state eseguite analisi quantitative mirate alla quantificazione dei pesticidi sopra menzionati mediante LC-MS/MS utilizzando uno spettrometro di massa Sciex 5500 QTrap+ (AB Sciex LLC, Framingham, MA, USA), dotato di una sorgente spray ionica Turbo V e accoppiata a un sistema ExionLC AC di Shimadzu (Shimadzu Corporation, Kyoto, Giappone), composto da ExionLC Controller, Degasser, Tray, Autosampler e 2 pompe ExionLC AC.

La separazione cromatografica è stata eseguita su una colonna Venusil HILIC 100x2,1 3um (Phenomenex). È stato applicato un gradiente di eluizione con acetonitrile acidificato con 0.1% di acido formico (solvente A) e acqua acidificata con 0.1% di acido formico (solvente B). Il gradiente di eluizione consisteva in 0.0-1.0 min, A 5%; 1.0-7.0 min, A 5-90%; 7.0-10.0 min, A 95%; seguito da 5 minuti di equilibratura (A 5%). La temperatura del forno della colonna è stata impostata a 40 °C, con un flusso di eluizione di 400 $\mu\text{L min}^{-1}$ e il volume di iniezione pari a 20 μL .

Le analisi MS/MS sono state eseguite in modalità elettro-spray a ioni negativi utilizzando azoto come gas di collisione e i seguenti parametri della sorgente di funzionamento: tipo di sorgente, turbo spray; gas nebulizzatore (GS1) 60 (unità arbitrarie); turbogas (GS2) 60 (unità arbitrarie); curtain gas (CUR) 20 (unità arbitrarie); temperatura (TEM) 500 °C; tensione dello spray ionico (IS) -4500 V, potenziale di ingresso (EP) 10 V. I parametri del composto, il potenziale di declustering (DP), l'energia di collisione (CE), il potenziale di uscita della cella di collisione (CXP) sono stati regolati per il monitoraggio delle transizioni per la reazione specifica per ciascun componente. I parametri analitici sono stati ottimizzati per infusione di una soluzione standard di ciascun pesticida (1 mg L⁻¹ in metanolo/acqua (1:1, ml: ml)) direttamente nella sorgente a una portata di 0,01 ml min⁻¹.

2.4 Modello idrologico

Congiuntamente alle analisi descritte poc'anzi, all'interno del progetto si è scelto di avvalersi di un modello numerico capace di valutare il potenziale impatto della distribuzione dei fitofarmaci nei vigneti, e l'efficacia dell'applicazione di operazioni mitigative come i Vegetative Filter Strips (VFS) in conformazione "Edge-of-Field". Per la costituzione del modello si è scelto di utilizzare il codice SWAT (Neitsch et al.

2009) nella sua interfaccia grafica QSWAT, disponibile come plug-in open-source per il software GIS QGIS (QGIS.org 2022). SWAT (Soil and Water Assessment Tool) è un codice fisicamente basato che consente di modellare il processo di trasformazione afflussi-deflussi e il relativo trasporto, dal suolo alle acque (superficiali e sotterranee), di sedimenti, nutrienti (N e P) e composti chimici (fitosanitari ed erbicidi). Viste le sue caratteristiche, SWAT consente di valutare e prevedere i potenziali impatti sulla qualità di suolo e acque nel medio - lungo periodo, in relazione a modifiche dell'utilizzo del suolo e l'applicazione di specifiche pratiche agronomiche (Malagò et al. 2017, 2019; Potter and Hiatt et al. 2009).

Per realizzare il modello è necessario avere accesso ad una serie di dati di input, previa omogeneizzazione e formattazione secondo gli standard di input voluti dal codice. I dati utilizzati per l'area studio sono i seguenti:

- Modello digitale del terreno (DTM) con risoluzione a 5m prodotto dal Dipartimento di Protezione Civile della regione Friuli-Venezia-Giulia (FVG) e disponibile nel geoportale regionale (IRDAT 2021);
- Carta dei suoli e loro parametri pedologici prodotta da ERSa FVG (Agenzia Regionale per lo Sviluppo Rurale, Michelutti et al. 2006);
- Carta dell'utilizzo del suolo redatta nel contesto del progetto MOLAND della Regione FVG (Ispra 2000). Tale tematismo è stato ulteriormente aggiornato basandosi su ricognizioni di campo e studio delle più recenti immagini satellitari dell'area;
- Serie storiche dei dati meteo-climatici ottenute dalle stazioni presenti nell'intorno dell'area studio per il periodo 2010 - 2020, disponibili nei database dell'OSMER (Osservatorio Meteorologico Regionale del FVG);
- Dati di distribuzione dei fitofarmaci ed erbicidi nei vigneti, provenienti dalle norme tecniche attuative del Disciplinare di gestione integrata dei vigneti dell'area del Collio friulano (ERSa 2020).

Per ulteriori approfondimenti riguardo alle equazioni utilizzate dal codice per simulare i processi ambientali e la descrizione dei dati e parametri di input si rimanda al manuale teorico (Neitsch et al. 2009) e di descrizione degli input/output (Arnold et al. 2012), nonché al manuale dell'interfaccia QSWAT3 (Dile et al. 2020).

3. Risultati

Il reticolo idraulico del rio Bisinta si è dimostrato alquanto complesso e sono state necessarie analisi congiunte dei deflussi e dei parametri chimico fisici di base per comprendere i rapporti di contribuzione al deflusso dei diversi rami. Si è inoltre identificata la presenza di perdite di acqua dal canale irriguo, sia nella zona del sifone, sia lungo il tracciato del canale. Tali perdite contribuiscono alla portata del rio Bisinta.

3.1 I risultati dello screening dei composti fitofarmaci

Nel primo campionamento, effettuato in data 17/03/2021, sono stati ricercati 439 composti. Tale campionamento è stato effettuato in un periodo in cui i vigneti sono ancora in quiescenza, e le aziende non avevano ancora iniziato l'utilizzo di fitofarmaci. In tale monitoraggio sono stati determinati tredici principi attivi (in sfondo arancio nella Tabella 4), incluso l'erbicida glyphosate, discusso nella sezione successiva, mentre durante l'intero monitoraggio sono stati determinati 30 principi attivi (Tabella 4).

In totale sono stati determinati 25 anticrittogamici, 5 erbicidi, 2 insetticidi e un antiossidante. Si tratta di composti tutti classificabili, dal punto di vista normativo (D.lgs 152/2006, Allegato 1 - Parte terza), come pesticidi singoli, per i quali assumere il riferimento di 0.1 µg/L (1 µg/L come pesticidi totali). Di questi si sono riscontrati più frequentemente nelle acque (determinazione in più del 30% dei campioni): Dimethomorph, Boscalid e Metalaxyl. Dei principi attivi individuati, ben cinque (escluso il glyphosate che sarà discusso al paragrafo successivo) sono stati determinati almeno una volta in concentrazioni superiori a 0.1 µg/L (Boscalid, Dimethomorph, Metalaxyl, Metolachlor, Trifloxystrobin). Il Dimetomorph è stato determinato anche in concentrazioni superiori a 1 µg/L. La somma delle concentrazioni dei pesticidi determinati è superiore a 1 µg/L, nel 8% dei campioni. Tuttavia, è da rilevare che detti valori sono da restringere a campioni prelevati nel periodo tardo primaverile/estivo, per cui in tale periodo la frequenza passa al valore del 15%. Il grafico di Figura 6 presenta l'andamento nel tempo delle concentrazioni di Dimethomorph e Boscalid alla sezione di chiusura del bacino del rio Bisinta (Figura 6).



Tabella 4 - Elenco dei principi attivi determinati nelle acque superficiali del bacino del rio Bisinta (concentrazioni in µg/L; LOQ=0.010 µg/L, tranne che per Glyphosate uguale a 0.05 µg/L). In rosso i 13 principi attivi rilevati fin dal primo monitoraggio, precedente all'inizio dei trattamenti fitosanitari.

Chemical	Action	% samples [C]>LOQ	% samples [C]>0.1 µg/L	% samples [C]>1.0 µg/L
Azoxystrobin	Fungicide	14	0	0
Benalaxyl	Fungicide	0	0	0
Benomyl-Carbendazim	Fungicide	0	0	0
Boscalid	Fungicide	51	4	0
Cycloxydim	Herbicide	4	0	0
Chlorantraniliprole	Inseticide	2	0	0
Cyprodinil	Fungicide	6	0	0
Difenoconazole	Fungicide	2	0	0
Diphenylamine	Antioxidant	6	0	0
Dimethoate	Inseticide	2	0	0
Dimethomorph	Fungicide	65	27	3
Fenbuconazole	Fungicide	6	0	0
Fenpropimorph	Fungicide	0	0	0
Fluopicolide	Fungicide	2	0	0
Fluxapyroxad	Fungicide	2	0	0
Glyphosate	Herbicide	8	2	1
Metalaxyl	Fungicide	33	6	0
Metolachlor	Herbicide	8	4	0
Metrafenone	Fungicide	0	0	0
Metribuzin	Herbicide	4	0	0
Myclobutanil	Fungicide	10	0	0
Penconazole	Fungicide	8	0	0
Pyriproxyfen	Inseticide	2	0	0
Procymidone	Fungicide	0	0	0
Pyrimethanil	Fungicide	0	0	0
Spiroxamine	Fungicide	2	0	0
Tebuconazole	Fungicide	2	0	0
Tetraconazole	Fungicide	12	0	0
Trifloxystrobin	Fungicide	6	2	0
Zoxamide	Fungicide	0	0	0

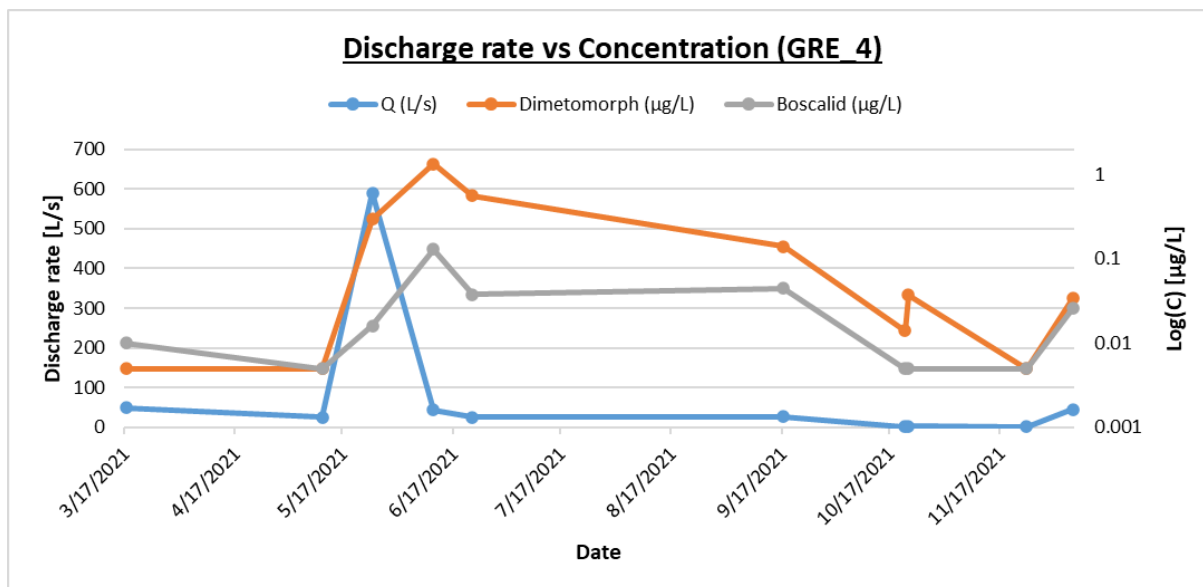


Figura 6 - Portata e concentrazioni di Dimethomorph e Boscalid alla sezione di chiusura del bacino del rio Bisinta (punto GRE_4).

Nelle acque sotterranee è stato determinato una sola volta (su due campionamenti) esclusivamente il fungicida Dimethomorph. Nei tre campioni prelevati, nessun principio attivo è stato determinato nelle acque del canale irriguo.

3.2 Pesticidi polari anionici

Nelle acque superficiali monitorate sono stati analizzati pesticidi polari anionici quali Glyphosate, AMPA, Glufosinate ammonio e MPP. La Tabella 5 riporta sinteticamente i risultati delle analisi effettuate. Il composto Glyphosate (erbicida) è riscontrato con una frequenza del 40% con concentrazioni superiori al LOQ, in 10 campioni con concentrazione superiore a 0.1 µg/L ed in 2 campioni con concentrazioni superiori a 1 µg/L. In 20 campioni (su 50) è determinato in concentrazioni inferiori al limite di deteazione. AMPA, metabolita del Glyphosate, è stato determinato in tutti i campioni analizzati ed è riscontrato con una frequenza del 58% con concentrazioni superiori al LOQ, in 20 campioni con concentrazione superiore a 0.1 µg/L ed in 1 campioni con concentrazioni superiori a 1 µg/L.

Tabella 5 - Valori della concentrazione, espressi in $\mu\text{g/L}$, per Glyphosate, AMPA, glufosinate ammonio e MPP (concentrazioni in $\mu\text{g/L}$) nelle acque superficiali ($\text{LOQ}=0.05 \mu\text{g/L}$).

Chemical	Min	Max	Average	St.Dev.	% samples >LOQ	n.samples C>0.1	n.samples C>1
Glyphosate	<LOQ	1.57	0.18	0.36	40%	10	2
AMPA	<LOQ	0.55	0.11	0.12	58%	20	1

Nei due campioni di acque sotterranee e nei tre campioni prelevati dal canale irriguo della pianura isontina analizzati, questi composti non sono stati rilevati in concentrazioni apprezzabili.

3.3 Metall(oid)i

Nelle acque superficiali monitorate sono stati analizzati Ferro, Manganese e Rame. La Tabella 6 riporta sinteticamente i risultati delle analisi effettuate. I dati del monitoraggio di settembre non sono stati considerati nella media e nella deviazione standard per Fe e Mn. In tale occasione si sono campionate acque superficiali con elevatissime concentrazioni dei due metalli. Per tale motivo tali dati sono riportati come valori massimi (*outliers*, * in tabella 6), ma non considerati nel calcolo della media e della deviazione standard.

Nei due campioni di acque sotterranee e nei tre campioni prelevati dal canale irriguo della pianura isontina, Fe e Mn sono rilevati in basse concentrazioni, mentre Cu presenta concentrazioni minori del LOQ.

*Tabella 6 - Valori della concentrazione espressi in $\mu\text{g/L}$ per Ferro, Manganese e Rame nelle acque superficiali. Il simbolo * sta ad indicare che i valori corrispondono a degli outliers.*

Chemical	Min	Max	Average	St.Dev	% samples C>LOQ
Fe	19.93	18154.35*	849.00	658.90	100
Mn	2.4	1356.18*	3.68	1.42	100
Cu	<LOQ	21.2	5.66	4.6	54

3.4 Modello SWAT

Il modello SWAT è stato costruito con l'intento di valutare la potenziale efficacia dei VFS nel ridurre i carichi di pesticidi e nutrienti (nitrati e fosfati) che possono passare dal terreno al reticolo idrografico tramite il fenomeno di runoff. Nel contesto del Rio Bisinta, l'applicazione dei VFS è stata messa in relazione alla gestione del vigneto che mediamente viene applicata dai viticoltori nell'area studio (scenario "base"). A questo scopo, il modello SWAT, appositamente calibrato per una realistica riproduzione della trasformazione afflussi-deflussi nel bacino ($NSE = 0.74$, $R^2 = 0.80$, $nRMSE = 5.40\%$, $RSR = 0.51$ e $PBIAS = 17.8\%$), è stato configurato secondo diversi scenari di applicazione dei VFS (Tabella 7).

Tabella 7 - Elenco degli scenari simulati in SWAT e relativa descrizione sintetica.

Scenario	Descrizione
Base	Nessuna applicazione di terrazzamenti o VFS
Terrace	Applicazione solo dei terrazzamenti per pendenze > 10%
VFS_1m	Applicazione di terrazzamenti e VFS di larghezza pari a 1m
VFS_2m	Applicazione di terrazzamenti e VFS di larghezza pari a 2m
VFS_4m	Applicazione di terrazzamenti e VFS di larghezza pari a 4m
VFS_10m	Applicazione di terrazzamenti e VFS di larghezza pari a 10m
VFS_20m	Applicazione di terrazzamenti e VFS di larghezza pari a 20m

Ognuno di questi scenari simula il funzionamento del VFS in relazione alla sua larghezza e alla concomitante realizzazione di terrazzamenti nelle zone impervie (pendenza del terreno > 10%). La larghezza del VFS parte da un valore minimo accettabile di 1m fino ad arrivare a 20m, estensione massima poco plausibile nel territorio in studio. Come è possibile osservare nella Figura 7, l'utilizzo dei VFS permette una riduzione dei carichi (kg/ha) di pesticidi, dilavati dal terreno durante il runoff, tra il 40% e il 90% rispetto ad una gestione del vigneto "base" (nessun terrazzamento o VFS). Aumentando la dimensione della larghezza del VFS è ben chiaro come si possano ottenere effetti mitigativi maggiori; tuttavia, anche solo con una larghezza di 2m l'efficacia di riduzione può raggiungere valori tra il 60% - 70%.

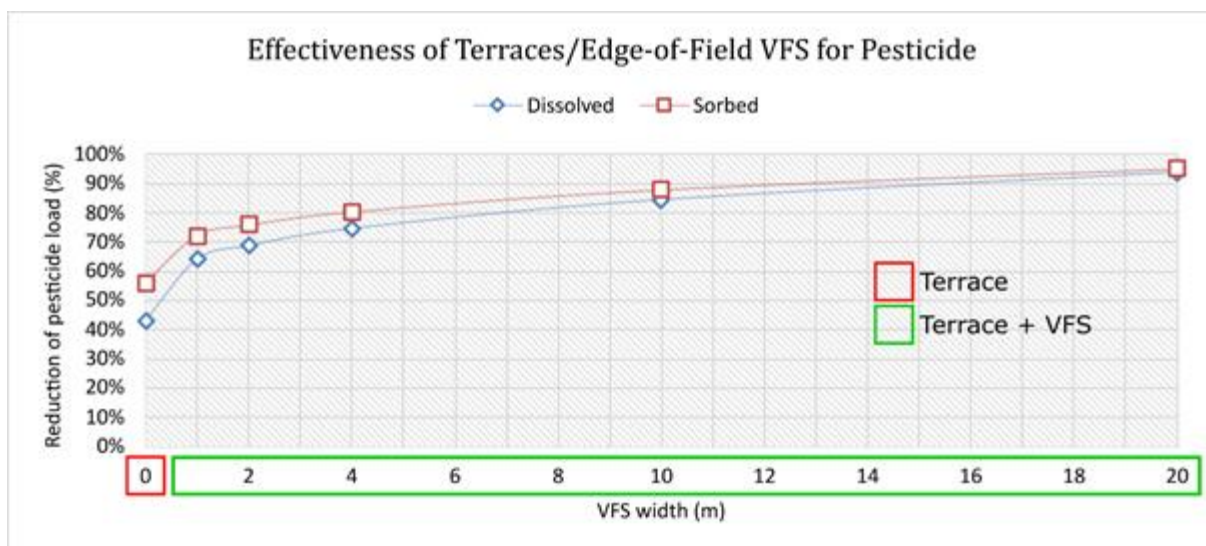


Figura 7 - Curve di riduzione dei carichi di pesticida (mg/ha) in funzione dell'applicazione o meno dei VFS e della larghezza degli stessi. La riduzione (%) dei carichi che passano dal terreno al reticolo idrografico è riferita allo scenario "Base" in cui non vengono applicati né terrazzamenti né VFS.

L'effetto mitigativo derivante dall'applicazione di operazioni di gestione del vigneto, come terrazzamenti e VFS, risulta molto importante anche per la riduzione dei carichi di nutrienti (N e P) e sedimenti che derivano dall'erosione del suolo dovuta al runoff. La Figura 8 mostra, a livello di sottobacino sotteso al singolo corpo idrico (tratti di reticolo idrografico con caratteristiche omogenee), come i carichi si riducono sensibilmente passando da una gestione "base" (scenario "base") all'utilizzo di terrazzamenti e/o VFS. Nello specifico, l'utilizzo di un semplice VFS con larghezza di 2m, accoppiato con terrazzamenti nelle zone impervie, si riflette in una riduzione media del 75% per quanto riguarda il nutriente N e di circa il 65% per i sedimenti trasportati nel reticolo.

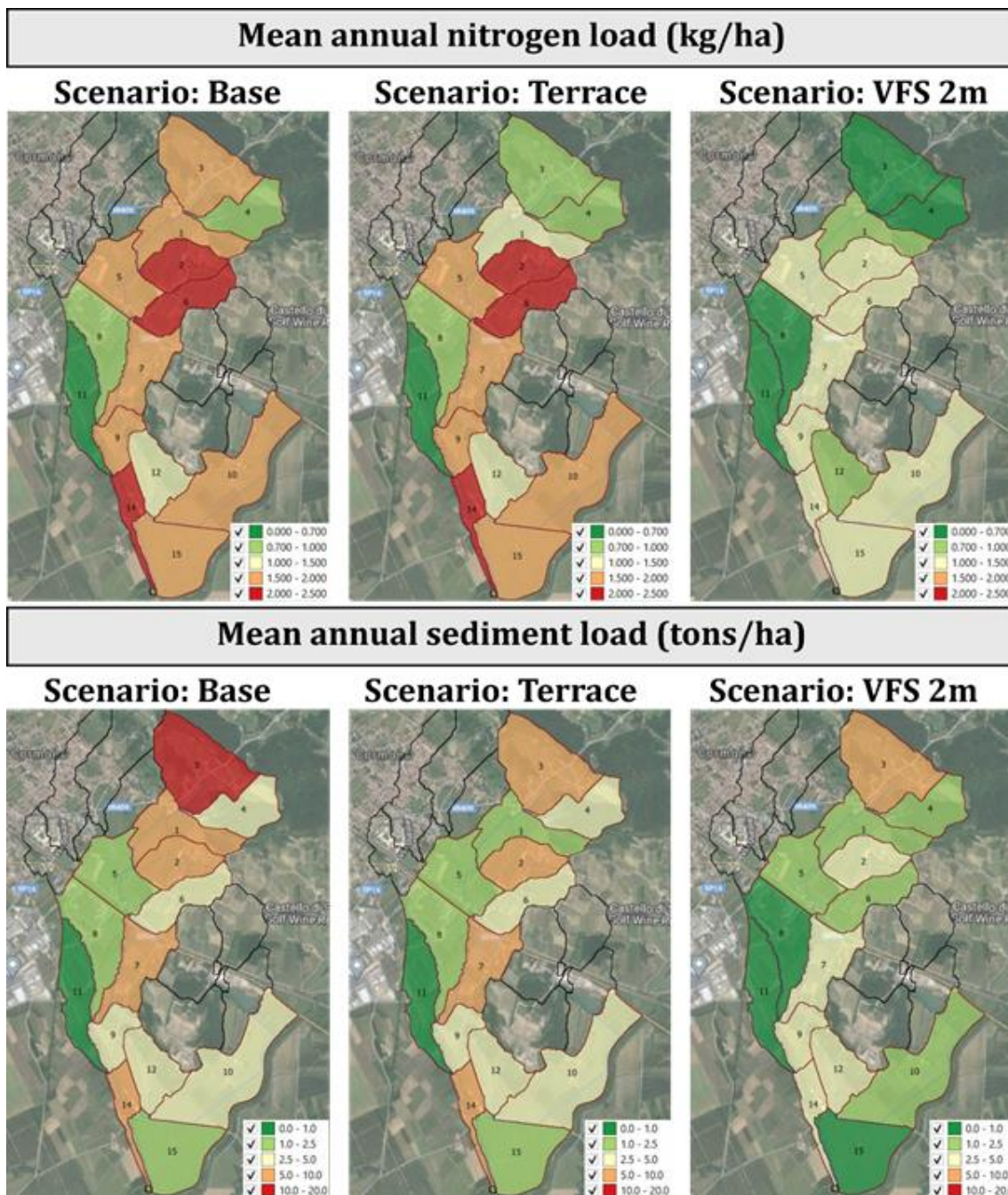


Figura 8 - Evoluzione dei carichi medi annui di azoto (N) e sedimento a scala di sottobacino, in relazione alla gestione del vigneto per gli scenari "base", "terrace" e "VFS_2m" descritti nella tabella 7.

4. Discussione e Conclusioni

Nell'area investigata si è determinata la presenza di un ampio numero di fitofarmaci (25 anticrittogamici, 5 erbicidi, 2 insetticidi ed un antiossidante) nelle acque del reticolo idraulico del rio Bisinta. Le sostanze determinate sono in linea con le colture in atto ed in particolare con la conduzione dei vigneti. Alcune di queste sostanze sono presenti in tracce (concentrazioni nell'ordine di alcune decine di ng/L) ed in pochi campionamenti. Altre, nei periodi indicati, presentano frequenze di ritrovamento elevate (Glyphosate, AMPA, Dimethomorph, Boscalid, Metalaxyl). Nell'area di studio l'erbicida glyphosate è utilizzato diffusamente, come testimoniato dai risultati delle analisi e dalla diffusa presenza del suo metabolita AMPA. Questi risultati sono in linea con la frequenza di rilevamento a livello nazionale. Di fatto questi 5 composti risultano nella lista delle sostanze più trovate nelle acque superficiali in Italia, pur non risultando tutte tra le sostanze più ricercate (ISPRA, 2020).

La maggior parte dei composti è stata determinata a partire dal periodo tardo primaverile fino alla fine dell'estate, in linea con l'utilizzo agronomico di gran parte di essi. La somma delle concentrazioni dei pesticidi determinati è superiore a 1 µg/L, nel 8% dei campioni e nel 15% dei campioni considerando solo i campioni prelevati nel periodo tardo primaverile/estivo. Tuttavia, il ritrovamento di principi attivi sia in periodi precedenti a quelli di utilizzo (13 principi attivi determinati nelle acque superficiali nel periodo di quiescenza della vite) ed in periodi di assenza di precipitazioni fa ritenere plausibile l'immagazzinamento dei principi attivi nel suolo ed il loro lento drenaggio e successiva esfiltrazione nel reticolo. La presenza, invece, di elevate concentrazioni in alcuni campioni, prelevati durante il periodo di applicazione, relativi ad eventi di pioggia, dimostra la necessità di migliori processi e tempi di applicazione anche in relazione all'utilizzo di servizi meteo-climatici che permettano di evitare l'utilizzo in prossimità di potenziale dilavamento.

Nel merito dei principi attivi rilevati in concentrazioni maggiori oltre che con maggiore frequenza (Metalaxyl e Dimethomorph), si verifica, inoltre, congruenza con quanto rilevato da ARPA Friuli Venezia Giulia (ARPA FVG 2021) nel monitoraggio ambientale periodico del torrente Versa. Tali composti si ritrovano, infatti, in concentrazioni medie annue critiche anche in tale corso d'acqua, contribuendo a determinarne una qualità ecologica non buona.

I valori dei metal(loid)i determinati sono consistenti con i valori determinati nelle acque superficiali per Fe e Mn, mentre per Cu i valori di concentrazione determinati

sono tipici per le aree estensivamente dedicate alla viticoltura (Rabiet et al., 2015). Analisi sulla presenza di Cu in pesci (Barbo balcanico, *Barbus balcanicus*) in un'area prossima a quella di questo studio (Rio Barbucina affluente del torrente Versa; Pastorino et al., 2021) hanno dimostrato come questo elemento sia un fattore di stress e come la fauna fornisca una risposta di tipo biochimico a tale stress. La presenza di Rame in soluzione nelle acque pone problematiche da affrontare per il mantenimento della qualità dell'ecosistema, come anche testimoniato da studi svolti in aree adiacenti a quella di questo studio.

Nell'area sono già evidenziati, da studi recenti (Pastorino, 2021), fenomeni di stress sulla fauna acquatica. È, pertanto, necessario, oltre ad approfondire la presenza (in particolare di metaboliti) e i processi di contaminazione delle acque superficiali (e sotterranee, vista la presenza di Dimethomorph) da parte dei fitofarmaci utilizzati in viticoltura, la possibilità di realizzare azioni in grado di ridurre in primis l'utilizzo di queste sostanze e quindi, una volta utilizzate, ridurre il trasporto al reticolo idraulico e più in generale all'ecosistema acquatico.

In questa direzione, i risultati dell'attività modellistica portano informazioni utili nella definizione/aggiornamento di piani e/o protocolli di gestione delle aree coltivate. Per esempio, l'utilizzo sistematico dei VFS, anche con dimensioni ridotte, si è dimostrato realmente efficace nel ridurre i quantitativi di fitofarmaci che possono defluire superficialmente dal suolo al reticolo idrografico. In accordo con quanto ottenuto dai risultati delle attività di monitoraggio e la necessità di progredire verso un'agricoltura sostenibile e rispettosa della qualità degli ecosistemi fluviali, l'introduzione di attività modellistiche nel processo di pianificazione ambientale potrebbe essere un valido strumento di supporto e per lo sviluppo di strategie green efficienti.

5. Ringraziamenti

Si ringrazia il Consorzio di Bonifica della Venezia Giulia ed i colleghi del Servizio Gestione Risorse Idriche della Regione Friuli Venezia Giulia per il supporto al monitoraggio idrometrico e la realizzazione della scala delle portate. Infine, Siun ringraziamento va all'ing. Anna Malagò dell'European Commission - Joint Research Center (JRC) per il supporto tecnico-operativo fornito nelle fasi iniziali di sviluppo del modello SWAT e le redditizie discussioni riguardo la corretta implementazione dei Vegetative Filter Strips.

6. Bibliografia

Arnold J.G., Kiniry J.R., Srinivasan R., Williams J.R., Haney E.B., Neitsch S.L. (2012). Input/Output Documentation. Texas Water Resources Institute, TR-439.

ARPA FVG (2021). Stato Ambientale dei corpi idrici 2014-2019. Schede fiumi. http://www.arpa.fvg.it/cms/tema/acqua/acque-superficiali-interne/Stato_Ambientale_Fiumi/Classificazione-2014-2019.html.

Besnard E, Chenu C, Robert M (2001) Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in champagne vineyard soils. Environ Pollut 112:329-337. doi:10. 1016/S0269-7491(00)00151-2.

Cotton, J., Leroux, F., Broudin, S., Poirel, M., Corman, B., Junot, C., Ducruix, C. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of more than 500 pesticides and drugs in water based on on-line and liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (2016) Water Research, 104, pp. 20-27. www.elsevier.com/locate/watres doi: 10.1016/j.watres.2016.07.075.

Del Favero, R., Poldini, L., Bortoli, P.L., 1998. La vegetazione forestale e la selvicoltura nella regione Friuli-Venezia Giulia. Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direzione Regionale delle Foreste servizio della selvicoltura. https://www.regione.fvg.it/rafvvg/export/sites/default/RAFVG/economia-imprese/agricoltura-foreste/foreste/allegati/Del_Favero_-_La_vegetazione_forestale_e_la_selvicoltura_in_FVG.pdf.

Dile Y., Srinivasan R., George C. (2020). QGIS 3 Interface for SWAT (QSWAT3). Version 1.0, June 2020.

ERSA (2020). Disciplinare di produzione integrata - Norme tecniche per la difesa fitosanitaria e il controllo delle infestanti (difesa integrata volontaria). Versione n. 2 del maggio 2020, Decreto Direttoriale n. 248/2020.

Filho, A.M., dos Santos, F.N., Pereira, P.A.D.P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples (Open Access) (2010) Microchemical Journal, 96 (1), pp. 139-145. doi: 10.1016/j.microc.2010.02.018.

Herrero-Hernández, E., Rodríguez-Cruz, M.S., Pose-Juan, E., (...), Andrades, M.S., Sánchez-Martín, M.J. (2017). Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain) *Science of the Total Environment* 609, pp. 161-171.

IRDAT (2021). <https://irdat.regione.fvg.it/download/pluginsQGis/plugins.xml>.

Ispra - Istituto per l'Ambiente e la Sostenibilità (2000). MOLAND-FVG Consumo ed uso del territorio del Friuli - Venezia Giulia - Relazione finale. Convenzione pos. N. 24/P.T. del dicembre 2000, CCR N. 17250 2000 12 TIED ISP IT.

ISPRA (2020). Rapporto nazionale pesticidi nelle acque - dati 2017- 2018. Rapporti 334/2020. ISPRA, Roma
https://www.isprambiente.gov.it/files2020/pubblicazioni/rapporti/rapporto_334_2020.pdf .

Malagò A., Bouraoui F., Vigiak O., Grizzetti B., Pastori M. (2017). Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT. *Science of the Total Environment* 603-604 (2017) 196-218, DOI: /10.1016/j.scitotenv.2017.05.242.

Malagó A., Bouraoui F., Pastori M., Gelati E. (2019). Modelling Nitrate Reduction Strategies from Diffuse Sources in the Po River Basin. *Water* (2019); 11(5):1030. <https://doi.org/10.3390/w11051030>.

Michelutti G., Barbieri S., Bianco D., Zanolla S., Casagrande G. (2006). Suoli e Paesaggi del Friuli Venezia Giulia - Province di Gorizia e Trieste. ERSA - Agenzia regionale per lo Sviluppo Rurale, Servizio ricerca e sperimentazione - Ufficio del Suolo. ISBN 88-89402-08-3.

Neitsch S.L., Arnold J.G., Kiniry J.R., Williams J.R. (2009). Soil and Water Assessment Tool - Theoretical documentation - Version 2009. Texas Water Resources Institute Technical Report No. 406, Texas A&M university System, College Station, Texas 77843-2118.

Pastorino, P., Pizzul, E., Barceló, D., (...), Prearo, M., Elia, A.C. (2021). Ecology of oxidative stress in the Danube barbel (*Barbus balcanicus*) from a winegrowing district: Effects of water parameters, trace and rare earth elements on biochemical biomarkers. *Science of the Total Environment* 772,145034.

Potter, C., & Hiatt, S. (2009). Modeling river flows and sediment dynamics for the Laguna de Santa Rosa watershed in Northern California. *Journal of soil and water conservation*, 64(6), 383-393.

QGIS.org (2022). QGIS Geographic Information System. QGIS Association.
<http://www.qgis.org>.

Rabiet, M., Coquery, M., Carluer, N., Gahou, J., Gouy, V. (2015) Transfer of metal(loid)s in a small vineyard catchment: contribution of dissolved and particulate fractions in river for contrasted hydrological conditions. *Environmental Science and Pollution Research* 22(23), pp. 19224-19239.

Rousis, N.I., Bade, R., Bijlsma, L., Zuccato, E., Sancho, J.V., Hernandez, F., Castiglioni, S. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy (Open Access) (2017) *Environmental Research*, 156, pp. 31-38.
<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/6/2/2/8/2/1/index.htm> doi: 10.1016/j.envres.2017.03.013.

Studio Causero (2009) "Progetto definitivo ed esecutivo dei lavori di inalveazione torrente cristinizza, costruzione canali raccolta acque meteoriche, sistemazione torrente bisinta nei comuni di Capriva del Friuli, Cormons, Moraro, Mossa, San Lorenzo isontino", Relazione tecnica, Provincia di Gorizia.

Zambito Marsala, R., Capri, E., Russo, E., (...), Gallo, A., Suciù, N.A. (2020) First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture. *Science of the Total Environment* 736, 139730.

Opis projekta

Glavni splošni cilj projekta GREVISLIN (projekt, ki je financiran v okviru programa Interreg VA Italija-Slovenija 2014-2020) je razvijati trajnostno celostno kohezivno čezmejno območje z jasno dolgoročno strategijo na področju upravljanja zelene infrastrukture, krepiti ozaveščenost in ukrepe za trajnostni čezmejni razvoj. Skupni izziv je vzpostaviti dolgoročno čezmejno strateško načrtovanje razvoja in varstva zelene infrastrukture, dolgoročno spremljanje stanja voda in biotske raznovrstnosti habitatov, izvesti pilotne aktivnosti in naložbe vzpostavitve zelenih infrastruktur na območju NATURA 2000 ter povečevanje ozaveščenosti ciljnih skupin o pomenu trajnostnega upravljanja z vodami, zavarovanih območij ter gozdnih in kmetijskih površin.

VREDNOST PROJEKTA: 2.940.032,53€

PRISPEVEK ESRR: 2.499.027,63€

TRAJANJE: 39 mesecev

ZAČETEK: 15.11.2018 - KONEC: 14.02.2022

VODILNI PARTNER:

RRA severne Primorske d.o.o. Nova Gorica

PROJEKTNi PARTNERJI:

Občina Ajdovščina; Občina Nova Gorica; Inštitut za Vode Republike Slovenije; Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO); Občina Postojna; Urad za vodno območje Vzhodnih Alp; Avtonomna Dežela Furlanija - Julijska krajina - Centralna direkcija za okolje in energetiko - Služba za upravljanje z vodnimi viri; Deželna agencija za varstvo okolja Furlanije Julijske krajine; Konzorcij "Consorzio di Bonifica della Venezia Giulia"; Občina Staranzano; Dežela Benečija; Beneška agencija za inovacije v primarnem sektorju - Veneto Agricoltura

www.ita-slo.eu/grevislin

Prisotnost pesticidov in kovin (polkovin) v površinskih vodah porečja Rio Bisinta (Friuli Venezia Giulia)

Rossetto R. (a), Sebastiani L. (a), Lenzini A. (a), Dalla Libera N. (b), Pasini S. (b), Cisotto A. (b), Bisaglia M. (b), Braidot A. (b)

(a) *Inštitut za vede o življenju - Višja Šola Sant'Anna, Pisa, Italia.*

(b) *Autorità di bacino distrettuale delle Alpi Orientali (AdB AO), Venezia, Italia.*

1. Uvod

Onesnaževanje vode zaradi uporabe pesticidov v kmetijstvu je trenutno zaskrbljujoče po vsem svetu. Pesticidi so potrebni za preprečevanje in zatiranje različnih plevelov, škodljivcev in bolezni ter za izboljšanje kakovosti kmetijske proizvodnje (Herrero-Hernandez et al., 2021). Njihova uporaba lahko onesnaži vodne vire, zlasti tiste, ki se nahajajo na intenzivnih kmetijskih območjih (Filho et al., 2010). V različnih vodotokih je zaznanih vse več herbicidov, insekticidov in fungicidov (Cotton et al., 2016; Rousis et al., 2017), od katerih so nekateri namenjeni prehrani ljudi, zato je varovanje kakovosti vode sedaj predmet stroge zakonodaje. Evropska unija je uvedla stroge direktive za varovanje kakovosti vode, najprej Okvirno direktivo o vodah (2000/60/ES), ki je s svojimi hčerinskimi direktivami vzpostavila merila in reference za nadzor kakovosti površinske vode. Med njimi Direktiva 2008/105/ES, posodobljena z najnovejšo 2013/39/EU, o okoljskih standardih kakovosti, določa podrobnosti kemikalij, ki jih je treba nadzorovati v vodi, in določa seznam prednostnih parametrov, približno polovica le teh je iz pesticidov in njihovih polkovin (CE, 2013). Seznam v skladu z določbami EU dopolnjuje nacionalna zakonodaja (v Italiji zakonodajni odlok št. 152 / 2006), ki predvideva nadzor nad drugimi snovmi, za katere je ugotovljen velik izpust v vodo, določa mejne vrednosti za pesticide kot posamezne spojine in kot skupni pesticidi. Glede na prisotnost teh snovi v vodi je dovoljena letna povprečna koncentracija 0,1 µg L⁻¹ za posamezne pesticide in 1 µg L⁻¹ za vsoto koncentracije pesticidov (slednja zmanjšana na 0,5 µg L⁻¹ za vodni viri, namenjeni za pitje, v skladu z mejnimi vrednostmi Direktive 98/83/ES o kakovosti vode, namenjene za prehrano ljudi (ES, 1998).

Glede na poročilo ISPRA (2020) se je v Italiji nacionalna prodaja fitofarmaceutskih sredstev na enoto uporabljene kmetijske površine (UKP) zmanjšala, in sicer s 5,8 kg/ha v letu 2009 na 4,3 kg/ha v letu 2018 (nacionalno povprečje). Regije, ki v letu 2018 uporabljajo količine teh snovi na hektar UKP, ki so višje od nacionalne povprečne vrednosti, so: Benečija, Trento, Kampanija, Emilia-Romagna, Furlanija-Juljska krajina, Bolzano, Sicilija in Piemonte. Med najbolj prodanimi snovmi v obdobju 2016 - 2018 so poleg anorganskih spojin, s količinami v povprečju nad 1.000 ton/leto: glifosat, 1,3 dikloropropen, metam-natrij, mankozeb in fosetil-aluminij. To poročilo zazna prisotnost pesticidov v 77,3 % nadzornih točkah iz leta 1980 v zelo nizkih koncentracijah (običajno frakcije $\mu\text{g/L}$), kar odraža množično uporabo pesticidov v zadnjih letih. Poleg tega je več analiz, izvedenih na vodnih območjih, obdelanih z vinogradi, pokazalo, da večina bakra, ki se nanese na parcele, ni shranjena v tleh, kar kaže na prisotnost masnih izgub po hidrografskem omrežju (Besnard et al. 2001; Rabiet et al., 2015).

V tem kontekstu ima široko mesto projekt GREVISLIN INTERREG Italija-Slovenija. Njegov glavni namen pravzaprav vključuje razvoj in sprejemanje skupnih dobrih praks ravnanja z okoljem, vključno s tistimi, ki so namenjene boljšemu upravljanju kmetijskih ozemelj in zmanjševanju njihovega vpliva na okoljske sektorje. V sklopu različnih delovnih paketov (WP), iz katerih je sestavljen projekt GREVISLIN, ta analiza predvideva del dejavnost v delovnem paketu 3.3. Te aktivnosti predvidevajo razvoj sistema za analizo vplivov kmetijstva, ki temelji na okoljskih podatkih in o uporabi pesticidov, kot tudi vrednotenju možnih učinkov kmetijskih praks na rečne vode in sorodna zavarovana območja.

Regija Brda (Furlanija Julijska krajina, severna Italija) je regija z obsežno kmetijsko dejavnostjo, z območji, ki so večinoma namenjena vinogradom in žitom. Furlanija Julijska krajina je med petimi najboljšimi italijanskimi regijami po naložbah na hektar v agrofarmaceutske izdelke, s porabo pesticidov približno 7 kg ha^{-1} . Vinogradi so glavna dejavnost na velikem območju Brd, ki je razvrščeno kot poimenovanje kontroliranega porekla (DOC, DM 30/11/2011). Na tem vinorodnem območju se uporablja precejšnje število pesticidov (herbicidov, fungicidov in insekticidov) v različnih količinah, odvisno od vremensko-klimatskega trenda.

V poročilu ISPRA (2020) je v Furlaniji Julijski krajini prisotnost pesticidov v vodah bolj očitna kot v drugih regijah. To je povezano prav z večjo analitično in ocenjevalno zmogljivostjo, ki jo je razvila ARPA Furlanije Julijske krajine, zlasti z metodami izvajanja načrtnega vzorčenja. Ta načrt je privedel do intenzivnega vzorčenja na

najbolj kritičnih točkah ter do zelo visoke občutljivosti tako uporabljenih instrumentov kot analitskih metod, ki so med najboljšimi v Italiji. Najpogostejše najdeni snovi sta glifosat (herbicid) in njegov metabolit AMPA. Na vinorodnih območjih pa očitno primanjkuje natančnejših podatkov o prisotnosti in prostorsko-časovni variabilnosti teh spojin, tako v površinskih kot v podzemnih vodah. Zlasti, kolikor pisci vedo, natančnejše analize o prisotnosti in razširjenosti pesticidov v vinorodnih območjih Furlanije niso na voljo.

Namen tega dela je bil torej oceniti prisotnost pesticidov in nekaterih kovin (polkovin), ki se običajno uporabljajo v vinogradništvu v površinskih vodah vinorodnega območja Brd (občine Krmin). To je vključevalo 9 akcij vzorčenja, med katerimi je bilo spremljanih 13 vzorčevalnih mest površinskih voda. Kakovost vode je bila ocenjena v skladu z dovoljenimi ravnmi, ki jih dovoljuje zakonodaja EU in nacionalna zakonodaja za posamezne spojine ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) ali skupno ($1 \mu\text{g L}^{-1}$), ob upoštevanju, v primeru katere koli prednostne spojine, posebnih standardov. Ti pragovi so povprečne letne vrednosti, ki jih določajo direktive EU za vodotoke, ki so opredeljeni kot "vodna telesa", saj so zanje značilna povodja velikosti najmanj 10 km^2 ali poseben krajinsko-naturalistični pomen, vendar jih je še vedno mogoče vzeti kot uporabno referenco za raziskovanje kakovosti manjšega hidrografskega omrežja, ki dejansko napaja večje vodotoke. Rezultati te raziskave so lahko koristni za raziskovanje mehanizmov nastajanja in transporta onesnaževalca v porečjih ter prispevajo k izboljšanju in uvajanju novih strateških ukrepov za zagotavljanje okoljske trajnosti vinskega sektorja.

Glede na to je bilo določeno, da analizo poleg spremljanja okolja integriramo z delom hidrografskega-okoljskega modeliranja, ki je sposobno oceniti tako vpliv sedanjih agronomskih praks kot tudi potencialno blažilno učinkovitost posameznih aktivnosti upravljanja vinogradov (terasiranje in vegetativni filtrirni trakovi). Primarni namen te specifične dejavnosti je prinesti podatke in znanje v podporo vedno večji in celostni uporabi agronomskih tehnik, ki lahko izboljšajo upravljanje vinograda in njegovo trajnost glede na različne okoljske matrike.

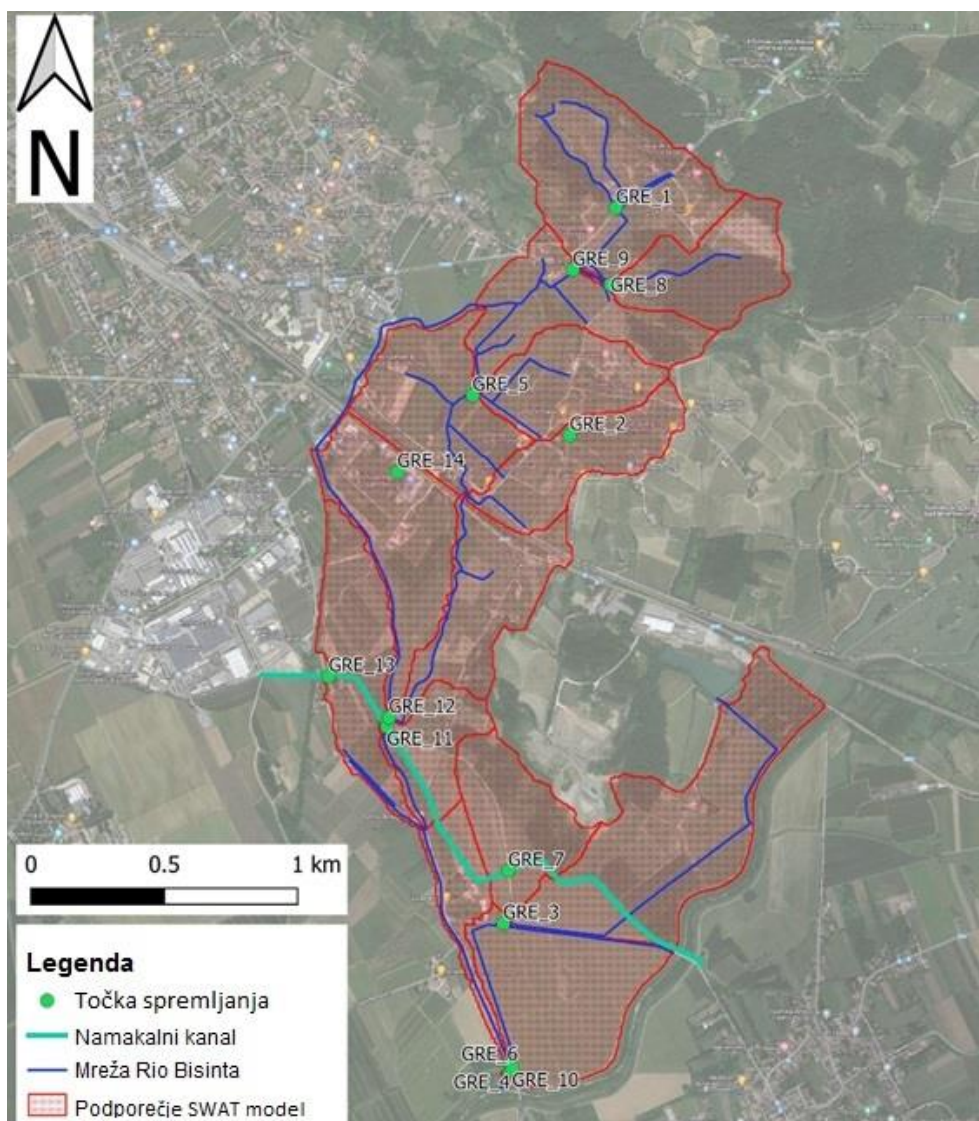
2. Materiali in metode

2.1 Analizirano območje

Dejavnosti analiz so bile izvedene na povodju Rio Bisinta (slika 1). To območje v celoti spada v občino Krmin (približno 7.400 prebivalcev; vir: Občina Krmin) vključeno v zaščiteno območje Goriških Brd. Povodje Rio Bisinta, ki leži ob vznožju



hriba Quarin (274 m), od slovenske meje oddaljeno približno 3 kilometre. Rio Bisinta je del zahodne soške kotline in je pritok potoka Versa, ki izvira v okrožju Brd. Ekološki sistem ima razmeroma blago podnebje in tla z visoko sposobnostjo zadrževanja vode, zaradi česar je ugodna za rast hrastovih in gabrovih gozdov (Del Favero et al., 1998).



Slika 1 - Geografska in hidrografska klasifikacija analiziranega področja. Na sliki so prikazani tudi podporečja, ki se uporabljajo za dejavnost modeliranja (prozorni rdeči poligoni).

Območje Brd je primerno za kmetijstvo in zlasti za vinogradništvo (tabela 1). Na analiziranem območju je prevladujoča raba zemljišč, namenjenih vinogradništvu

(približno 360 ha), kar je približno 57% analiziranega območja. Preostala območja pokrivajo listnati gozdovi in urbanizirana območja (tabela 1).

Tabela 1 - Raba zemljišč v analiziranem delu porečja Rio Bisinta.

Raba zemljišča	Pokrita površina porečja [ha]	Pokrita površina porečja [%]
Vinogradi	361	57
Kompleksni sistemi kmetovanja	7	1
Območja urbana/industrijska/komercialna	80	13
Pašniki	55	9
Listopadni gozdovi	120	19
Rudarska območja	15	2

V brdih se plasti peščenjaka izmenjujejo z laporjem, ki tvorijo tal, imenovano "Krminski flysch". Zaradi visoke vpoklicanosti vinogradništva je ta zemlja še posebej izpostavljena erozijskim pojavom. Na pobočjih hriba Quarin, kjer prevladujejo peščenjaki, se pojavljajo skale ali pa jih pokriva le redka plast zemlje. Območje je praviloma namenjeno gorzdu. Od vznožja reliefov proti ravnini, ki sega v trikotnik med sotočjem potokov Judrio in Versa, se ilovnati sedimenti postopoma združujejo s prodnatimi nanosi.

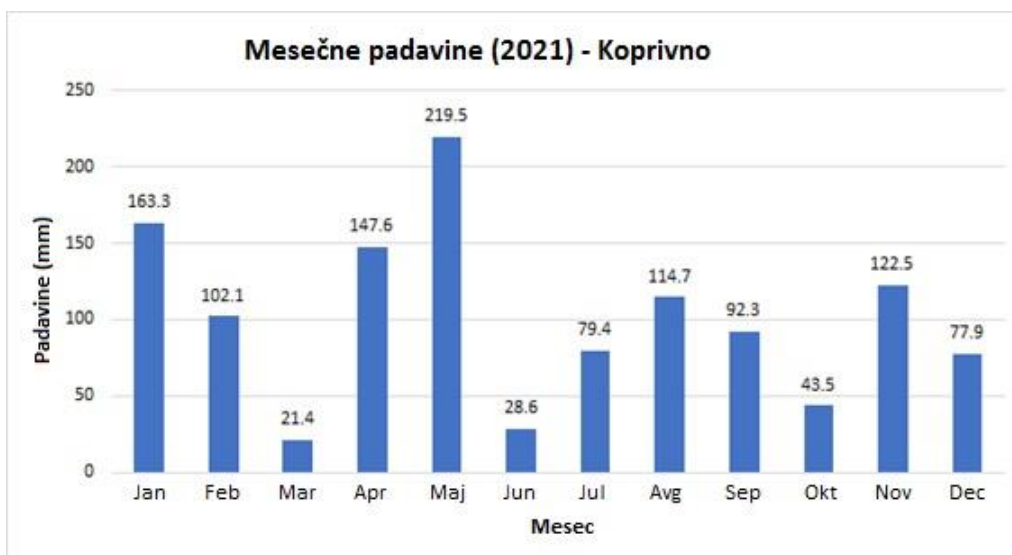
Rio Bisinta je vpet v kmetijsko pokrajino, za katero so značilni vinogradi, ki segajo do njegovih bregov. Naravna drevesna pokritost je izredno omejena, obvodna vegetacija pa je slabo razvita in ponekod odsotna. Nekateri odseki reke tečejo po cestišču. Ker je varovalno območje vegetacije omejeno, lahko onesnaževalci med intenzivnimi padavinami pritečejo v reko. Za vegetacijo struge je značilno nekaj ukoreninjenih makrofitov, večinoma trstičja (*Phragmites australis*) in rogoz (*Typha latifolia*). Vodotok ima spremenljiv režim, s pretoki v razponu od nekaj L/s (~ 5 L/s) do nekaj m³/s (~ 7 m³/s) pri polnem običajnem, in ocenjeni pretok s povratnim časom 50 let enak 19,8 m³/s (Studio Causero, 2009). Struga Rio Bisinta je v glavnem sestavljena iz peska in prodnikov centimeterskih dimenzij.

Kratek opis Rio Bisinta lahko najdete v hidrološkem poročilu, ki ga je izdelal Studio Causero (2009), besedilo iz katerega so izvečene naslednje informacije. Rio Bisinta iz Krmina vstopi v potok Versa takoj pod medobčinsko cesto, ki povezuje mesto Corona, v višini kmetijskega območja, imenovanega Boatina. Njeno porečje, ki se razteza na skupno približno 3,6 km², zbira vode, ki tečejo iz dveh desnih in levih

krakov, v skupni dolžini razvrščene struge približno 4,2 km. Desna kraka zbirata vode, ki pritekajo s pobočij hribovja kraja Pradis in iz vzhodnega pobočja hriba Quarin v Subidi ter Croce Alta, kot tudi z njiv tik ob viale Roma. Začetni odsek poteka ob strani makadamski cesti, ki se za vodnjakom Faet razvija v hribovitem območju proti kraju Subida. Rio Bisinta doseže ravnino, na višini državne ceste Plešiva, kjer zbere vode mestne drenaže, ki se nahajajo na vzhodnih pobočjih hriba Quarin, s pomočjo starega zbiralnika, ki se nahaja vzdolž zadnjega odseka avenije Dante. Stopetdeset metrov nižje, pri nekaterih rastlinjakih, se proga vrne na prosto, najprej s pravokotnim odsekom, pokritim z betonom, nato pa na višini železniškega nasipa proge Krmin - Sredij Polje s trapezoidnim odsekom v tla. Malo pred sifonom, izdelanim pod namakalnim kanalom Konzorcija za melioracije Benečije Julijske krajine, poteka umetno vbrizgavanje vzhodnega kraka pod pravim kotom.

Vzhodni krak Rio Bisinta zbira vode, ki prihajajo iz kraja Pradis, ki se nahaja na pretežno ravnem območju, sestavljenem iz ilovnatih tal. Prečka državno cesto št. 56 teče v ilovnatih tleh naselja Bosc di Sot, kjer ima ozemlje rahel naklon proti strugi, ki ga prečka v smeri sever-jug in je opremljen z dovolj razvito hidrografske mrežo. Nižje od sotočja obeh krakov se potok nadaljuje vzporedno z medobčinsko cesto do Corone, dokler ne doseže potoka Versa, kjer vstopijo zbirne vode drenažnega kanala naselja Boatina.

V analiziranem obdobju so bile v mesecih od junija do oktobra zabeležene redke padavine (slika 2). Odsotnost tovrstnih padavin je povzročila ekstremno zmanjšanje površinskega odtoka v hidrografskem omrežju, vse do njegovega izginotja na nekaterih odsekih omrežja (glej na primer na sliki 3 stanje struge hudournika Versa 24. novembra 2021).



Slika 2 - Mesečni trend padavin v letu 2021 (podatki vremenske postaje Siap / MICROS v Koprivno, ki jo upravlja meteorološki observatorij OSMER <https://www.osmer.fvg.it/archive.php?ln=&p=podatk>).



Slika 3 - Potok Versa ob sotočju z Rio Bisinta 24. novembra 2021.

2.2 Hidrološki/hidrokemični postopki vzorčenja

Za doseganje ciljev te analize sta bili izvedeni hidrološka in hidrokemična vzorčenja, zlasti:

- opazovanja na hidrografske mreži;
- meritve tokovnih merilnikov in opazovanja pretokov;
- pridobivanje kemijsko-fizikalnih parametrov;
- vzorčenje vode za kemično analizo (53 vzorcev površinske vode in 2 vzorca podzemne vode);
- fizikalno-kemijska analiza fitofarmaceutskih učinkovin in polkovin.

Aktivnosti so podrobno opisane v naslednjih odstavkih.

V raziskovalnem obdobju je bilo izvedenih 9 aktivnosti vzorčenja (v obdobju od marca do decembra 2021) in odvzetih 53 vzorcev vode. Kar zadeva analize pesticidov (večstankov), je bilo analiziranih le 51 vzorcev, ker sta bila dva vzorca zbrana v dvojniku. 53 edinstvenih vzorcev je bilo analiziranih na kovine in polkovine ter anionske polarne pesticide. Od tega je bilo 48 vzorcev zbranih v hidrološkem omrežju porečja Rio Bisinta, 3 vzorci iz namakalnih kanalov soške nižine in 2 vzorca podzemne vode. Med vsakim vzorčenjem so bile opazovane najmanj 4 točke. V tabeli 2 so prikazani datumi spremljanja in točke, na katerih so bili odvzeti vzorci za analizo v laboratoriju.

Tabela 2 - Točke, na katerih je bilo opravljeno spremljanje in vzorčenje. X: točka vzorčenja ; 0: točka brez vzorčenja.

Datum/Id Vzorec	GRE_1	GRE_2	GRE_3	GRE_4	GRE_5	GRE_6	GRE_13	GRE_14	GRE_20
17/03/2021	x	x	x	x	0	0	0	0	0
11/05/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0
25/05/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0
11/06/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0
22/06/2021	x	0	x	x	x	x	x	0	0
17/09/2021	x	x	x	x	x	0	0	0	0
21-22/10/2021	x	x	x	x	x	0	x	x	0
23/11/2021	x	x	x	x	x	0	0	x	x
07/12/2021	x	x	x	x	x	x	0	0	0



Točke vzorčenja so bile izbrane, da bi pridobili informacije o obremenitvi onesnaževalcev iz različnih delov porečja Rio Bisinta. Tabela 3 predstavlja jednat opis mest vzorčenja. Poleg tega so bila opravljena opažanja na dodatnem številu točk (glej sliko 1), da bi pridobili informacije o prisotnosti vodnih virov zunaj porečja (npr. namakalni kanal, slika 4), ki se štejejo za mešanico vod Rio Bisinta.



Slika 4 - Namakalni kanal konzorcija za melioracijo Venezia Giulia, ki prečka porečje Rio Bisinta. V kanaul teče voda iz struge bližnje reke Soče do kmetijskih površin v okolici Krmina.

Za vsako vzorčno točko smo v strugi z večparametrično sondo spremljali naslednje kemijsko-fizikalne parametre (slika 5a): Temperatura, električna prevodnost, pH, raztopljeni kisik in Redoks potencial. Poleg tega so bila opravljena neposredna opažanja o odlivih ali so bili določeni pretoki v strugi z meritvami pretoka vode s pomočjo ADC merilnikom toka (slika 5b).



Slika 5 - A) Vzorčenje kemijsko-fizikalnih parametrov v glavni strugi Rio Bisinta (točka GRE_5). B. Izvedba meritve pretoka v strugi Rio Bisinta (točka GRE_3). C) Vzorčenje vode za vrednotenje fitofarmaceutskih sredstev (točka GRE_3).

Za izbiro učinkovin, ki jih je treba raziskati, smo nadaljevali z:

- opraviti pregled literature o analizah o vrednotenju prisotnosti pesticidov na vinorodnih območjih v Italiji in v južni Evropi (tj. Zambiente et al. 2020; Herrero-Hernández et al. 2017; Rabiet et al. 2017);
- posvetovanje z agronomskimi tehnikami z delovnimi izkušnjami v vinskem sektorju na analiziranem področju;
- posvetovati se s tehnikami ARPAFVG, ki so ponudili utemeljeno analizo podatkov, s katerimi razpolagajo, ob upoštevanju tudi tehničnih standardov, ki izvajajo predpise o integriranem upravljanju vinogradov Furlanskih Brd (ERSA 2020);

d) ob prvem vzorčenju (17. 3. 2021) izvesti obsežno spremljanje, namenjeno raziskavam več kot 439 fitofarmaceutskih učinkovin.

Tabela 3 - Točke, na katerih je bilo opravljeno spremljanje in vzorčenje.

ID točke	Opis	Št. vzorcev
GRE_1	Točka v začetnem delu porečja, v majhnem Riu, odvajanje ekoloških bio kmetij	10
GRE_2	Točka v začetnem delu porečja, v majhnem Riu, Integrirane/konvencionalane družbe za upravljanje	8
GRE_3	Točka v zaključnem delu porečja, v majhnem Riu, kvazi ekološke kmetije in drugo območje porečja	9
GRE_4	Točka na Rio Bisinta ob sotočju reke Rio Bisinta in potoka Versa	10
GRE_5	Točka na Rio Bisinta v kmetijskem osrednjem delu porečja	8
GRE_6	Točka na Rio Bisinta pred sotočjem z odcepom, ki prihaja iz kanala točke GRE_3	5
GRE_13	Odvzemna točka na namakalnem kanalu	2
GRE_14	Podzemna voda	2
GRE_20	Odvzem na namakalnem kanalu v bližini sifona na stičišču z Rio Bisinta	1

Vzorci vode so bili zbrani v 10-ih dneh in devetimi aktivnostmi vzočenja. Na splošno je bil na vsaki točki zbran sestavljen vzorec, sestavljen iz dveh alikvotov po približno 0,5 L, z intervalom med vzorčenjem enega ali drugega alikvota približno dve uri. V primerih minimalnega odtoka ali odtoka zaradi vpliva dežja se je v enem trenutku zbral liter vode. Vzorci so bili zbrani in shranjeni v:

- 1 L steklenice iz temnega stekla za analizo pesticidov (vzorec, kakršen je);
- 1 L plastenke iz polipropilena (PP) za polarne anionske pesticide (glifosat in AMPA, amonijev glufosinat in MPP; vzorec kakršen je);
- 100 ml polietilenske steklenice za kovine in polkovine (vzorec nakisan z 1 % HNO₃).

Analize z več ostanki so bile opravljene v zunanjem laboratoriju, analize na glifosat, AMPA, amonijev glufosinat in MPP ter železo, mangan in baker pa v Inštitutu za vede o življenju - Višja Šola Sant'Anna. Ob koncu dneva vzorčenja smo vzorce odnesli v laboratorij (ohlajeni pri 4 °C), da bi jih analizirali v največ desetih dneh, ali shranili v hladilniku pri 4 °C (zakisani vzorci) ali v zmrzovalniku pri -18 °C (vzorci za analizo anionskih polarnih pesticidov) čakajoč analiz.

2.3 Kemijske analize

2.3.1 Analiza železa, mangana in bakra

Na vzorcih tekoče matrike smo določili koncentracije železa (Fe), mangana (Mn) in bakra (Cu). Za analize smo uporabili mikrovalovni plazemsko-atomski emisijski spektrometer (4210 MP-AES, Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornija, ZDA). Za določanje železa (Fe), mangana (Mn) in bakra (Cu) smo pripravili večelementne kalibracijske standarde. Vse standarde smo pripravili v 1% (v/v) mediju HNO₃ in razredčili z Milli-Q H₂O.

2.3.2 Analiza fitofarmaceutskih sredstev

Za analizo fitofarmaceutskih sredstev (razen polarnih anionskih pesticidov) je bila uporabljena metoda APAT CNR IRSA 5060 Man 29 2003 v vodi namenjeni za prehrano ljudi, mineralnih, podtalnice in površinskih vod. Metoda je uporabna za vodo, namenjeno za prehrano ljudi, mineralnih, podtalnice, površinske vode z vsebnostjo posameznih analitov, višjo od meje kvantifikacije (LOQ), ki je enaka 0,01 µg/l. Meja poročanja (RL) posameznih je enaka meji kvantifikacije in je enaka 0,01 µg/L. Metoda vključuje predhodno fazo pridobivanja, za katero se uporablja tehnika pridobivanja tekoče/tekoče. Dobljeni izvleček se zmanjša na majhno količino in podvrže naknadni instrumentalni analizi. Med fazo pridobivanja in po njej se vzorcu dodajo nadomestki in interni standardi, ki bodo omogočili oceno učinkovitosti pridobivanja in morebitnih motenj matrike. Za analitično določanje se uporabljata dve različni tehniki, odvisno od kemijsko-fizikalnih značilnosti učinkovine. Podrobno se uporabljajo plinski kromatografi, povezani s trojnim kvadrupolnim masnim spektrometrom (GC-MS / MS) in / ali visoko zmogljivi tekoči kromatografi, povezani s trojnim kvadrupolnim masnim spektrometrom (HPLCMS / MS) z vmesnikom za elektropray (ESI). V primeru analize plinske kromatografije se za kvantificiranje posameznih analitov uporablja tehnika internega standarda.

2.3.3 Analiza glifosata, AMPA, amonijevega glufozinata in MPP

Za določanje vsebnosti glifosata, AMPA, amonijevega glufozinata in MPP je bila uporabljena metodologija, opisana v naslednjem odstavku. V tekoči matriki so bile izvedene kvantitativne analize za količinsko opredelitev prej omenjenih pesticidov z LC-MS / MS z uporabo Sciex 5.500 QTrap + masnega spektrometra (AB Sciex LLC, Framingham, MA, ZDA), opremljenega z ionskim razpršilnim virom Turbo V in povezanim na sistem ExionLC AC podjetja Shimadzu (Shimadzu Corporation, Kyoto,

Japonska), ki ga sestavljajo krmilnik ExionLC, razplinjalnik, pladenj, avtomatski vzorčevalnik in 2 črpalki ExionLC AC.

Kromatografsko ločevanje smo izvedli na koloni Venusil HILIC 100 x 2,1 3 um (Phenomenex). Gradient eluiranja smo uporabili z acetonitrilom, nakisanim z 0,1 % mravljinčno kislino (topilo A) in vodo, nakisanim z 0,1 % mravljinčno kislino (topilo B). Gradient eluiranja je bil 0,0-1,0 min, A 5 %; 1,0 - 7,0 min, pri 5 - 90 %; 7,0 - 10,0 min, A 95 %; sledi 5 minut uravnoveženja (A 5 %). Temperatura v peči je bila nastavljena na 40°C, s pretokom elucije 400 µL min⁻¹ in volumnom neposrednega vbrizga 20 µL.

MS/MS analize so bile izvedene v načinu elektro-spray negativnih ionov z uporabo dušika kot kolizijskega plina in naslednjih parametrov vira delovanja: vrsta vira, turbo pršilo; plinski razpršilnik (GS1) 60 (arbitražne enote); turbogas (GS2) 60 (arbitražne enote); plinske zavese (CUR) 20 (arbitražne enote); temperatura (TEM) 500°C; Napetost ionske difuzije (IS) -4.500 V, vhodni potencial (EP) 10V. Parametri spojine, potencial razgradnje (DP), energija trka (CE), izhodni potencial trkovne celice (CXP) so bili prilagojeni za spremljanje prehodov za specifično reakcijo za vsako komponento. Analitične parametre smo optimizirali z dolivanjem standardne raztopine vsakega pesticida (1 mg L⁻¹ v metanolu/voda (1:1, ml:m)) neposredno v vir pri pretoku 0,01 ml/min.

2.4 Hidrološki model

Skupaj z zgoraj opisanimi analizami je bilo v okviru projekta odločeno, da uporabimo numerični model, ki bo sposoben oceniti potencialni vpliv porazdelitve pesticidov v vinogradih in učinkovitost uporabe blažilnih ukrepov, kot so vegetativni filtrirni trakovi. (VFS) skladno z "Edge-of-Field". Za sestavo modela je bilo odločeno, da se uporabi koda SWAT (Neitsch et al. 2009) v svojem grafičnem vmesniku QSWAT, ki je na voljo kot odprto kodni vtičnik za programsko opremo GIS QGIS (QGIS.org 2022). SWAT (Soil and Water Assessment Tool) je fizično zasnovana koda, ki omogoča modeliranje procesa preoblikovanja dotoka in odtoka in s tem povezanega transporta sedimentov, hranil (N in P) in kemičnih spojin iz tal v vodo (površinsko in pod zemljo). (zaščita rastlin in herbicidi). SWAT glede na svoje značilnosti omogoča vrednotenje in napovedovanje možnih vplivov na kakovost tal in vode v srednjeročnem - dolgoročnem obdobju v zvezi s spremembami rabe zemljišč in uporabo posebnih agronomskih praks (Malagò et al. 2017, 2019; Potter in Hiatt et al. 2009).

Za izdelavo modela je potreben dostop do niza vhodnih podatkov po homogenizaciji in formatiranju v skladu z vhodnimi standardi, ki jih zahteva koda. Podatki, uporabljeni za študijsko območje, so naslednji:

- Digitalni model terena (DTM) z ločljivostjo 5m, ki ga izdela Oddelek za civilno zaščito dežele Furlanije-Julijske krajine (FVG) in je na voljo v regionalnem geoportalu (IRDAT 2021);
- Zemljevid prsti in njihovih pedoloških parametrov, ki ga je izdelala ERSA FVG (Regionalna agencija za razvoj podeželja, Michelutti et al. 2006);
- Zemljevid izrabe prsti, izdelan v okviru projekta MOLAND regije FVG (Ispra 2000). Ta tema je bila dodatno posodobljena na podlagi terenskih raziskav in študije najnovejših satelitskih posnetkov območja;
- Zgodovinska serija meteo-klimatskih podatkov, pridobljenih s postaj okrog analiziranega območja za obdobje 2010 - 2020, dostopna v bazi OSMER (Regionalni meteorološki observatorij FVG);
- Podatki o porazdelitvi pesticidov in herbicidov v vinogradih, ki izhajajo iz izvedbenih tehničnih standardov pravilnika o integriranem gospodarjenju vinogradov na območju Furlanskih Brd (ERSA 2020).

Za dodatne informacije o enačbah, ki jih koda uporablja za simulacijo okoljskih procesov ter opis podatkov in vhodnih parametrov, si oglejte teoretični priročnik (Neitsch et al. 2009) in opis vhodov/izhodov (Arnold et al. 2012), kot tudi priročnik za vmesnik QSWAT3 (Dile et al. 2020).

3. Rezultati

Hidrografska omrežje Rio Bisinta se je izkazalo za precej zapleteno in skupne analize odtokov in osnovnih kemijsko-fizikalnih parametrov so bile potrebne za razumevanje razmerij prispevka k odtoku različnih krakov. Ugotovljena je bila tudi prisotnost puščanja vode iz namakalnega kanala, tako na območju sifona kot ob trasi kanala. Te izgube prispevajo k dosegu Rio Bisinta.

3.1 Rezultati presejanja pesticidnih spojin

V prvem vzorčenju, opravljenem 17. 3. 2021, je bilo preiskanih 439 spojin. To vzorčenje je bilo opravljeno v obdobju, ko vinogradi še mirujejo, podjetja pa še niso začela uporabljati pesticidov. S tem vzorčenjem smo določili trinajst učinkovin (z oranžnim ozadjem v tabeli 4), vključno s herbicidom glifosatom, obravnavanim v



naslednjem razdelku, medtem ko je bilo med celotnim vzorčenjem določenih 30 učinkovin (tabela 4).

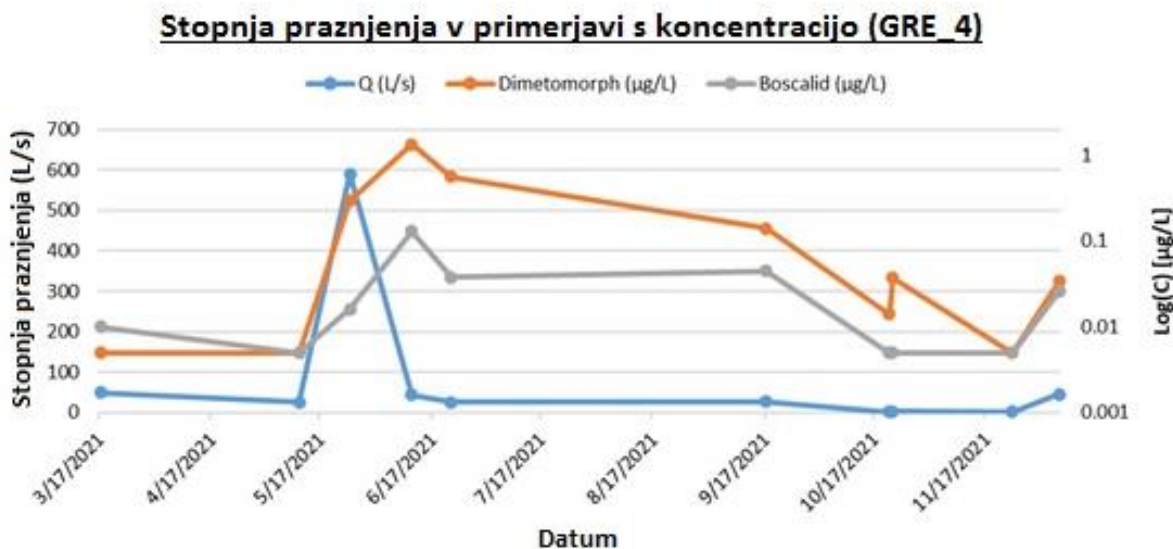
Tabela 4 - Seznam aktivnih sestavin, določenih v površinskih vodah porečja Rio Bisinta (koncentracije v $\mu\text{g} / \text{L}$; LOQ = $0,010 \mu\text{g} / \text{L}$, razen za glifosat enak $0,05 \mu\text{g} / \text{L}$). 13 učinkovin, odkritih pri prvem vzorčenju, pred začetkom fitosanitarnih obdelav, je rdeče.

Kemikalija	Delovanje	% vzorci [C]>LOQ	% vzorci [C]>0.1 $\mu\text{g/L}$	% vzorci [C]>1.0 $\mu\text{g/L}$
Azoksistrobin	Fungicid	14	0	0
Benalaksil	Fungicid	0	0	0
Benomil-karbendazim	Fungicid	0	0	0
Boscalid	Fungicid	51	4	0
Cikloksidim	Herbicid	4	0	0
Klorantraniliprol	Insekticid	2	0	0
Ciprodinil	Fungicid	6	0	0
Difenokonazol	Fungicid	2	0	0
Difenilamin	Antioksidant	6	0	0
Dimetoat	Insekticid	2	0	0
Dimetomorf	Fungicid	65	27	3
Fenbukonazol	Fungicid	6	0	0
Fenpropimorf	Fungicid	0	0	0
Fluokolidni	Fungicid	2	0	0
Fluxapyroxad	Fungicid	2	0	0
Glifosat	Herbicid	8	2	1
Metalaksil	Fungicid	33	6	0
Metolaklor	Herbicid	8	4	0
Metrafenon	Fungicid	0	0	0
Metribuzin	Herbicid	4	0	0
Myclobutanil	Fungicid	10	0	0
Penkonazol	Fungicid	8	0	0
Piriproksifen	Insekticid	2	0	0
Procimidon	Fungicid	0	0	0
Pirimetanil	Fungicid	0	0	0
Spiroksamin	Fungicid	2	0	0



Kemikalija	Delovanje	% vzorci [C]>LOQ	% vzorci [C]>0.1 µg/L	% vzorci [C]>1.0 µg/L
Tebukonazol	Fungicid	2	0	0
Tetrakonazolni	Fungicid	12	0	0
Trifloksistrobin	Fungicid	6	2	0
Zoksamid	Fungicid	0	0	0

Skupno je bilo določenih 25 fungicidov, 5 herbicidov, 2 insekticida in en antioksidant. Vse te spojine so z regulativnega vidika (Zakonodajni odlok 152/2006, Priloga 1 - Tretji del) mogoče razvrstiti kot posamezne pesticide, za katere je referenčna vrednost 0,1 µg/L (1 µg/L kot skupni pesticidi). Od tega so bili v vodi pogostejše najdeni Dimethomorf, Boscalid in Metalaxyl (določanje v več kot 30 % vzorcev). Od prepoznanih učinkovin jih je bilo pet (razen glifosata, ki bo obravnavan v naslednjem odstavku) vsaj enkrat določenih v koncentracijah nad 0,1 µg/L (Boscalid, Dimethomorph, Metalaxyl, Metolaklor, Trifloxystrobin). Dimetomorf je bil določen tudi v koncentracijah nad 1 µg / L. Vsota ugotovljenih koncentracij pesticidov je večja od 1 µg/L v 8 % vzorcev. Vendar je potrebno opozoriti, da je treba te vrednosti omejiti na vzorce, odvzete v pozno pomladnem/poletnem obdobju, tako da v tem obdobju frekvenca preide na vrednost 15%. Graf na sliki 6 prikazuje časovni trend koncentracij dimetomorfa in boskalida na zaključnem delu porečja Rio Bisinta (slika 6).



Slika 6 - Pretok in koncentracije dimetomorfov in boskalidov na zaključnem delu porečja Rio Bisinta (točka GRE_4).

V podtalnici je bil samo enkrat (na dveh vzorcih) določen fungicid Dimetomorf. V treh odvzetih vzorcih v vodah namakalnega kanala ni bila ugotovljena nobena učinkovina.

3.2 Polarni anionski pesticidi

V nadzorovanih površinskih vodah smo analizirali anionske polarne pesticide, kot so glifosat, AMPA, amonijev glufozinat in MPP. Tabela 5 povzema rezultate opravljenih analiz. Spojino glifosat (herbicid) najdemo s frekvenco 40 % s koncentracijami nad LOQ, v 10 vzorcih s koncentracijami nad 0,1 µg/L in v 2 vzorcih s koncentracijami nad 1 µg/L. V 20 vzorcih (od 50) se določi v koncentracijah pod mejo odkivanja. AMPA, metabolit glifosata, smo določili v vseh analiziranih vzorcih in ga najdemo s frekvenco 58 % pri koncentracijah nad LOQ, v 20 vzorcih s koncentracijami nad 0,1 µg/L in v 1 vzorcu s koncentracijami nad 1 µg/L.

Tabela 5 - Vrednosti koncentracije, izražene v $\mu\text{g/L}$, za glifosat, AMPA, amonijev glufosinat in MPP (koncentracije v $\mu\text{g/L}$) v površinskih vodah (LOQ = 0,05 $\mu\text{g/L}$).

Kemikalija	Min	Max	Povprečna	St.Dev.	% vzorci >LOQ	št.vzorcev C>0.1	št.vzorcev C>1
Glyphosate	<LOQ	1.57	0.18	0.36	40%	10	2
AMPA	<LOQ	0.55	0.11	0.12	58%	20	1

V dveh vzorcih podzemne vode in v treh vzorcih odvzetih iz namakalnega kanala soške nižine, teh spojin nismo zaznali v opaznih koncentracijah.

3.3 Polkovine

V opazovanih površinskih vodah smo analizirali železo, mangan in baker. Tabela 6 povzema rezultate opravljenih analiz. Septembrski podatki vzorčenja niso bili upoštevani v povprečju in v standardnem odklonu za Fe in Mn. Ob tej priložnosti so bile vzorčene površinske vode z zelo visokimi koncentracijami obeh kovin. Zaradi tega se ti podatki poročajo kot najvišje vrednosti (izstopajoči, * v tabeli 6), vendar se ne upoštevajo pri izračunu srednje vrednosti in standardnega odklona.

V dveh vzorcih podzemne vode in v treh vzorcih, odvzetih iz namakalnega kanala soške nižine, sta Fe in Mn zaznana v nizkih koncentracijah, Cu pa ima koncentracije nižje od LOQ.

*Tabela 6 - Vrednosti koncentracije, izražene v $\mu\text{g/L}$ za železo, mangan in baker v površinskih vodah. Simbol * označuje, da vrednosti ustrezajo izstopom.*

Kemikalija	Min	Max	Povprečna	St.Dev	% vzorcev C>LOQ
Fe	19.93	18154.35*	849	658.9	100
Mn	2.4	1356.18*	3.68	1.42	100
Cu	<LOQ	21.2	5.66	4.6	54

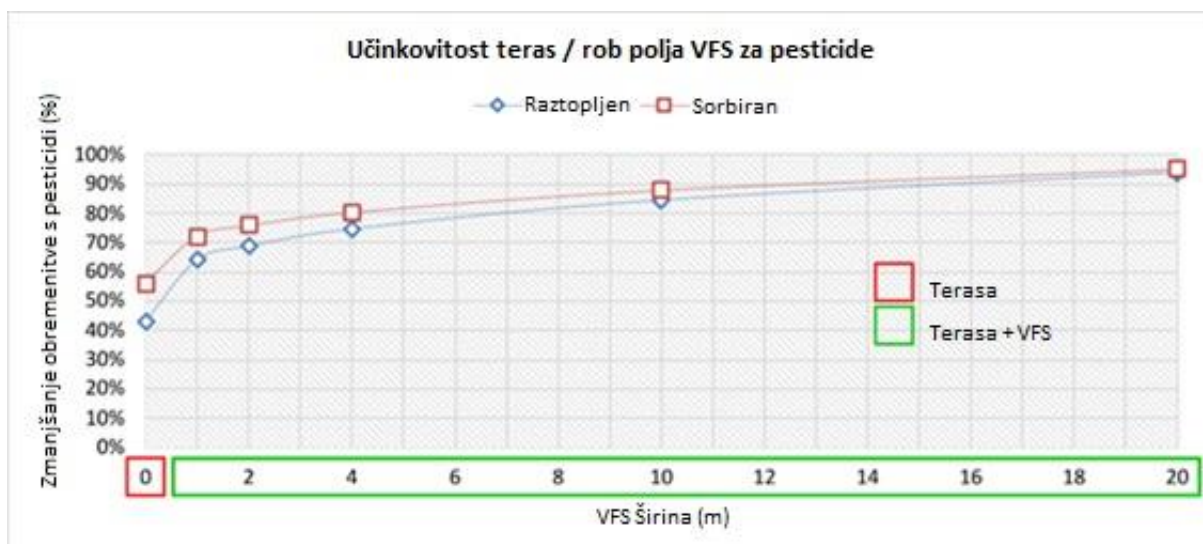
3.4 SWAT Model

Model SWAT je bil zgrajen z namenom vrednotenja potencialne učinkovitosti VFS pri zmanjševanju obremenitev pesticidov in hranil (nitrátov in fosfatov), ki lahko prehajajo iz tal v hidrografska mrežo skozi pojav odtoka. V kontekstu Rio Bisinta je bila uporaba VFS povezana z upravljanjem vinograda, ki ga v povprečju uporabljajo vinarji na študijskem območju ("osnovni" scenarij). V ta namen je bil konfiguriran model SWAT, posebej kalibriran za realistično reprodukcijo preoblikovanja dotoka in odtoka v bazenu ($NSE = 0,74$, $R^2 = 0,80$, $nRMSE = 5,40 \%$, $RSR = 0,51$ in $PBIAS = 17,8 \%$). na različne scenarije uporabe VFS (tabela 7).

Tabela 7 - Seznam simuliranih scenarijev SWAT in s tem povezan kratek opis.

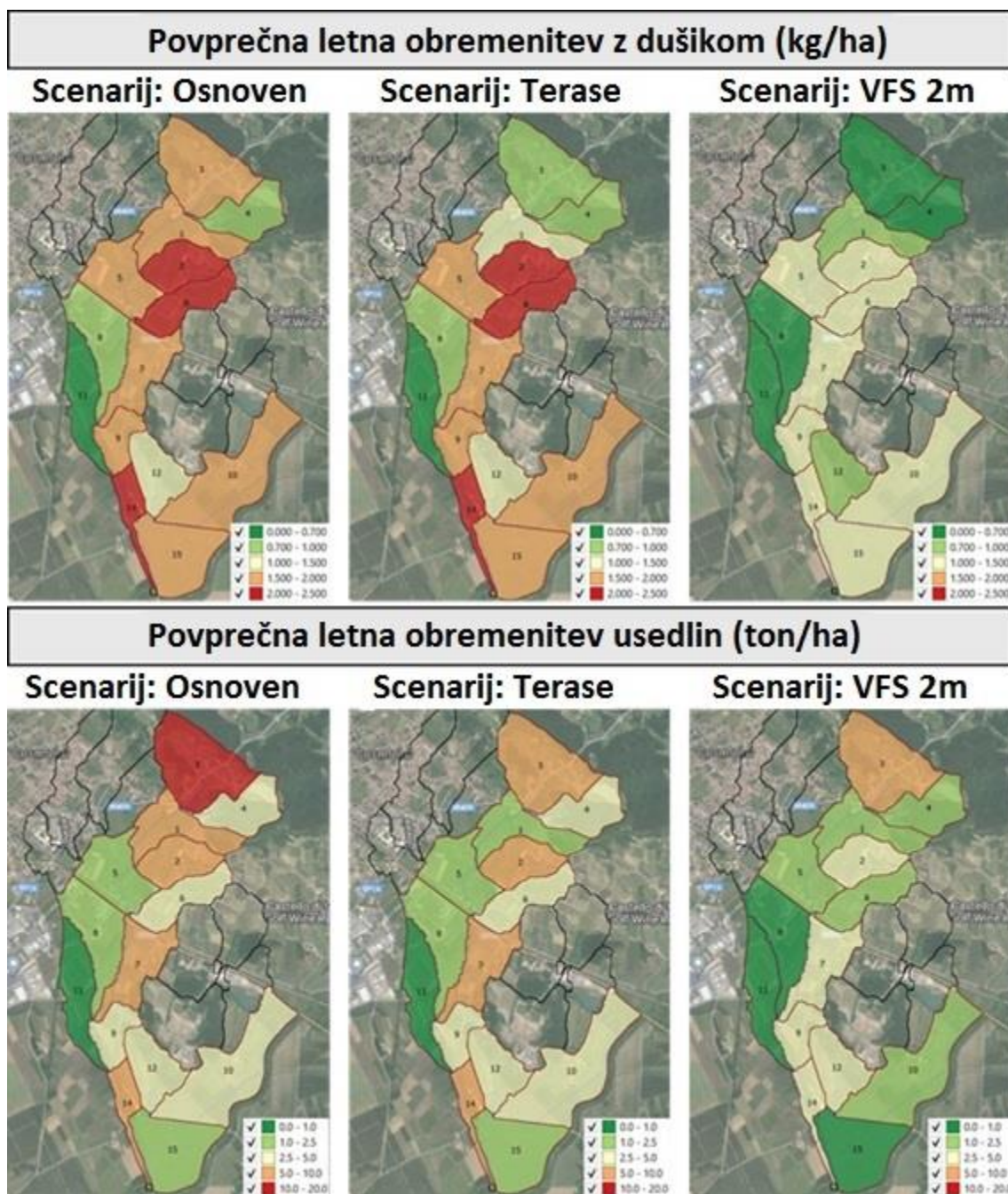
Scenarij	Opis
Osnova	Brez uporabe terasiranja ali VFS
Terasa	Uporaba terasiranja samo za pobočja > 10%
VFS_1m	Uporaba terasiranja in VFS širine 1m
VFS_2m	Uporaba terasiranja in VFS širine 2m
VFS_4m	Uporaba terasiranja in VFS širine 4m
VFS_10m	Uporaba terasiranja in VFS širine 10m
VFS_20m	Uporaba terasiranja in VFS širine 20m

Vsak od teh scenarijev simulira delovanje VFS glede na njegovo širino in sočasno gradnjo terasiranja na nedostopnih območjih (naklon zemljišča > 10 %). Širina VFS se začne od minimalne sprejemljive vrednosti od 1 m do 20 m, največja razširitev, ki ni verjetna na analiziranem ozemlju. Kot je razvidno iz slike 7, uporaba VFS omogoča zmanjšanje obremenitev (kg/ha) pesticidov, ki se med odtokom izperejo iz tal, med 40 % in 90 % v primerjavi z »osnovnim« upravljanjem vinograda (brez terasiranja ali VFS). S povečanjem velikosti širine VFS je jasno, kako je mogoče doseči večje blažilne učinke; vendar pa lahko učinkovitost zmanjšanja tudi pri širini samo 2 m doseže vrednosti med 60% - 70%.



Slika 7 - Krivulje zmanjšanja obremenitve s pesticidi (mg/ha) glede na uporabo ali drugače VFS in njihovo širino. Zmanjšanje (%) obremenitev, ki prehajajo s tal na hidrografsko omrežje, se nanaša na "osnovni" scenarij, v katerem se ne uporabljata niti terasiranje niti VFS.

Blažilni učinek, ki je posledica izvajanja dejavnosti upravljanja vinogradov, kot sta terasiranje in VFS, je zelo pomemben tudi za zmanjšanje obremenitev s hranili (N in P) in usedlin, ki nastanejo zaradi erozije tal zaradi odtoka. Slika 8 prikazuje, kako se na ravni porečja, ki leži pod enim vodnim telesom (odseki hidrografskega omrežja s homogenimi značilnostmi), občutno zmanjšajo obremenitve s prehodom iz "osnovnega" upravljanja ("osnovni" scenarij) do uporabe terasiranja in/ali VFS. Natančneje, uporaba enostavnega VFS s širino 2 m, skupaj s terasiranjem na nedostopnih območjih, se kaže v povprečnem zmanjšanju 75 % za hranilo N in približno 65 % za usedline, ki se prenašajo v omrežju.



Slika 8 - Razvoj povprečnih letnih obremenitev dušika (N) in usedlin na lestvici porečja v zvezi z upravljanjem vinograda za scenarije »osnoven«, »terasa« in »VFS_2m«, opisane v tabeli 7.

4. Razprava in sklepi

Na analiziranem območju je bila ugotovljena prisotnost večjega števila pesticidov (25 fungicidov, 5 herbicidov, 2 insekticida in antioksidant) v vodah hidrološkega omrežja Rio Bisinta. Nekatere snovi so skladne s pridelki na lokaciji, zlasti pa s stanjem v vinogradih. Nekatere od teh snovi so prisotne v sledovih (koncentracije v redu nekaj deset ng/L) in v nekaj vzorcih. Drugi, v navedenih obdobjih, imajo visoko pogostost odkrivanja (Glifosat, AMPA, Dimethomorf, Boscalid, Metalaxyl). Na preučevanem območju je herbicid glifosat zelo razširjen, kar dokazujejo rezultati analiz in razširjena prisotnost njegove polkovine AMPA.

Ti rezultati so v skladu s pogostostjo odkrivanja na nacionalni ravni. Pravzaprav je teh 5 spojin na seznamu snovi, ki jih največ najdemo v površinskih vodah v Italiji, čeprav niso vse med najbolj iskanimi snovmi (ISPRA, 2020).

Večina spojin je bila določena od poznega pomladnega obdobja do konca poletja, v skladu z agronomsko rabo večine. Vsota določenih koncentracij pesticidov je višja od 1 µg/L, pri 8 % vzorcev in v 15 % vzorcev, pri čemer upoštevamo le vzorce, odvzete v pozno pomladno/poletnem obdobju. Vendar pa odkritje učinkovin tako v obdobjih pred uporabo (13 učinkovin, določenih v površinskih vodah v obdobju mirovanja vinske trte) kot v obdobjih odsotnosti padavin omogoča, da se učinkovine shranjujejo v tleh, ter njihovo počasno drenažo in kasnejšo ekfiltracijo v mrežico. Po drugi strani pa prisotnost visokih koncentracij v nekaterih vzorcih, odvzetih v obdobju nanašanja, povezanih z dežjem, kaže na potrebo po boljših postopkih in časih nanašanja tudi v zvezi z uporabo meteoroloških in podnebnih storitve, ki omogočajo izogibanje uporabe v bližini potencialnega odtoka.

Kar zadeva aktivne sestavine, odkrite pri višjih koncentracijah in tudi pogostejše (Metalaxyl in Dimethomorph), je skladno z odkritjem ARPE Furlanija Julijska krajina (ARPA FVG 2021) pri občasnem spremljanju okolja potoka Versa. Te spojine se dejansko nahajajo v kritičnih letnih povprečnih koncentracij tudi v tem vodotoku, kar pripomore k ugotavljanju slabe ekološke kakovosti.

Določene vrednosti polkovin so skladne z vrednostmi, ugotovljenimi v površinskih vodah za Fe in Mn, medtem ko so za Cu ugotovljene vrednosti koncentracij značilne za območja, ki so v veliki meri namenjena vinogradništvu (Rabiet et al., 2015). Analiza prisotnosti Cu v ribah (balkanska mrena, *Barbus balcanicus*) na območju, ki je blizu območja te analize (pritok Rio Barbucina potoka Versa; Pastorino et al., 2021) je pokazala, da je ta element stresni dejavnik in kako živa bitja zagotavljajo

biokemični odziv na takšen stres. Prisotnost bakra v raztopini v vodi predstavlja težave, ki jih je treba obravnavati za ohranjanje kakovosti ekosistema, kar dokazujejo tudi analize, izvedene na območjih, ki mejijo na območje te analize.

Nedavne analize (Pastorino, 2021) so že izpostavile stresne pojave na vodni favni na tem območju. Zato je poleg raziskovanja prisotnosti (zlasti polkovin) in procesov onesnaženja površinskih voda (in podzemne vode, glede na prisotnost dimetomorfa) s pesticidi, ki se uporabljajo v vinogradništvu, potrebna tudi možnost izvajanja ukrepov, ki so sposobni predvsem zmanjšati uporabo teh snovi in nato, ko so enkrat uporabljeni, zmanjšati njihov transport v hidrografska omrežja in na splošno v vodni ekosistem.

V tej smeri rezultati modeliranja prinašajo koristne informacije pri opredelitvi/posodabljanju načrtov in/ali protokolov za upravljanje obdelovalnih površin. Na primer, sistematična uporaba VFS, tudi pri majhnih dimenzijah, se je izkazala za resnično učinkovito pri zmanjševanju količin pesticidov, ki lahko površinsko tečejo iz tal v hidrografska mreža. V skladu z rezultati spremljanja in potrebo po napredovanju v smeri trajnostnega kmetijstva, ki spoštuje kakovost rečnih ekosistemov, bi lahko bila uvedba aktivnosti modeliranja kot proces okoljskega načrtovanja veljavno podporno orodje za razvoj učinkovitih zelenih strategij.

5. Zahvale

Zahvaljujemo se Konzorciju melioracije Julijske krajine in sodelavcem službe za upravljanje z vodnimi viri dežele Furlanije Julijske krajine za podporo pri hidrometričnemu vzorčenju in realizaciji lestvice pretokov. Zahvala inž. Anni Malagò iz Evropske komisije - Skupnega raziskovalnega centra (JRC) za tehnično-operativno podporo, ki je bila zagotovljena v začetnih fazah razvoja modela SWAT, in donosnih razprav o pravilni implementaciji vegetativnih filtrirnih trakov.

6. Bibliografija

Arnold J.G., Kiniry J.R., Srinivasan R., Williams J.R., Haney E.B., Neitsch S.L. (2012). Input/Output Documentation. Texas Water Resources Institute, TR-439.

ARPA FVG (2021). Stato Ambientale dei corpi idrici 2014-2019. Schede fiumi. http://www.arpa.fvg.it/cms/tema/acqua/acque-superficiali-interne/Stato_Ambientale_Fiumi/Classificazione-2014-2019.html.

Besnard E, Chenu C, Robert M (2001) Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in champagne vineyard soils. *Environ Pollut* 112:329-337. doi:10. 1016/S0269-7491(00)00151-2.

Cotton, J., Leroux, F., Broudin, S., Poirel, M., Corman, B., Junot, C., Ducruix, C. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of more than 500 pesticides and drugs in water based on on-line and liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (2016) *Water Research*, 104, pp. 20-27. www.elsevier.com/locate/watres doi: 10.1016/j.watres.2016.07.075.

Del Favero, R., Poldini, L., Bortoli, P.L., 1998. La vegetazione forestale e la selvicoltura nella regione Friuli-Venezia Giulia. Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direzione Regionale delle Foreste servizio della selvicoltura. [https://www.regione.fvg.it/rafvfg/export/sites/default/RAFVG/economia-imprese/agricoltura-foreste/foreste/allegati/Del_Favero_-
 _La vegetazione forestale e la selvicoltura in FVG.pdf](https://www.regione.fvg.it/rafvfg/export/sites/default/RAFVG/economia-imprese/agricoltura-foreste/foreste/allegati/Del_Favero_-_La_vegetazione_forestale_e_la_selvicoltura_in_FVG.pdf).

Dile Y., Srinivasan R., George C. (2020). QGIS 3 Interface for SWAT (QSWAT3). Version 1.0, June 2020.

ERSA (2020). Disciplinare di produzione integrata - Norme tecniche per la difesa fitosanitaria e il controllo delle infestanti (difesa integrata volontaria). Versione n. 2 del maggio 2020, Decreto Direttoriale n. 248/2020.

Filho, A.M., dos Santos, F.N., Pereira, P.A.D.P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples (Open Access) (2010) *Microchemical Journal*, 96 (1), pp. 139-145. doi: 10.1016/j.microc.2010.02.018.

Herrero-Hernández, E., Rodríguez-Cruz, M.S., Pose-Juan, E., (...), Andrades, M.S., Sánchez-Martín, M.J. (2017). Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain) *Science of the Total Environment* 609, pp. 161-171.

IRDAT (2021). <https://irdat.regione.fvg.it/download/pluginsQGis/plugins.xml>.

Ispira - Istituto per l'Ambiente e la Sostenibilità (2000). MOLAND-FVG Consumo ed uso del territorio del Friuli - Venezia Giulia - Relazione finale. Convenzione pos. N. 24/P.T. del dicembre 2000, CCR N. 17250 2000 12 TIED ISP IT.

ISPRA (2020). Rapporto nazionale pesticidi nelle acque - dati 2017- 2018. Rapporti 334/2020. ISPRA, Roma
https://www.isprambiente.gov.it/files2020/pubblicazioni/rapporti/rapporto_334_2020.pdf.

Malagò A., Bouraoui F., Vigiak O., Grizzetti B., Pastori M. (2017). Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT. Science of the Total Environment 603-604 (2017) 196-218, DOI: /10.1016/j.scitotenv.2017.05.242.

Malagó A., Bouraoui F., Pastori M., Gelati E. (2019). Modelling Nitrate Reduction Strategies from Diffuse Sources in the Po River Basin. Water (2019); 11(5):1030.
<https://doi.org/10.3390/w11051030>.

Michelutti G., Barbieri S., Bianco D., Zanolla S., Casagrande G. (2006). Suoli e Paesaggi del Friuli Venezia Giulia - Province di Gorizia e Trieste. ERSA - Agenzia regionale per lo Sviluppo Rurale, Servizio ricerca e sperimentazione - Ufficio del Suolo. ISBN 88-89402-08-3.

Neitsch S.L., Arnold J.G., Kiniry J.R., Williams J.R. (2009). Soil and Water Assessment Tool - Theoretical documentation - Version 2009. Texas Water Resources Institute Technical Report No. 406, Texas A&M university System, College Station, Texas 77843-2118.

Pastorino, P., Pizzul, E., Barceló, D., (...), Prearo, M., Elia, A.C. (2021). Ecology of oxidative stress in the Danube barbel (*Barbus balcanicus*) from a winegrowing district: Effects of water parameters, trace and rare earth elements on biochemical biomarkers. Science of the Total Environment 772,145034.

Potter, C., & Hiatt, S. (2009). Modeling river flows and sediment dynamics for the Laguna de Santa Rosa watershed in Northern California. Journal of soil and water conservation, 64(6), 383-393.

QGIS.org (2022). QGIS Geographic Information System. QGIS Association.
<http://www.qgis.org>.

Rabiet, M., Coquery, M., Carluer, N., Gahou, J., Gouy, V. (2015) Transfer of metal(loid)s in a small vineyard catchment: contribution of dissolved and particulate fractions in river for contrasted hydrological conditions. *Environmental Science and Pollution Research* 22(23), pp. 19224-19239.

Rousis, N.I., Bade, R., Bijlsma, L., Zuccato, E., Sancho, J.V., Hernandez, F., Castiglioni, S. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy (Open Access) (2017) *Environmental Research*, 156, pp. 31-38.
<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/6/2/2/8/2/1/index.htm> doi: 10.1016/j.envres.2017.03.013.

Studio Causero (2009) "Progetto definitivo ed esecutivo dei lavori di inalveazione torrente cristinizza, costruzione canali raccolta acque meteoriche, sistemazione torrente bisinta nei comuni di Capriva del Friuli, Cormons, Moraro, Mossa, San Lorenzo isontino", Relazione tecnica, Provincia di Gorizia.

Zambito Marsala, R., Capri, E., Russo, E., (...), Gallo, A., Suciù, N.A. (2020) First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture. *Science of the Total Environment* 736, 139730.